

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ОЗОНА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Е. И. Носова, А. А. Раков и В. И. Вессловский

Озон является энергичным окислителем, и ряд реакций озона связан с этим его свойством.

Ряд авторов [1, 2], изучая процесс электрохимического образования озона при электролизе кислородсодержащих кислот, пытались разобраться в механизме возникновения скачка потенциалов при взаимодействии озона с инертным электродом. Однако при рассмотрении этого вопроса не было уделено должного внимания процессу образования кислородных соединений, возникающих при взаимодействии электрода с озоном, которые имеют большое значение в установлении скачка потенциалов озонового электрода, а их свойства должны определять поведение озонового электрода в электрохимических процессах.

Цель данной работы заключается в том, чтобы на основе полученного экспериментального материала по катодному восстановлению озона на платиновом электроде более подробно разобраться в механизме электродной реакции, протекающей в области высоких анодных потенциалов, подобно тому, как это было сделано в работах [3], посвященных изучению анодного процесса в различных электрохимических системах.

Экспериментальная часть

Постановка опыта. Прибор, применяемый нами для снятия кривых (потенциал — сила тока), был описан в опубликованных ранее работах нашей лаборатории [4].

Во всех опытах скорость вращения платинового микроэлектрода была равна 3000 об./мин. Электрод был изготовлен в виде гладкой проволоки с видимой поверхностью $0,13 \text{ см}^2$.

Перед опытом электрод помещался на 5—10 мин. в горячую концентрированную HNO_3 , после чего промывался в бидистилляте. Потенциал электрода измерялся против нормального водородного электрода в том же растворе при помощи катодного вольтметра. Величина тока фиксировалась каждый раз при изменении потенциала на 20 мВ.

Озон требуемой концентрации получался в специальном электролизере при низких температурах. Озоново-кислородная смесь из электролизера поступала в реакционный сосуд или в калиброванную газовую бюретку, в которой могла разбавляться кислородом до нужной концентрации. Перед впуском в прибор газ сушился концентрированной серной кислотой и анализировался на содержание в нем озона.

Проведение опыта. Перед снятием $i - \varphi$ -кривых через исследуемый раствор объемом 14—15 мл пропускалась озоново-кислородная смесь известного состава в течение 30 мин. За это время потенциал электрода достигал постоянного значения 1,6 В, которое сохранялось без изменения несколько часов после прекращения барботажа газа через раствор.

Предварительными опытами было показано, что хорошо воспроизводимые результаты и наиболее отчетливая форма кривой получаются на соответствующим образом активированной поверхности электрода [4].

При снятии $i - \varphi$ -кривой на электрод накладывалось напряжение, равное 1,8—1,7 В, и начиналось изменение его в катодном направлении до потенциала 0,1 В, после чего снималась обратная кривая до потенциала 1,7—1,8 В. Одновременно через определенные интервалы потенциалов фиксировался ток. В дальнейшем для краткости изложения мы условимся называть полярограммы, снятые при изменении потенциала электрода от положительных значений к отрицательным, кривыми прямого хода, а снятые в обратном направлении — кривыми обратного хода.

Результаты измерений. Стационарный потенциал платинового электрода в растворах, содержащих озон. Была исследована зависимость величины стационарного потенциала (без тока поляризации) от температуры и концентрации озона.

В табл. 1 приведены значения стационарного потенциала в зависимости от температуры при постоянной концентрации озона в $10N$ H_2SO_4 , равной $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 1

$t, ^\circ C$	-70	-50	-30	0	+25
$\varphi_{\text{стац}}, V$	1,68	1,66	1,62	1,61	1,60

В табл. 2 дана зависимость величины стационарного потенциала платинового электрода от концентрации озона в электролите при $25^\circ C$.

Таблица 2

O_3 , моль/л	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
$\varphi_{\text{стац}}, V$	1,57	1,60	1,62	1,64

Значения потенциалов, приведенных в табл. 1 и 2, получены через 30 мин. после начала насыщения электролита газом.

В табл. 3 приведены значения потенциала платинового электрода в зависимости от концентрации озона в газовой фазе при $25^\circ C$.

Из табл. 3 видно, что при концентрации озона в газе 0,07% электрод принимает значение потенциала, равное 1,53 V. Наши данные хорошо согласуются с данными, описанными в литературе [1, 2].

Из материала, изложенного в этом разделе, следует, что появление уже следов озона в растворе достаточно, чтобы платиновый электрод принял высокий анодный потенциал (1,5 V). Это явление может быть использовано для качественного определения озона в газе и растворе.

Реакция катодного восстановления озона в $10N$ H_2SO_4 при $25^\circ C$. Изучение электро-

химических свойств озона и кинетики катодного восстановления его на платиновом электроде проводилось полярографическим методом в зависимости от концентрации озона в электролите.

На рис. 1 приведена полярограмма, снятая в $10N$ H_2SO_4 , насыщенной воздухом, при $25^\circ C$. Волна с $\varphi_{1/2} = 0,68 V$ соответствует процессу катодного восстановления кислорода до перекиси водорода [5]. На том же рисунке приведены полярографические кривые прямого и обратного хода, полученные при $25^\circ C$ на вращающемся платиновом микроэлектроде в растворе $10N$ H_2SO_4 , насыщенной 20%-ным озоном. Как видно из рисунка, на кривой прямого хода имеются две волны, разделенные четкой площадкой предельного тока. Волна с $\varphi_{1/2} = 0,68 V$ соответствует процессу восстановления кислорода до перекиси водорода. Волна с $\varphi_{1/2} = 1,30 V$ харак-

Таблица 3

Концентрация O_3 , газ. %	$\varphi_{\text{стац}}, V$
0,02	1,28
0,07	1,52
0,14	1,50
0,33	1,55
0,60	1,57
0,67	1,60
0,86	1,60

теризует процесс катодного восстановления озона на платиновом электроде. Величина предельного тока этой волны прямо пропорциональна концентрации озона в растворе или в газовой фазе при постоянной скорости вращения электрода. На рис. 2 показана зависимость величины предельного тока волны восстановления озона от концентрации его в электролите. Наличие линейной зависимости между концентрацией озона в растворе и величиной диффузионного тока может служить основой для количественного анализа озона в растворе или газе методом полярографии.

В табл. 4 приведены значения предельных токов озоновой и кислородной волн, полученных в 10 N H_2SO_4 при 25° С и разных концентрациях озона в растворе.

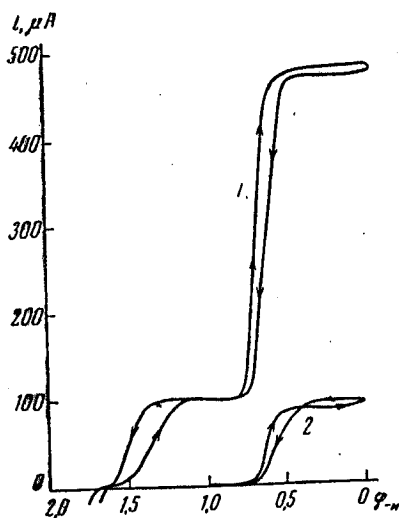


Рис. 1

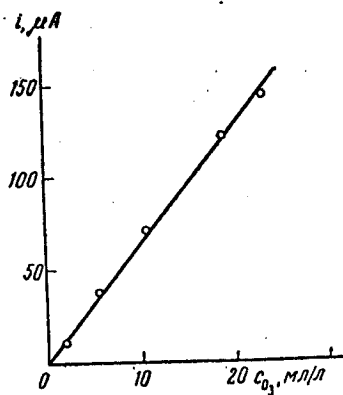


Рис. 2

Рис. 1. Катодные полярограммы, полученные в 10 N H_2SO_4 ; 1 — катодные полярограммы, снятые в растворе, насыщенном озоном, при прямом и обратном ходе; 2 — катодные полярограммы, полученные в растворе, насыщенном кислородом, при прямом и обратном ходе

Рис. 2. Кривая зависимости величины диффузионного тока от концентрации озона в электролите

Было установлено, что в течение 2 час. в условиях опыта практически не происходит разложения озона. В табл. 5 даны величины предельных токов, полученных при полярографии одного и того же раствора в течение 2 час.

Таблица 4

Концентрация O_3 в растворе, мл/л	2,6	4,4	12,2	16,6	18,8	26,6	0,4
$i_{d_{\text{O}_3}}, \mu\text{A}$	19	32	80	106	120	170	5.0
$i_{d_{\text{O}_2}}, \mu\text{A}$	241	288	360	360	510	560	—

Таблица 5

Время после насыщения O_3 раствора, минуты	10	60	120
$i_{d_{\text{O}_3}}, \mu\text{A}$	154	160	162

Как видно из рис. 1, обратный ход полярографической кривой также имеет две волны, но с другими значениями потенциалов полуволн ($\varphi_{1/2} = 0,65$ В и $\varphi'_{1/2} = 1,55$ В).

Различие в значениях потенциалов полуволн восстановления озона при прямом и обратном ходе полярограмм, т. е. наличие петли гистерезиса между ними, по-видимому, обусловлено необратимостью процесса.

Влияние температуры на катодное восстановление озона. Восстановление озона на платиновом электроде проводилось при -70 , -50 , -30 , 0 и $+25^\circ\text{C}$. На полярограммах, снятых в $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$, насыщенной озonom, при -30°C в области потенциалов восстановления озона наблюдаются две волны (рис. 3) ($\varphi'_{1/2} = 1,55$ В и $\varphi''_{1/2} = 1,23$ В). Разделение озоновой волны на два участка особенно хорошо наблюдается при -70°C (рис. 4) ($\varphi'_{1/2} = 1,53$ В и $\varphi''_{1/2} = 1,18$ В).

При низких температурах строгой линейной зависимости между величиной диффузионного тока озоновой волны и концентрацией озона в растворе не на-

блюдалось. Следует отметить, что потенциал полуволны восстановления кислорода при низких температурах сдвигается в сторону отрицательных значений.

Было замечено, что чем ниже температура электролита, тем больше петля гистерезиса между кислородными волнами при прямом и обратном ходе полярографических кривых.

Влияние концентрации водородных ионов и анионного состава электролита на электрохи-

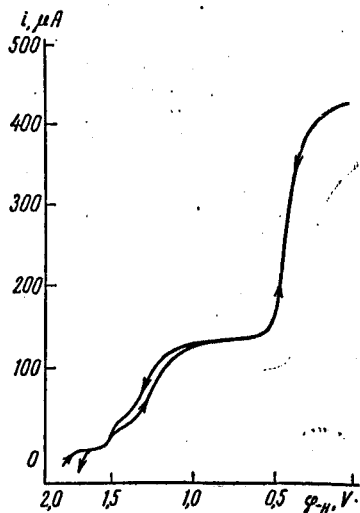


Рис. 3. Катодная полярограмма, полученная в $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$, насыщенной озonom при -30°C (прямой и обратный ход)

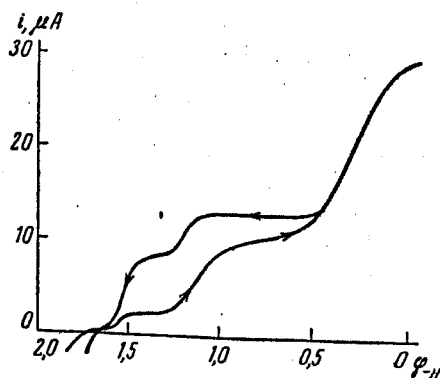


Рис. 4. Катодная полярограмма, полученная в $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$, насыщенной озonom при -70°C (прямой и обратный ход)

мическое восстановление озона. Полярограммы электрохимического восстановления озона на платиновом электроде были сняты в растворах $0,1$; $1,0$; $10\text{ N H}_2\text{SO}_4$; $0,1$ и $5,6\text{ N HClO}_4$.

Величина предельного тока и $\varphi_{1/2}$ волны восстановления озона, полученная при 25°C в растворах серной и хлорной кислот, зависит от концентрации водородных ионов и не зависит от природы аниона кислоты.

В табл. 6 приведены потенциалы полуволн восстановления озона для прямого и обратного хода кривых, снятых в растворах серной и хлорной кислот при 25° С.

Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что с уменьшением концентрации кислоты петля гистерезиса между озоновой волной при прямом и обратном ходе полярограммы уменьшается, соответственно сдвигается потенциал полуволны в отрицательную сторону. Из этого следует, что процесс восстановления озона в слабokислых растворах идет с большим перенапряжением, и в этом случае устанавливается линейная зависимость величины предельного тока от концентрации озона растворенного в 1,0 и 0,1 N H₂SO₄, и парциального давления озона в газе. Этот факт подтверждает применимость закона Генри к случаю растворения озона в серной кислоте разной концентрации в пределах содержания его в газовой фазе от 0,5 до 25% и выше, что было показано ранее в работах других исследователей [6]. Величина предельного тока волны восстановления озона существенно зависит от концентрации кислоты, увеличиваясь при разбавлении последней. Возможной причиной этого явления может быть увеличение коэффициента диффузии с изменением вязкости раствора при его разбавлении. Полярограммы, полученные в хлорной кислоте, ничем не отличаются от полярограмм, снятых в серной кислоте, если опыты проводятся при 25° С. При снижении температуры электролита (HClO₄) до -50° С наблюдается некое отличие, заключающееся в том, что разделение волны восстановления озона на две части на кривой прямого хода выражено слабо.

Обсуждение результатов

Исходя из значений свободной энергии озона и воды [5] для электрохимического процесса $O_2 + H_2O = O_3 + 2H + 2e$, получаем, что потенциал данной реакции будет равен 2,07 В.

Несоответствие величины потенциала измеренного озонового электрода с величиной, рассчитанной из термодинамических данных, вызвано необратимостью реакций, протекающих на электроде, и, по-видимому, главной причиной, вызывающей отклонение от равновесного потенциала озонового электрода, является возникновение сопряженных реакций, сдвигающих потенциал озонового электрода в сторону более отрицательных значений. Реально существующей сопряженной в данных условиях реакции при этих значениях потенциалов может являться процесс выделения кислорода. Поэтому реализация обратимого равновесного потенциала озонового электрода может быть осуществлена в том случае, если будет найден электродный материал, обладающий значительно большим кислородным перенапряжением, чем золото и платина.

Известно, что окислительное число озона может быть различным в зависимости от того, сколько атомов кислорода отдается окисляемому веществу. В одних случаях возможны реакции с присоединением всей молекулы озона к окисляемому веществу с образованием озонидов, в других окисляющиеся вещества присоединяют только один атом кислорода от озона, а оставшиеся два атома образуют молекулу кислорода. Более сложные реакции являются, вероятно, результатом комбинации этих двух.

И в первом и во втором случае происходит присоединение электрона к молекуле озона или атому кислорода, поэтому величина сродства к электрону этих веществ при прочих равных условиях может служить энергетической характеристикой данных реакций.

Для озона энергия сродства к электрону равна 67 ккал, а для кислорода 22 ккал [7].

Однако образование и устойчивость озонидов определяются интервалом температур от -70 до -30° С. Повышение температуры приводит к доста-

точно быстрому их разрушению с выделением кислорода и радикалов гидроксила, которые и обуславливают окислительные свойства иона O_3 . При температуре выше нуля окислительные свойства озона обуславливаются в основном атомарным кислородом, образующимся при разложении озона.

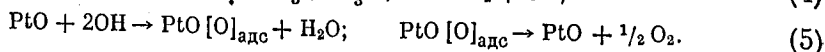
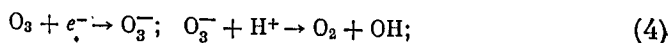
На основании вышеизложенного мы приходим к выводу, что на поверхности платины, контактирующей с озоном, в присутствии электролита в зависимости от температуры среды возможны как реакция $O_3 = O_2 + O$, так и $O_3 + e = O^-$. Соотношение между этими реакциями будет, в первую очередь, определяться температурным фактором. Наши экспериментальные данные позволяют заключить, что первая реакция будет определяющей электродный процесс при температуре выше нуля. В этих условиях процесс восстановления протекает в одну стадию. При $-30^\circ C$ и ниже имеет место вторая реакция; при этом процесс восстановления озона идет в две стадии.

Можно предполагать, что на поверхности платины в кислой среде, насыщенной озоном, протекают следующие реакции:

При температуре выше нуля

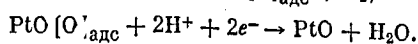
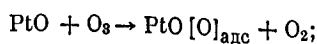


При температуре ниже $-30^\circ C$



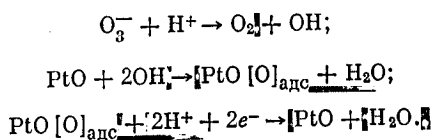
Катодная поляризация платинового электрода, погруженного в кислоту, насыщенную озоново-кислородной смесью, приводит к восстановлению озона до молекулярного кислорода, кинетическая кривая этого процесса имеет две полярографические волны с $\varphi_{1/2} = 1,36 V$ и $\varphi_{1/2} = 0,68 V$. Волна с $\varphi_{1/2} = 1,36 V$ характеризует процесс восстановления озона, так как предельный ток ее прямо пропорционален концентрации озона. Анализ данных, полученных при катодном восстановлении озона, позволяет утверждать, что в нашем случае единственным продуктом исследуемой реакции является кислород. Подтверждением этого может служить наблюдаемая зависимость величины предельного тока волны восстановления кислорода от концентрации растворенного озона. Кислород, образующийся при восстановлении озона, создает повышенную концентрацию в приэлектродном слое по сравнению с концентрацией кислорода в объеме раствора, поэтому при потенциалах восстановления кислорода предельный ток ($i_{до}$), будет определяться не только концентрацией его в электролите, но и кислородом, образованным при восстановлении озона.

Каталитический распад озона в условиях опыта, как это было показано выше, крайне незначителен. Таким образом, если учесть, что озон окисляет поверхность платинового электрода до высших кислородных соединений и что при этом одновременно образуется молекулярный кислород, то механизм катодного восстановления его на электроде при температурах выше нуля градусов можно себе представить в виде следующей схемы:



Об участии кислородных соединений платины в этом электрохимическом процессе указывает определенная зависимость величины диффузионного тока от состояния поверхности электрода (влияние предварительной активации электрода). Следует указать, что исследуемый процесс

не является чисто электронным, о чем свидетельствует величина наклона полярографической волны, которая соответствует 450 mV. Восстановление озона на платиновом электроде следует представлять в виде сложного химического и электрохимического процесса, идущего необратимо с большим перенапряжением. С понижением температуры раствора до -70°C механизм и кинетика электрохимического процесса меняются; появление двух волн в области потенциалов восстановления озона указывает на существование двух стадий процесса. Понижение температуры приводит к торможению реакции $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$ и благоприятствует адсорбционному взаимодействию платины с озоном с последующей стадией его ионизации до O_3^- по реакции $\text{O}_3 + e^- \rightarrow \text{O}_3^-$. Этой реакции, по-видимому, соответствует полярографическая волна с $\varphi_{1/2} = 1,5\text{ V}$. Дальнейший процесс приводит к тому, что ион озонида (O_3) окисляет [7] платину до образования поверхностного высшего кислородного соединения по следующей схеме:



Процессу восстановления высшего кислородного соединения платины соответствует, очевидно, вторая волна с $\varphi_{1/2} = +1,18\text{ V}$. Как видно из приведенных данных, перенапряжение восстановления озона с понижением температуры увеличивается. Это обусловлено стабилизацией кислородных соединений платины, что подтверждается данными, полученными из измерений спада потенциала после размыкания тока поляризации, и измерений при помощи переменного тока. Анализ полученных экспериментальных данных приводит к заключению, что процесс катодного восстановления озона и механизм возникновения скачка потенциала озонового электрода неизбежно должны проходить через стадию хемосорбционного взаимодействия озона и продуктов его распада с поверхностью электрода с образованием поверхностных кислородных соединений металла, специфические свойства которых будут определять кинетику и механизм электрохимического процесса.

Выводы

1. Исследованы электрохимические свойства озона, растворенного в серной кислоте, методом полярографии на вращающемся платиновом электроде при 25, 0, -30 , -50 и -70°C .
2. Катодное восстановление растворенного озона дает полярографическую волну с $\varphi_{1/2} = 1,30\text{ V}$ и $\varphi_{1/2} = 1,56\text{ V}$ (при прямом и обратном ходе полярографической кривой) и предельным током, пропорциональным концентрации озона в растворе.
3. Показана возможность применения метода катодной полярографии с вращающимся платиновым электродом для количественного определения озона в растворе и в газовой фазе.
4. Установлено, что при -50 и -70°C восстановление озона идет в две стадии, и дано истолкование этому явлению.
5. Предложен возможный механизм катодного восстановления озона, заключающийся в том, что в качестве реакции, определяющей скорость процесса, принимается реакция образования и восстановления поверхностных кислородных соединений платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gräfenberg, Z. anorgan. Chem., 36, 355, 1903; E. Briner, T. Hafeli, Helv. chim. acta, 20, 1510, 1937; E. Briner, Helv. chim. acta, 24, 109, 1328, 1941; E. Briner A. Valda, Helv. chim. acta, 25, 98, 1942; E. Briner, Helv. chim. acta, 26, 1829, 1943; 31, 172, 1948; Bull. Soc. chim. France, 1, 4, 1948.
2. J. Inglis., J. Chem. Soc., 83, 1010, 1903.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953; Л. М. Елина, Т. И. Борисова, И. И. Залкинд, Ж. физ. химии, 28, 785, 1954; Н. А. Томашов и А. З. Валиулина, Ж. физ. химии, 46, 417, 1952; К. Н. Розенталь и В. И. Веселовский, Докл. АН СССР, 111, 637, 1956.
4. А. А. Раков и К. И. Розенталь, Заводск. лаборатория, 4, 495, 1953; К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1158, 1953; Е. И. Яковлева и К. И. Розенталь и др., Ж. физ. химии, 30, 937, 1956.
5. В. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы, 1954.
6. Л. И. Каптанов и О. Н. Олещук, Ж. общ. химии, 7, 839, 1937.
7. И. А. Казарновский, Докл. АН СССР, 59, 67, 1948; И. А. Казарновский, Б. П. Никольский и др., Докл. АН СССР, 64, 69, 1949; Б. П. Никольский, Л. И. Казарновская и др., Докл. АН СССР, 67, 713, 1950.

A STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF OZONE ON THE PLATINUM ELECTRODE BY THE METHOD OF CATHODIC POLAROGRAPHY

K. I. Nosova, A. A. Rakov and V. I. Veselovskii (Moscow)

Summary

The electrochemical properties of ozone dissolved in sulfuric acid have been studied polarographically on the rotating platinum electrode at 25, 0, —30, —50 and —70° C.

The cathodic reduction of dissolved ozone gives a polarographic wave with $\varphi_{1/2} = 1.30$ and $\varphi_{1/2} = 1.56$ V. (for direct and reverse passage along the polarographic curve) and with a limiting current proportional to the concentration of ozone in the solution.

It has been shown that the method of cathodic polarography with the rotating platinum electrode may be used for the quantitative determination of ozone in solution and in the gaseous phase.

It has been established that the reduction of ozone at —50 and —70° C takes place in two stages and an interpretation has been given for this phenomenon.

A possible mechanism for the cathodic reduction of ozone has been proposed in which the rate determining stage of the reaction is assumed to be the formation and reduction of surface oxygen compounds of platinum.