

О ПОЯВЛЕНИИ МАКСИМУМА НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ АНОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Р. И. Каганович и М. А. Герович

В ряде работ, посвященных изучению механизма окислительных реакций, протекающих на твердых электродах, $I - \varphi$ -кривые, снятые по методу наложения возрастающего потенциала или анодной полярографии, характеризуются наличием максимума или минимума [1].

Поляризационные кривые, полученные при исследовании механизма процесса электролитического выделения кислорода из концентрированных растворов кислот [2] путем измерения потенциала электрода при разных значениях силы тока (обычным путем), обнаруживают аномальный ход, характеризующийся наличием участка резкого роста перенапряжения в узком интервале плотностей тока, который вызван увеличением степени окисления анода за счет адсорбции анионов кислоты. Участие аниона в последующем выделении кислорода было подтверждено методом меченых атомов [3].

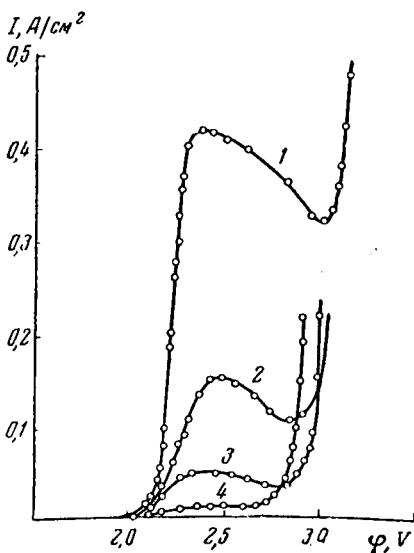


Рис. 1. Поляризационные кривые платинового анода в растворах хлорной кислоты: 1—1 N; 2—2,6 N; 3—5,2 N; 4—7,8 N

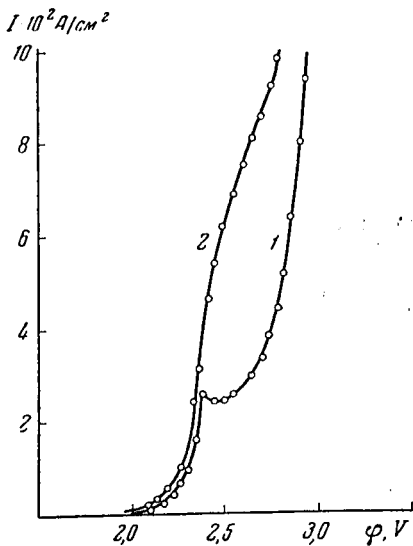


Рис. 2. Поляризационные кривые платинового анода в 15 N серной кислоте при различной скорости изменения потенциала: 1—10 мВ/мин.; 2—8 мВ/сек.

При обсуждении результатов этих работ Б. Н. Кабанов обратил внимание на то обстоятельство, что при применении полярографического метода для изучения процесса выделения кислорода можно ожидать появления максимума на $I - \varphi$ кривых, подобно тому, как это имеет место в случае других электроокислительных реакций [1].

Ниже излагаются результаты, полученные при применении полярографического метода снятия кривых на платиновом аноде в растворах хлорной и серной кислот различной концентрации. Этот метод, в отличие от обычного метода снятия поляризационных кривых, заключается в том, что на электроды подается линейно возрастающее во времени напряжение через низкоомный потенциометр с тем, чтобы ток, идущий через него, помимо превышал величину тока, протекающего через ячейку, имеющую большое сопротивление.

В наших опытах платиновый анод в виде проволоочки площадью 10^{-2} см^2 полири-

зовался относительно большого платинового катода через барабан автоматического полярографа со скоростью 8 мВ/сек. Сила тока, проходящего через ячейку, измерялась по миллиамперметру типа М-193. Определение потенциала анода относительно водородного электрода в том же растворе производилось при помощи катодного вольтметра.

Примененная для этих определений ячейка была U-образной формы с разделенными посредством стеклянного фильтра анодным и катодным пространствами. Носик электролитического мостика, впаянный в анодное колено, подходил вплотную к аноду.

Обработка анода перед началом снятия кривых заключалась в его активации путем попеременной катодной и анодной поляризации в 1 N серной кислоте. Применяемые кислоты и вода очищались двойной перегонкой. Все измерения проводились при 19–20° С.

Результаты, полученные в 1; 2,6; 5,2 и 7,8 N растворах хлорной кислоты, представленные в виде $I - \varphi$ -кривых на рис. 1.

Из рисунка видно, что в области потенциалов 2,2–3,0 В в растворах 1–5,2 N наблюдается спад тока, указывающий на замедление процесса выделения кислорода. После достижения некоторого минимального значения плотности тока, соответствующего данной концентрации кислоты, дальнейшее повышение потенциала вновь вызывает быстрый подъем кривой.

Влияние концентрации кислоты проявляется в двух направлениях: во-первых, с ростом концентрации кислоты уменьшается величина спада тока до полного его исчезновения в растворах кислоты выше 7,6 N и появления в этих же областях потенциалов площадки на кривой ток — потенциал; во-вторых, величина интервала потенциалов $\Delta\varphi$, в которой происходит спад тока или имеется замедление его роста, уменьшается с увеличением концентрации кислоты.

Почти количественный параллелизм обнаруживается также при сравнении величин $\Delta\varphi$ и $\Delta\eta$ по кривым, снятым двумя указанными выше методами и для раствора кислоты одинаковой концентрации. Подобный, хотя и менее ярко выраженный, характер $I - \varphi$ -кривых наблюдается в растворах H_2SO_4 при медленном их снятии. При большой скорости наложения напряжения получаются кривые с незначительным перегибом в той же области потенциалов (рис. 2).

При изменении потенциала от больших значений к малым (обратный ход кривых) наблюдается петля гистерезиса (рис. 3), которая тем резче выражена, чем меньше концентрация исследуемого электролита. В области потенциалов спада тока кривая обратного хода имеет площадку.

В соответствии с принятым объяснением кривых, полученных при изучении других процессов электроокисления [1], а также, исходя из сопоставления кривых, полученных нами различными методами, можно считать вероятным, что наблюдающийся спад тока обусловлен образованием поверхностных окислов с участием анионов кислоты, т. е. своеобразной пассивацией анода. Удивительным в этом случае является то обстоятельство, что образование поверхностных окислов тормозит процесс выделения кислорода. Это можно объяснить, исходя из имеющихся в литературе данных [4], указывающих на то, что наряду с происходящим по мере роста потенциала увеличением общего количества адсорбированного кислорода с течением времени происходит упрочнение связи кислорода с платиной. Очевидно, что форма кривой будет зависеть от скорости изменения потенциала и скорости тех изменений, которые происходят в окисной пленке по мере накопления в ней кислорода.

Весьма вероятно, что возникновение максимума на поляризационных кривых возможно в тех случаях, когда после достижения определенной степени заполнения поверхности кислородом наступает быстрое изменение состояния поверхностного окисла, приводящее к его упрочнению, быть может, путем двумерного фазового перехода.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при проведении и обсуждении настоящей работы.

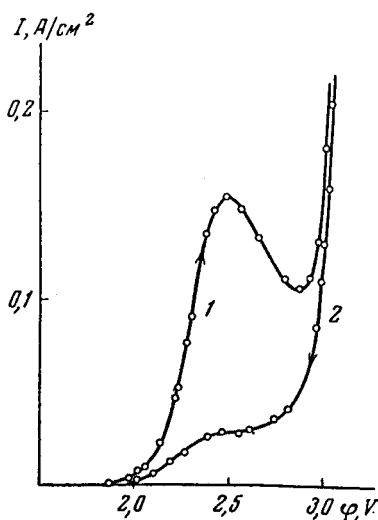


Рис. 3. Поляризационные кривые платинового анода в 2,6 N хлорной кислоте: 1 — прямой ход; 2 — обратный ход

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. phys. Chem., 54, 647, 1906; А. П. Фрумкин и Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315, 1955; Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко, Заводская лаборатория, 15, 1291, 1949; А. Э. Айказян и Ю. В. Плесков, Ж. физ. химии, 31, 205, 1957; M. Stakelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950; К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1163, 1953.
 2. Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН, 108, 107, 1956.
 3. М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. М. Вергелесов, Л. Н. Горохов, ДАН, 114, 120, 1957.
 4. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 18, 9, 1949; В. И. Нестеров и А. П. Фрумкин, Ж. физ. химии, 26, 1178, 1952; А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1482, 1952; Ц. И. Залкинд и Б. Н. Эршлер, Ж. физ. химии, 25, 565, 1951.
-