

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

В. Н. Модестова

Катодное восстановление растворенного кислорода является одной из основных реакций при коррозионном разрушении металлов. Реакция эта обстоятельно изучалась рядом авторов: Г. В. Акимовым [1], И. Д. Томашевым [2], В. С. Багоцким [3] А. И. Красильниковым [4] и другими. Влияние же анионов на кинетику данного процесса исследовано совершенно недостаточно; между тем, как это будет показано ниже, анионы оказывают иногда существенное влияние на ход данной реакции.

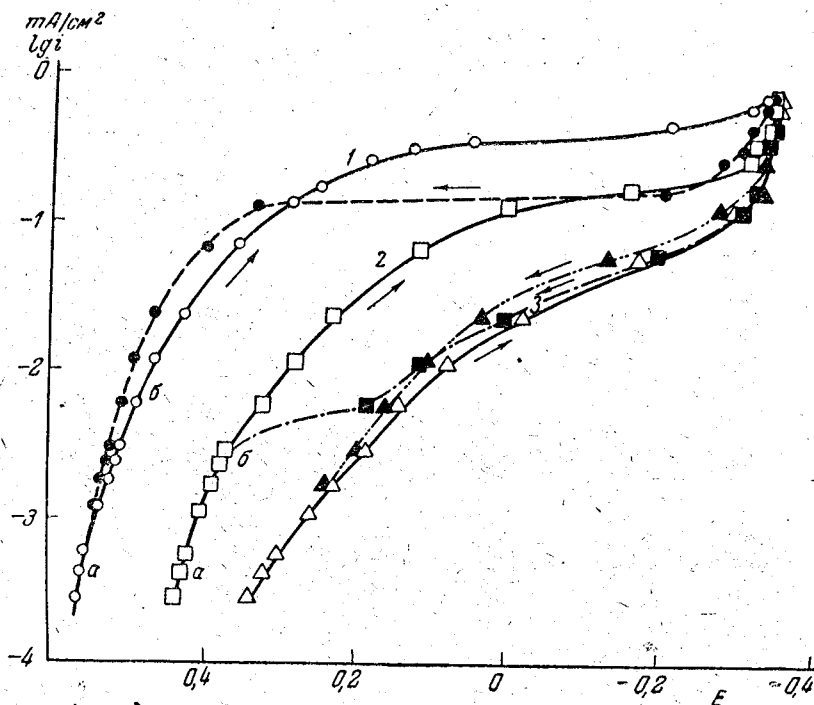


Рис. 1. Влияние хлорида и бромида на катодное восстановление кислорода в 0,5 *N* серной кислоте. 1 — раствор 0,5 *N* H_2SO_4 ; 2 — раствор 0,5 *N* H_2SO_4 + 0,2 *N* $NaCl$; 3 — раствор 0,5 *N* H_2SO_4 + 0,2 *N* $NaBr$

В настоящей работе исследовалось влияние поверхностно активных анионов, а именно: хлор- и бром-ионов на процесс катодного восстановления кислорода на платиновом электроде.

Опыты проводились с растворами, насыщенными очищенным воздухом при весьма интенсивном перемешивании. В качестве основной среды для исследования были взяты 0,5 *N* серная кислота и 0,5 *N* едкий натр, в качестве электрода — гладкая платиновая пластинка с поверхностью 2,1 cm^2 . Объем анодного пространства составлял 180 cm^3 .

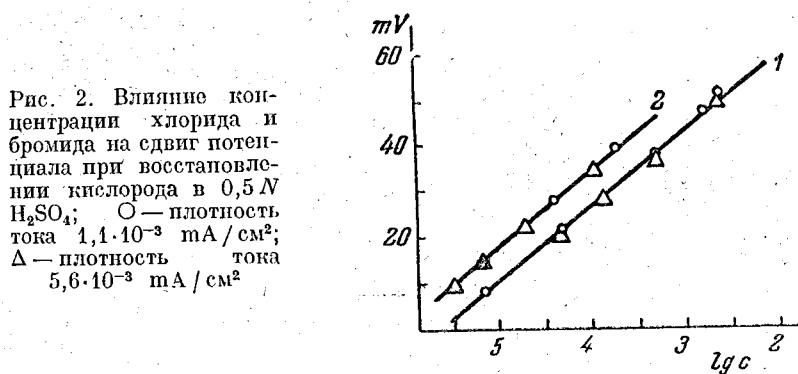
Процесс катодного восстановления кислорода в 0,5 *N* серной кислоте, как это следует из рис. 1, значительно тормозится в присутствии хлорида и еще сильнее в присутствии более поверхностно-активного бромида*.

На участке *ab*, где потенциал электрода линейно изменяется с логарифмом плотности тока, поляризационная кривая в присутствии 0,2 *N* хлористого натрия смещена практически параллельно кривой, полученной без добавления исследуемых анионов (см. кривые 1, 2, рис. 1). В присутствии же 0,2 *N* бромистого натрия начальный участок кривой смещен с некоторым наклоном. Это обстоятельство связано с тем, что уже с самого начала данной поляризационной кривой наблюдается изменение потенциала во времени. Последнее, как и наличие гистерезиса на кривых 1, 2, обусловлено, вероятно, восстановлением кислородсодержащего слоя и связанным с этим повышением перенапряжения реакции.

Чтобы исследовать влияние анионов в небольших концентрациях, анионы вводились в раствор при пропускании через раствор постоянного по величине тока в условиях весьма интенсивного перемешивания. Сдвиг потенциала, причиняемый исследуемыми анионами, определялся экстраполированием значений потенциала к моменту введения соответствующего раствора соли (объем раствора соли не превышал 2 см³).

Отметим, что выяснение влияния анионов в небольших концентрациях на основании обычных поляризационных кривых представляет известные трудности. Так, расхождение между поляризационными кривыми, например, на начальном их участке, достигает в параллельных опытах 30 мВ.

Сдвиг же потенциала, причиняемый исследуемыми анионами, добавленными в небольших концентрациях, близок к этой величине, и это явно препятствует установлению количественной зависимости между сдвигом потенциала и концентрацией анионов. С другой стороны, в присутствии исследуемых анионов благодаря более отрицательным значениям потенциала процесс восстановления кислородсодержащего слоя на электроде протекает более интенсивно, что, в свою очередь, также препятствует установлению непосредственного влияния адсорбции анионов на потенциал.



Как видно из рис. 2, при плотностях тока, соответствующих прямолинейному участку *ab* на поляризационной кривой 1 (рис. 1), изменение потенциала, обусловленное введением галоидных ионов, в довольно широком диапазоне концентраций линейно возрастает с логарифмом концентрации соответствующей соли и не зависит от плотности тока. Бромид в соответствии с большей адсорбируемостью вызывает и больший сдвиг потенциала. Отметим, что иодид вызывает еще больший эффект, чем бромид, но в данных условиях окисляется очень интенсивно, почему эти результаты и не приводятся.

Поскольку предельный ток на поляризационных кривых в присутствии исследуемых анионов получается ниже, чем этого следовало бы ожидать, учитывая изменение в растворимости кислорода, то можно полагать, что данные анионы повышают не только перенапряжение процесса, но и концентрационную поляризацию. В то же время адсорбируемость анионов по мере перехода потенциала к более отрицательным его значениям снижается. Этот эффект, не заметный в области малых плотностей тока и весьма положительных значений потенциала, становится заметным при переходе к более отрицательным потенциалам.

Так, если при плотности тока 0,17 мА/см² через различные промежутки времени от момента включения тока, а именно по достижении потенциалов 0,31, 0,20, 0,11 В, ввести в раствор хлористый натрий в концентрации 0,00958 *N*, то сдвиг потенциала составляет соответственно 103, 88 и 60 мВ.

* Поляризационные кривые строились с трехминутной выдержкой тока на каждой точке кривой. Результаты приведены по отношению к 1 *N* каломельному электроду.