ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов и В. В. Малошук

Несмотря на значительное число работ по изучению перенапряжения кислорода в растворах серной кислоты, вопрос о влиянии природы раствора на скорость электродного процесса до настоящего времени еще недостаточно изучен. Это может быть объяснено тем, что в большинстве работ, посвященных изучению данного вопроса, перенапряжение кислорода исследовалось в разбавленных растворах. Отдельные же работы по изучению концентрированных растворов не охватывали всего интервала концентраций и, следовательно, не могли вскрыть существования какой-либо общей закономерности.

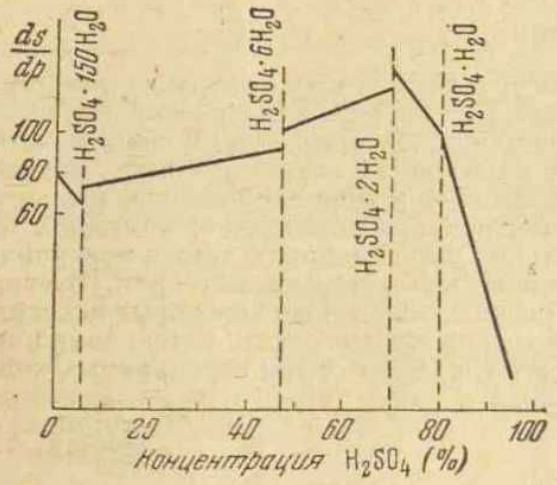

Рис. 1. Диаграмма—зависимость между p и dS/dp для системы H_2O—H_2SO_4 (по Д. И. Менделееву), где p — концентрация, S — удельный вес

Между тем уже из работ Н. А. Изгарышева [1] и Н. Е. Хомутова [2] следует ожидать наличия глубокой связи между природой электролита и электрода и кинетикой электродного процесса.

Нами, исходя из гидратной теории Д. И. Менделеева, была предпринята попытка установить наличие связи между строением водных растворов серной кислоты и характером электродных процессов.

Как известно, в 1887 г Д. И. Менделеевым [3] было установлено строение растворов серной кислоты методом определения изменения ее плотности в зависимости от концентрации и открыто существование ряда гидратов (диаграмма, рис. 1). Впоследствии существование гидратов было подтверждено Н. С. Курнаковым и его сотрудниками [4] на основании изучения диаграммы состояния системы H_2SO_4 — H_2O.

Из сопоставления диаграмм Д. И. Менделеева и Н. С. Курнакова, а также данных ряда последующих работ, возможно ожидать наличия следующих гидратов в растворах серной кислоты: $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$ (0,736 N); $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (13,4N); $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (17,36 N); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (24,61N); $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (30,69 N).

Самое наличие этих гидратов приводит к мысли о необходимости учета энергии дегидратации в акте разряда ионов. Для проверки этого предположения нами была построена диаграмма, характеризующая изменение величины $\frac{dE}{d\lg i}$, идентичной коэффициенту b уравнения Тафеля, в зависимости от концентрации серной кислоты. При этом значения коэффициента b для платинового анода брались для процесса электролитического выделения кислорода (до момента образования надсерной кислоты).

При построении диаграммы нами, наряду с собственными данными [6] (ввиду сравнительно меньшего числа измерений величины b в растворах концентрации до 15 N), были использованы данные о значении b, приведенные в диссертации М. Я. Ривлина [5]. Использование их было тем более желательно, что они были получены с применением тщательно разработанной методики.

При рассмотрении диаграммы рис. 2 можно отметить следующее:

1. Изменение коэффициента b с концентрацией выражается прямыми прерывистыми линиями, напоминающими аналогичные прямые диаграммы Д. И. Менделеева.

2. Точки разрыва этих прямых в основном соответствуют характерным состояниям раствора по Д. И. Менделееву (наблюдается некоторое несовпадение пределов существования гидрата $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$).

3. На диаграмме рис. 2 обнаруживается существование гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, отсутствующего на диаграмме рис. 1, однако его существование подтверждается диаграммой состояния Н. С. Курнакова.

4. Прямые, построенной нами диаграммы совпадают с соответствующими прямыми диаграммы Д. И. Менделеева и по знаку тангенса угла наклона, причем изменение его, вероятно, свидетельствует о качественном изменении акта разряда. Обе диаграммы имеют максимум при концентрации серной кислоты, отвечающей гидрату $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

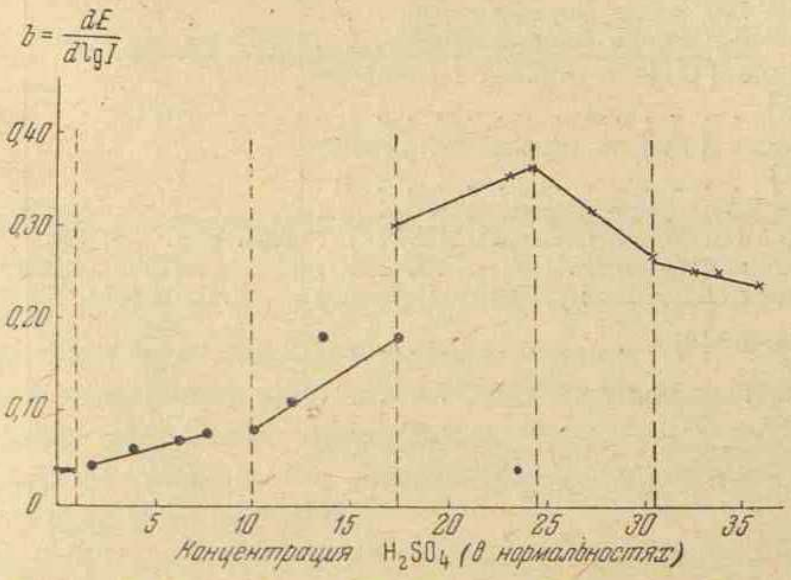

Рис. 2. Диаграмма — изменение коэффициентов b в зависимости от концентрации H_2SO_4; •—по данным И. Я. Ривлина; × — по данным Н. А. Изгарышева и Е. А. Ефимова

Таким образом, сопоставление диаграмм рис. 1 и 2 выявляет связь между перенапряжением кислорода и строением электролита, а также решает вопрос об определяющей стадии разряда при выделении кислорода на платиновом аноде из растворов H_2SO_4. Такой стадией, по нашему мнению, является стадия дегидратации аниона.

Следует отметить, что данное сообщение носит предварительный характер и устанавливает лишь качественную зависимость электродного процесса от природы раствора, ибо использованных данных недостаточно для полного и всестороннего освещения расматриваемого вопроса.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева,
Москва

Поступила
14.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и С. С. Беркман, Вестн. Ломоносовского физ.-хим. об-ва в Москве, 2, 22, 1921.
2. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 24, 1201, 1950.
3. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, Госхимтехиздат, 1934, т. 3, стр. 205.
4. Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ. Изд-во АН СССР 1940. М.—Л. стр.—179.
5. И. Я. Ривлин, Диссертация. Перенапряжение при выделении кислорода на платине в растворах серной кислоты, Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1951.
6. Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, Журн. физ. химии, 27, 130, 1953.