

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН, Р. И. КАГАНОВИЧ, Е. В. ЯКОВЛЕВА
и В. В. СОБОЛЬ

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ НА КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Влияние природы катионов на анодные реакции наблюдалось в случае ряда электрохимических процессов, протекающих при высоких анодных потенциалах.

Н. А. Изгарышев с сотр. ⁽¹⁾ изучали зависимость выхода персульфатов и перхлоратов от природы катионов. В этих работах влияние катионов объяснялось их дегидратирующим действием на анионы, которое зависело от радиуса и энергии гидратации катионов. К. Л. Ильин ⁽²⁾ объяснял влияние катионов на результаты электролиза хлоридов в нейтральных средах (без диафрагмы) различной растворимостью продуктов электролиза. На адсорбционную природу влияния катионов на кислородное перенапряжение впервые указали Т. Эрдей-Груз и И. Шафарик ⁽³⁾. Они предполагали, что катионы, притягиваясь адсорбированными анионами SO_4^{2-} , влияют на процесс разряда молекул воды, деформируя их на поверхности электрода. Цу Юн-цао и Ми Тиен-ин ⁽⁴⁾ обратили внимание на связь между кинетикой процесса образования персульфата и скоростью выделения кислорода и указали область потенциалов, в которой наблюдается наиболее сильное влияние катионов на кислородное перенапряжение.

Действие катионов, подобное наблюдаемому при выделении кислорода на платине, обнаружено М. Я. Фиошиным, Ю. Б. Васильевым и Е. Г. Гагинкиной ⁽⁵⁾ в случае электролиза растворов ацетатов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния некоторых катионов на кислородное перенапряжение в растворах серной и хлорной кислот. Особый интерес представляет исследование реакции выделения кислорода из растворов хлорной кислоты, которая в довольно широком интервале потенциалов не осложняется побочными процессами.

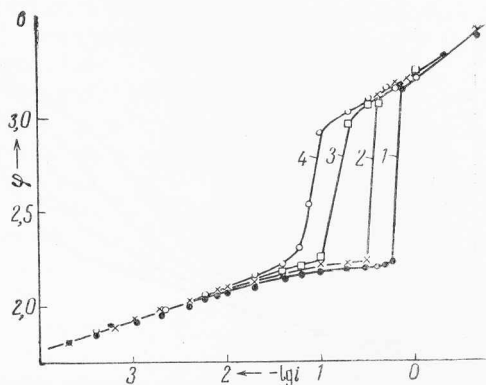
Поляризационные кривые снимались в ячейке с разделенными при помощи стеклянного фильтра анодным и катодным пространствами. Анодом служила платиновая проволочка диаметром 95 μ и площадью 10^{-2} см². В качестве катода применялась также платиновая проволока в виде спирали. Потенциалы измерялись по отношению к водородному электроду в том же растворе. Водородный электрод соединялся с анодом электролитическим ключом, заканчивающимся капилляром, втянутым в анодное пространство. Кроме обычных поляризационных кривых, снимались $i - \varphi$ кривые по методике, описанной в работе ⁽⁶⁾, а также кривые спада потенциала после размыкания тока.

До снятия кривых анод обрабатывался разбавленной азотной и концентрированной серной кислотами, промывался водой и затем анодно поляризовался в течение 30 мин. током $6 \cdot 10^{-6}$ а в 1 N H_2SO_4 . При снятии поляризационных кривых каждая точка выдерживалась по 2 мин. для достижения постоянства потенциала. Применяемые кислоты и вода были предварительно очищены двойной перегонкой, соли — перекристаллизацией.

В растворах хлорной кислоты исследовалось влияние добавок перхлоратов Cs^+ , K^+ и Ba^{2+} . На рис. 1 представлены поляризационные кривые,

снятые в 1,34 N HClO₄ с добавками Cs⁺ и K⁺ в различных концентрациях. Из кривых рис. 1 следует, что действие этих ионов проявляется преимущественно в области скачкообразного возрастания потенциала; лишь очень слабый эффект наблюдается и при более высоких поляризациях. В присутствии катионов скачок потенциала смещается в сторону меньших плотностей тока, причем активность цезия почти на порядок превышает активность

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в растворах: 1 — 1,34 N HClO₄; 2 — 1,34 N HClO₄ + 8 · 10⁻³ N KClO₄ и 1,34 N HClO₄ + 10⁻³ N CsClO₄; 3 — 1,34 N HClO₄ + 2,5 · 10⁻³ N CsClO₄; 4 — 1,34 N HClO₄ + 10⁻² N KClO₄



калия. С увеличением концентрации катионов переход от нижней к верхней ветви поляризационной кривой происходит более постепенно; так, в растворе, содержащем K⁺ в концентрации 10⁻² N, делаются доступными измерению и промежуточные точки на участке подъема кривой.

На рис. 2 приведены *i* — φ кривые, снятые путем подачи на электроды линейно возрастающего во времени напряжения через низкоомный потенциометр со скоростью 8 мВ/сек в чистом растворе 1,34 N HClO₄ (1) и с добавкой Cs⁺ и K⁺ (2 и 3). Из кривых рис. 2 видно, что в области потенциалов 2,5—2,9 в исследуемых растворах наблюдается спад тока, указывающий на замедление процесса выделения кислорода. Действие катионов выражается в уменьшении силы тока при заданном потенциале; оно проявляется сильнее всего при потенциале максимума тока и практически полностью исчезает при значительном удалении от последнего. При снятии кривых от больших плотностей то-

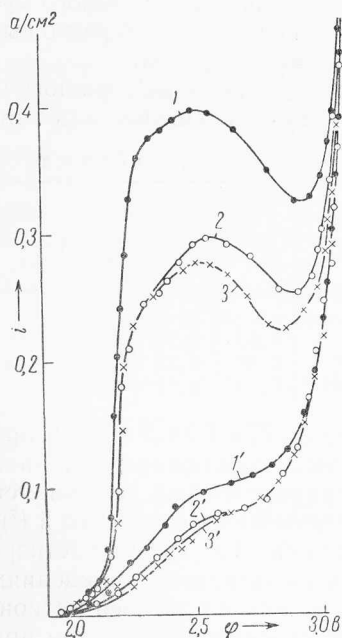


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые платинового электрода, снятые при непрерывном изменении наложенного потенциала в растворах: 1 — 1,34 N HClO₄; 2 — 1,34 N HClO₄ + 2,5 · 10⁻³ N CsClO₄; 3 — 1,34 N HClO₄ + 10⁻² N KClO₄. Кривые 1', 2' и 3' получены в тех же растворах при обратном ходе поляризации

ка к меньшим (кривые 1', 2', 3') наблюдается петля гистерезиса; в области потенциалов спада тока кривая «обратного хода» имеет площадку.

Поляризационные кривые, снятые в растворах 1,34 N HClO₄ с добавками различных концентраций перхлората бария, аналогичны кривым, полученным в присутствии ионов Cs⁺ и K⁺. Подобно этим катионам ион Ba²⁺ оказывает наибольшее влияние в области быстрого изменения потенциала. Однако, если сравнить концентрации катионов, вызывающие смещение на-

чала скачка потенциала, например, к $i = 10^{-1}$ а/см², то оказывается, что Cs⁺ вызывает это смещение в концентрации $2,5 \cdot 10^{-3} N$, K⁺ при $10^{-2} N$, а Ba²⁺ при $4 \cdot 10^{-1} N$, т. е. цезий почти в 200 раз активнее бария.

При повышении концентрации хлорной кислоты действие катионов на кислородное перенапряжение уменьшается. Так, в 3 N HClO₄ сдвиг анодного потенциала наблюдается при добавке Cs⁺ в концентрации $10^{-2} N$. Ион K⁺ при такой концентрации кислоты не оказывает влияния. В 5,8 N HClO₄ не обнаружено действия даже катионов Cs⁺.

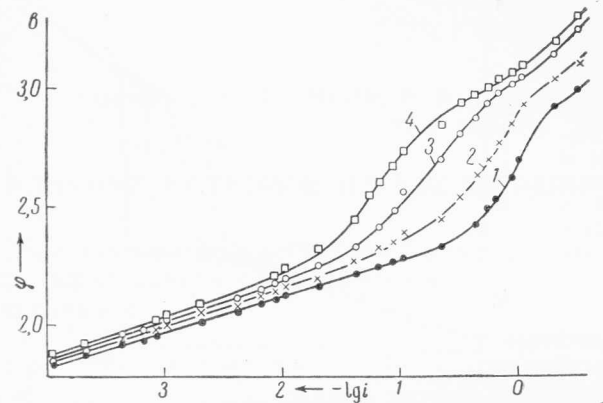


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в растворах: 1 — 5 N H₂SO₄; 2 — 5 N H₂SO₄ + $10^{-2} N$ Cs₂SO₄; 3 — 5 N H₂SO₄ + $10^{-1} N$ Cs₂SO₄; 4 — 5 N H₂SO₄ + 1 N Cs₂SO₄

В растворе серной кислоты снимались поляризационные кривые с добавками сульфатов Cs⁺, K⁺, Na⁺ и Li⁺ в концентрации от 1 до $10^{-2} N$. На рис. 3 представлены поляризационные кривые, снятые в 5 N серной кислоте в присутствии сульфата цезия. Для сравнения приведена поляризационная кривая для чистой 5 N H₂SO₄.

Из рис. 3 видно, что общая картина явления в случае серной кислоты

та же, что и в случае HClO₄. Однако зависимость величины катионного эффекта от плотности тока гораздо менее резко выражена, как менее резко выражены и сами изменения наклона поляризационной кривой.

Кривые, полученные в присутствии сульфатов K⁺, Na⁺ и Li⁺, аналогичны кривым, представленным на рис. 3. В порядке уменьшения влияния на потенциал анода исследованные катионы можно расположить в ряд: Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺. Для примера в табл. 1 приведены значения изменения потенциала анода при плотности тока $2 \cdot 10^{-1}$ а/см² при введении исследуемых катионов в раствор 5 N H₂SO₄ в различной концентрации.

Методом измерения кривых спада потенциала после размыкания тока (7) было найдено, что емкость платинового электрода C в 1,34 N HClO₄ при переходе от потенциалов, соответствующих нижней ветви поляризационной кривой, к потенциалам, лежащим на верхней границе скачка, изменяется от 80—100 до 20 мкф. Методика опытов и расчет изложены подробнее в (7). Измерения, проведенные нами в присутствии катионов Cs⁺ и K⁺ в растворе 1,34 N HClO₄, показали, что изменения емкости параллельны изменениям поляризационных кривых: как видно из рис. 4, чем более активен катион, т. е. чем сильнее катион влияет на кислородное перенапряжение, тем при меньших значениях емкости наблюдается спад на кривых $C - \lg i$.

На основании совокупности полученных данных можно предложить следующее объяснение действия катионов, исходя из представлений о природе скачка потенциала, изложенных в (7). Появление на поверхности адсорбированных атомов кислорода и хемосорбированных анионов, образующих диполи, обращенные своими отрицательными концами к раствору, создает возможность локальной адсорбции катионов, несмотря на высокий положительный потенциал электрода. В растворах кислоты находящиеся на поверх-

Таблица 1

Конц. катиона в N	Δφ, в			
	Cs+	K+	Na+	Li+
1	0,53	0,39	0,18	0,06
0,1	0,37	0,22	0,09	0,04
0,01	0,13	0,11	0,05	—

ности платины отрицательные группы притягивают ионы водорода; можно сказать, что они приобретают кислый характер. При введении в раствор катионов цезия, калия или бария последние частично или полностью замещают ионы водорода. Степень замещения, очевидно, возрастает с ростом адсорбируемости и концентрации катионов и уменьшается с ростом активности ионов водорода кислоты. Судя по тому, что действие цезия проявляется в присутствии столь значительного избытка ионов водорода, различие в их адсорбируемостях в данном случае, по-видимому, больше, чем в случае адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртути. Замещение иона водорода на специфически адсорбирующиеся катионы должно увеличивать энергию адсорбции анионных групп, подобно тому как присутствие цезия усиливает адсорбцию йода на поверхности ртути. Увеличение энергии адсорбции приводит, по-видимому, к упрочнению поверхностного хемосорбированного слоя и к уменьшению скорости его распада с выделением кислорода. В результате заполнение поверхности завершается при меньших плотностях тока; в то же время отталкивание между адсорбированными катионами приводит к тому, что заполнение происходит в присутствии катионов щелочных металлов несколько более постепенно, чем в чистых растворах кислот. Влияние изменения энергии связи должно сильнее всего проявляться при условиях, когда заполнение приближается к своему завершению. Поэтому влияние катиона сказывается в первую очередь на плотности тока, при которой происходит скачок потенциала, к тому же максимальное заполнение поверхности анионными группами создает наиболее благоприятные условия для адсорбции катионов. Дальнейший рост потенциала на верхней ветви поляризационной кривой должен уменьшать адсорбцию катионов. Последняя должна быть также несколько слабее выражена на нижней ветви кривой до наступления скачка потенциала в связи с меньшей концентрацией анионных групп на поверхности электрода.

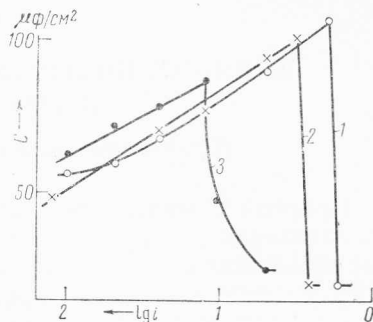


Рис. 4. Кривые изменения емкости с плотностью тока для растворов: 1 — 1,34 N $HClO_4$; 2 — 1,34 N $HClO_4 + 10^{-2}$ N $KClO_4$; 3 — 1,34 N $HClO_4 + 2,5 \cdot 10^{-3}$ N $CsClO_4$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IX 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Isgarischew, S. Berkman, Zs. Elektrochem., 28, 40 (1922); Н. А. Изгарышев, М. Г. Хачатурян, ДАН, 59, 1125 (1948); Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, ЖФХ, 5, 881 (1950); Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 15. ² К. Л. Ильин, Тр. Новочеркасск. политехн. инст., 34, 33 (1956). ³ Т. Эрдей-Груз, И. Шафарик, Тр. IV совещ. по электрохим., М., 1959, стр. 263. ⁴ Цу Юн-цао, Ми Тиен-ин, ДАН, 125, 1069 (1959). ⁵ М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, Е. Г. Гагинкина, ДАН, 135, 909 (1960). ⁶ Р. И. Каганович, М. А. Герович, ЖФХ, 32, 956 (1958). ⁷ А. Н. Фрумкин, В. В. Соболев, ДАН, 141, № 4 (1961).