

И. Г. КИСЕЛЕВА и Б. Н. КАБАНОВ

## АДСОРБЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ДВУОКИСИ СВИНЦА

(Представлено академиком А. И. Фрумкиным 12 XII 1955)

В предыдущей работе<sup>(1)</sup> было показано, что при возрастании электродного потенциала скорость анодного выделения кислорода на двуокиси свинца в растворах кислот резко увеличивается вблизи потенциала нулевого заряда. В связи с этим, на основании теории скоростей электродных процессов А. Н. Фрумкина, было высказано предположение, что увеличение скорости процесса вызвано ростом адсорбции анионов серной кислоты на двуокиси свинца при увеличении положительных зарядов поверхности, причем анионы серной кислоты адсорбируются не только электростатическими, но и специфическими силами.

Для проверки этого предположения было необходимо экспериментально установить наличие адсорбции аниона серной кислоты на двуокиси свинца, а также выяснить зависимость величины адсорбции от потенциала электрода.

Так как для анализа растворов методы разработаны значительно лучше, чем для анализа твердой поверхности без ее разрушения, адсорбцию на двуокиси свинца мы измеряли по убыли адсорбирующегося вещества из раствора. Для этого применялся ранее<sup>(2)</sup> ряд методов: титрование, измерение эдс, измерение электропроводности, измерение при помощи радиоактивных индикаторов, колориметрический метод и др. В настоящей работе были использованы два метода — радиохимические измерения и титрование с цветным индикатором. Для того чтобы точность была достаточно велика, мы проводили измерения на электродах с большой поверхностью, помещенных в небольшие объемы электролита. Электроды были намазные, изготовленные по типу положительных аккумуляторных пластин. Решетка отливалась из чистого (без добавки сурьмы) свинца марки СО. Паста для намазки готовилась из чистых окислов свинца, состав которых соответствовал ГОСТ 1788-50 (сурик) и ГОСТ 5539-50 (глет). Формировка и циклирование (чередование анодной и катодной поляризации) электродов производились в электрохимически очищенной серной кислоте\* уд. веса 1,05 по следующему режиму: формировка током 5,32 ма/см<sup>2</sup> в течение 30—40 час. (до постоянного потенциала); разряд 12 ма/см<sup>2</sup> (70—150 мин., до спадания потенциала на 0,25 в), первый заряд 3,3 ма/см<sup>2</sup>, второй и третий заряды 4,3 ма/см<sup>2</sup>. Заряженные электроды отмывались от серной кислоты в дистиллированной воде при слабой анодной поляризации (во избежание саморазряда) до нейтральной реакции промывной воды по метилоранжу, а затем в течение 40—50 мин. высушивались при температуре 50—70°. Технологическая емкость таких электродов была 0,5—0,8 а-ч. Истинную величину всей адсорбирующей поверхности мы принимали равной  $1 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>\*\*.

\* Очистка серной кислоты производилась длительным электролизом со свинцовыми электродами.

\*\* Объем активной массы электродов был равен 3,4 см<sup>3</sup>. По данным Б. Н. Кабанова<sup>(3)</sup>, истинная поверхность активной массы положительного электрода равна  $3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Для радиохимических измерений в качестве индикатора применялся радиоактивный изотоп серы  $S^{35}$ , взятый в виде  $H_2SO_4$ . Опыты проводились в 0,005; 0,01; 0,05, 0,5 М растворах серной кислоты.

При вычислении величины адсорбции вносилась поправка на рост концентрации раствора за счет электролитического разложения воды. В опытах, где концентрация раствора определялась титрованием, учитывалось уменьшение объема раствора за счет отбора проб.

Убыль концентрации серной кислоты в растворе могла бы являться суммой двух эффектов: 1) адсорбции серной кислоты на поверхности двуокиси свинца и 2) переноса серной кислоты током. В случае гладкого электрода концентрации в прианодном пространстве и в объеме раствора, как известно, легко выравниваются за счет перемешивания. В случае пористого электрода перемешивание в порах может быть затруднено. Однако из пор намазной аккумуляторной пластины избыток кислоты может удаляться достаточно быстро. Это происходит главным образом за счет вытекания тяжелого раствора и лишь отчасти за счет диффузии\*. Чтобы облегчить вытекание раствора из пор пластины, адсорбционные опыты проводились при наклонном положении пластины. Кроме того, раствор энергично перемешивался воздухом.

По нашим опытным данным, убыль концентрации в растворе с повышением плотности тока стремится к пределу. Это показывает, что роль переноса кислоты током в этих условиях незначительна. Чтобы дополнительно проверить степень влияния переноса вещества током, мы вместо намазного электрода взяли так называемый «поверхностный», губчатый. Он получался нанесением слоя двуокиси свинца на поверхность свинцовой ленты посредством многократного циклирования в серной кислоте. Видимая поверхность электрода составляла  $100 \text{ см}^2$ , истинная была приблизительно в 100 раз больше (судя по силе анодного тока при постоянном одинаковом потенциале на исследуемом и на гладком электроде). Поры губчатого электрода весьма неглубоки по сравнению с намазным электродом, поэтому энергичным перемешиванием эффект переноса устранялся, несомненно, значительно лучше, чем в случае намазного электрода. В этом опыте в 0,05 М серной кислоте при потенциале 1,75 в адсорбция составляла  $3,75 \cdot 10^{-10} \text{ мол/см}^2$  истинной поверхности, а при потенциале 2,1 в — около  $2,7 \cdot 10^{-9} \text{ мол/см}^2$ , т.е. была того же порядка, что и для намазного электрода (см. ниже). Поэтому можно считать, что практически весь эффект изменения концентрации серной кислоты в растворе и в случае намазного электрода обусловлен адсорбцией.

На рис. 1 приведены кривые зависимости адсорбции серной кислоты от потенциала на пористом (намазном) электроде. Измерение адсорбции проводилось в течение 3—4 час. при потенциалах 1,75—2,0 в и 5—8 час. при потенциалах 1,6—1,7 в (до установления постоянной концентрации раствора). Из кривых видно, что вблизи потенциала 2,0 в адсорбция дос-

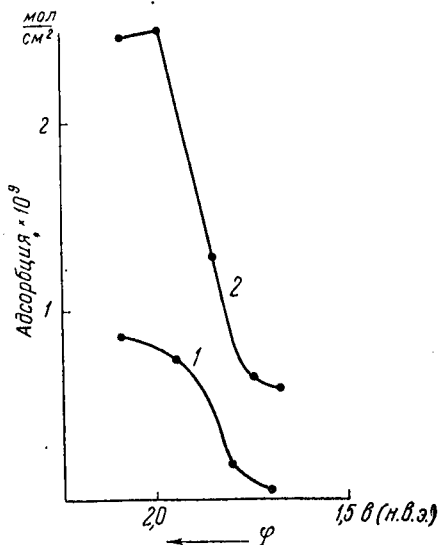


Рис. 1. Зависимость адсорбции кислоты от потенциала двуокиси свинца.  
1 — 0,01 М  $H_2SO_4$ ;  
2 — 0,05 М  $H_2SO_4$

\* Расчет показывает, что диффузия может лишь в незначительной степени уменьшать избыточную концентрацию в порах пластины.

тигает предельной величины. При возвращении к потенциалу 1,7—1,6 в кислота десорбируется и возвращается в раствор.

Величина адсорбции изменяется с концентрацией. Ниже приводится табл. 1, в которой показана величина адсорбции при потенциале 2,0 в в растворах разных концентраций. В таблице даются средние значения адсорбции, полученные из нескольких опытов.

Таблица 1

Конц. $H_2SO_4$ , мол/л	Адсорбция мол. см <sup>2</sup> · 10 <sup>9</sup>	Сила поляризующего тока а · 10 <sup>2</sup>
0,005—0,01	0,9	1,5
0,05	2,8	1,6
0,5	3,4	1—1,5

Из данных табл. 1 видно, что увеличение адсорбции при переходе от 0,005 М раствора к 0,05 М значительно больше, чем при переходе от 0,05 к 0,5 М. Это подтверждает адсорбционный характер поглощения кислоты двуокисью свинца.

Таким образом, было установлено, что, как и предполагалось на основании поляризационных и емкостных измерений (1), на двуокиси свинца

происходит адсорбция анионов серной кислоты. Как видно из рис. 1, адсорбция начинается при слабо отрицательных зарядах поверхности\*, резко возрастает с изменением знака заряда на положительный и практически перестает изменяться, начиная с потенциала на 0,15 в более положительного точки нулевого заряда. Количественно адсорбция анионов в 0,005 М растворе по порядку величины соответствует емкости двойного слоя, измеренной переменным током и экстраполированной к малым частотам (адсорбция измерялась в длительных опытах), т. е. адсорбция обусловлена электростатическими силами. При увеличении концентрации адсорбция серной кислоты возрастает больше, чем емкость, что может быть объяснено увеличением доли специфической адсорбции с возрастанием концентрации.

Кроме указанных измерений мы провели измерения адсорбции сульфата кобальта на двуокиси свинца при стационарном потенциале и исследовали влияние этой соли на адсорбцию серной кислоты при анодной поляризации. Эти опыты были проведены в связи с тем, что сульфат кобальта уменьшает перенапряжение кислорода на двуокиси свинца (4). Адсорбция сульфата кобальта определялась по изменению активности раствора  $CoSO_4$ , меченного радиоактивным азотом  $Co^{60}$ , взятым в виде  $CoSO_4$ . По полученным данным, адсорбция сульфата кобальта из раствора, содержащего 3,5 мол/л  $H_2SO_4$  и 0,0322 мол/л  $CoSO_4$ , составляет около  $2,5 \cdot 10^{-10}$  мол/см<sup>2</sup>. Зависимость адсорбции кобальта от потенциала электрода не была определена. Соединение трехвалентного кобальта в разбавленных растворах кислоты частично осаждалось на аноде, образуя зеленый налет. Поэтому уменьшение концентрации кобальта в растворе может происходить как за счет адсорбции его на электроде, так и за счет образования осадка. Это обстоятельство затрудняет точное определение величины адсорбции кобальта при анодной поляризации.

При исследовании влияния сульфата кобальта на адсорбцию серной кислоты было обнаружено, что во всех испытанных растворах после добавления сульфата кобальта происходит медленное (в течение 10—15 час.) увеличение концентрации серной кислоты. Это наблюдается как при анодной

Таблица 2

№№ опы- тов	Исходн. конц. $H_2SO_4$ мол/л	Время в час.	Конечн. конц. $H_2SO_4$ мол/л	Избыток $H_2SO_4$ в растворе	
				мол/л	мол/ см. · 10 <sup>9</sup>
1	0,011	20	0,0377	0,0267	8
2	0,0565	22	0,0739	0,0174	10

Примечание. В опыте № 1 величина электрода была в 2 раза больше, чем в опыте № 2.

\* Адсорбция серной кислоты на двуокиси свинца при стационарном потенциале была обнаружена ранее Н. А. Балашовой радиохимическим методом.

поляризации, так и при стационарном потенциале электрода из двуокиси свинца. Увеличение концентрации серной кислоты при поляризации электрода силой тока 0,1 а в присутствии 0,0322 мол/л  $\text{CoSO}_4$  показано в табл. 2.

Увеличение концентрации кислоты в присутствии сульфата кобальта можно объяснить десорбцией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , происходящей в результате вытеснения ее с поверхности электрода адсорбирующимся кобальтом. Накопление кислоты на поверхности электрода (в виде молекул или за счет образования поверхностного соединения), очевидно, происходит при его формировке и циклировании. Адсорбирована кислота прочно; она не снимается с электрода при отмывке и удаляется лишь в присутствии  $\text{CoSO}_4$ . Эту кислоту будем называть необратимо адсорбированной. Помимо этой, не удаляющейся при поляризации необратимо адсорбированной, на положительно заряженной поверхности двуокиси свинца, как было написано выше, может удерживаться кислота, количество которой зависит от величины потенциала электрода. Эта часть кислоты является обратимо адсорбированной. Адсорбция ионов из-за отталкивания между одноименными зарядами не достигает больших величин (см. рис. 1). Что же касается необратимо адсорбированной кислоты, то относительное количество ее велико, и она связана не менее чем с несколькими молекулярными слоями двуокиси свинца. Такая большая адсорбция при большой величине истинной поверхности положительного электрода может создавать кажущееся отклонение от стехиометрических отношений при работе свинцового аккумулятора и должна быть учтена в опытах концентрационной проверки теории двойной сульфатации<sup>(5)</sup>. Существованием необратимой адсорбции можно объяснить тот давно известный факт, что даже в тщательно заряженной, хорошо отмытой водой положительной активной массе свинцового аккумулятора при химическом анализе всегда обнаруживается некоторое количество (0,2—0,3%) серной кислоты. Эту кислоту считают связанной с двухвалентным свинцом, почему-то не способным окисляться при заряде. Расчет показывает, что это количество серной кислоты приблизительно равно максимальному количеству ее, вытесненному из двуокиси свинца при адсорбции на ней кобальта в наших опытах. Рост емкости, обнаруживаемый при измерениях емкости двойного слоя методом переменного тока<sup>(1)</sup>, также может быть связан с необратимой адсорбцией серной кислоты. Адсорбция, повидимому, сопровождается расклиниванием имеющихся микротрещин, что приводит к увеличению истинной поверхности.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, 99, 805 (1954).  
<sup>2</sup> М. А. Проскурнин, ЖФХ, 1, 91 (1932); Н. А. Балашова, ДАН, 103, 639 (1955);  
В. И. Веселовский, ЖФХ, 13, 1543 (1939); Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940); L. R. Scharfstein, C. V. King, J. Phys. Chem., 58, 180 (1954).  
<sup>3</sup> Б. Н. Кабанов, Диссертация, МЭИ АН СССР, 1942.  
<sup>4</sup> Е. В. Криволапова, Диссертация, М., 1948; Е. В. Криволапова, Б. Н. Кабанов, Тр. совещ. по электрохим., 1953.  
<sup>5</sup> C. Liagre, C. R., 193, 236 (1931); G. Vinal, D. Craig, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 449 (1935); W. H. Beck, W. F. K. Winne-Jones, Trans. Farad. Soc., 50, 374 (1954).