

шение измеренных емкостей соответствует отношению действительных поверхностей.

Определение емкости двойного слоя для железных образцов полированных, шлифованных и отбитых песком дало 90, 570 и 1285 $\mu F/cm^2$, т. е. действительные поверхности имеют соотношение 1:6:14. Это соотношение примерно отвечает и тому изменению потенциалов, которое ранее наблюдалось при исследовании образцов. Для полированных и шлифованных никелевых образцов значения такие же. Определение емкости никель-сернистого покрытия дало коэффициент развития поверхности чрезвычайно высокий, около 2000. Эта величина требует проверки, так как склонность никеля к пассивированию и остатки серы в покрытии могли оказать влияние при измерении емкости.

Выводы

Проведенное исследование показало, что возможно заметное снижение катодного потенциала выделения водорода, осуществление которого не сопряжено с большими трудностями.

Изучение 15 образцов простых углеродистых и легированных сталей не привело к положительным результатам, несмотря на довольно большое разнообразие в составах.

Более интересные перспективы сулит правильная механическая подготовка поверхности. Как пример последней можно указать пескоструйную обработку.

Заслуживающими большого внимания следует признать комбинированные гальванические покрытия, состоящие из одного химически стойкого и другого нестойкого компонентов. Примерами таких покрытий, для щелочных растворов, являются электролитические никелевые сплавы с S, Se, As, Sb и Zn. При эксплуатации катодов с такими покрытиями удаление нестойкого компонента вызывает образование микропористой поверхности, вследствие чего понижается действительная плотность тока и снижается потенциал катода.

Практическая ценность работы будет зависеть от того, как долго будут при эксплуатации сохраняться свойства, сообщенные катоду той или иной обработкой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. В. Стендер. Электролитическое производство хлора и щелочей, 116 (1935). — [2] A. Hickling, *Fr. Farad. Soc.*, 33, 1540 (1937); A. Hickling & Salt, *Fr. Farad. Soc.*, 36, 1226 (1940). — [3] Erbacher, *Zt. physik. Ch.*, 163, 215 (1933). — [4] П. Флейдерер. Электролиз воды (1937). — [5] G. Mellins *Handbuch r. Wasserstoff* (1927). — [6] Кабанов, *Acta Phys. Chim.*, 4, 617 (1939); ЖФХ, 6, 81 (1939).

Поступило в Редакцию
1 октября 1947 г.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНО-УГОЛЬНОМ ЭЛЕМЕНТЕ ВОЗДУШНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

З. А. Иофа, Н. Б. Моисеева, С. Я. Мирлина и Е. Е. Крымакова

Кафедра электрохимии Московского Государственного университета и Научно-исследовательский элементно-углеугольный институт

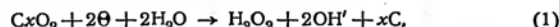
Известно, что при разряде ионов водорода в кислых и щелочных растворах в присутствии кислорода образуется перекись водорода. На этом основаны предложения технического получения перекиси водорода Берля [1] и Джейнса [2].

В работе Бурштейн и Фрумкина [3] показано, что адсорбция аниона на угле сопровождается образованием перекиси водорода за счет свежeadсорбированного кислорода. Прочно же связанный с углем кислород реагирует, в процессе адсорбции аниона, с образованием воды.

При катодной поляризации угля 50% по току поглощенного из газовой фазы кислорода идет на образование перекиси водорода, однако последняя накапливается только до определенной стационарной концентрации, так как в контакте с углем заметно разлагается.

Образование перекиси водорода в щелочных элементах воздушной деполяризации было обнаружено Спиридоновым и Долиным [4], однако влияние ее на работу элемента должным образом не было оценено. Этому вопросу уделялось слишком мало внимания. Ближайшее исследование показало нам, что перекись водорода, образующаяся в процессе деполяризации угольного электрода кислородом воздуха, существенно меняет работу всего элемента.

Процесс деполяризации угольного электрода кислородом воздуха в элементе с щелочным электролитом, не входя в механизм его протекания, может быть представлен следующим суммарным уравнением:



где CxO_2 — адсорбированный на угле кислород.

Часть образующейся перекиси водорода разлагается на кислород и воду:



Однако значительно большая часть ее потребляется в реакции с цинковыми электродами элемента.

В этой работе мы изучили поведение угольных электродов ВД, получаемых по способу холодной прессовки П. М. Спиридонова и Б. Н. Пушкарева.* В качестве электролита служил чистый раствор едкого кали от 35 до 40% концентрации. Цинковые электроды отливались из чистого цинка (Ц-0) или из сплава цинка со ртутью.

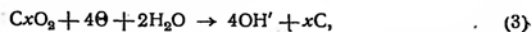
* Угольные электроды для данной работы изготовлялись в Научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта Д. И. Ильиным и П. Я. Костровым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Увеличение веса работающего элемента. Для выяснения количества поглощенного кислорода из воздуха были проведены опыты по определению прибыли веса всего работающего элемента путем периодического его взвешивания.

На рис. 1 показано увеличение веса работающего элемента, составленного из угольного электрода воздушной деполяризации и двух цинковых электродов в электролите из 35% (6.2 экв./кг) раствора едкого кали (300 мл), при $t = 12^\circ$ при разряде током -0.45 А.

Если бы поглощенный кислород потреблялся только на образование воды или для щелочных растворов, точнее на образование ионов гидроксила по уравнению:



то, исходя из величины проходящего тока, для наклона прямых рис. 1 следовало бы ожидать значение равное 0.133 г/час, а при образовании исключительно перекиси водорода, согласно уравнению (1), при условии, если бы вся перекись водорода, не разлагаясь, оставалась бы в электролите, наклон этих прямых должен был равняться 0.266 г/час. В действительности же наклон прямых увеличения веса элемента составляет величину, лежащую в пределах вышеуказанных значений. За 1-й и 2-й день опыта, результаты которого показаны кривыми рис. 1, увеличение веса составляет 0.195 г/час, за 3-й день — 0.170 г/час, а за 4-й, при применении электрода, не вырабатывающего перекиси водорода, увеличение веса элемента составляло 0.132 г/час.

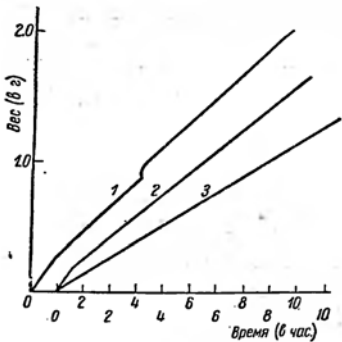


Рис. 1. Кривые увеличения веса работающего элемента со временем.

1 — 1-й и 2-й дни, 0.195 г/час; 2 — 3-й день, 0.17 г/час; 3 — 4-й день, 0.132 г/час.

перекиси водорода по уравнению (1), и отдельно о количестве кислорода, расходуемого на реакцию по уравнению (3), так как часть перекиси водорода разлагается, согласно уравнению (2), на поверхности или в объеме.

Для ответа на этот вопрос надо было бы поставить опыты по учету объема кислорода, поглощаемого работающим элементом. Такие опыты производились с угольными электродами, получаемыми Р. Х. Буриштейн по способу обжига прессованного угольного материала при высокой температуре в институте им. Карпова. Эти опыты показали, что около 75% проходящего тока сопровождается образованием перекиси водорода, однако почти вся она в этих опытах разлагалась в электролите у поверхности электрода.

Эти опыты дают, однако, возможность рассчитать избыточное количество кислорода, фиксируемое элементом и остающееся в нем, по сравнению с уравнением (3). Оно составляет из кислорода перекиси водорода, который накапливается до определенной стационарной концентрации, и кислорода, необходимого для реакции с цинковыми электродами, количество которого характеризуется большим наклоном прямых увеличения веса работающего элемента со временем, по сравнению с рассчитанным количеством,

согласно уравнению (3). Последняя реакция заключается в деполяризации перекисью водорода процесса растворения (коррозии) цинка по уравнениям:



Если сравнить опытную прямую прибыли веса (рис. 1) с теоретической, рассчитанной из предположения, что реакция деполяризации потенциала угольного электрода протекает по уравнению (3), то мы приходим к следующему выводу: за 1-й и 2-й день 46% проходящего тока сопровождается образованием перекиси водорода по уравнению (1), которая, не разлагаясь, вступает в реакцию с цинком по уравнениям (4) и (5). За 3-й день эта реакция составляет 27% от проходящего тока, а за 4-й — всего лишь около 1%.

Эти вычисленные значения коррозии, как это видно из табл. 1, хорошо совпадают с найденными из опыта.

ТАБЛИЦА 1

	Прошло А/час	Убыль веса цинковых электродов		Величина коррозии цинка по отношению к растворенному току (в %)	
		Теоретические данные	Опытные данные	Опытные данные	Рассчитано по наклону кривых
За 1 день	1.80	2.195	3.21	46	46
2 дня	2.70	3.30	4.81	45.6	46
3	3.2	3.90	4.96	27	27
4	4.95	6.04	6.18	2	1

В табл. 2 приведено сравнение результатов других опытов и расчета, сделанного также из предположения, что коррозия цинка эквивалентна количеству кислорода, образованному при разложении перекиси водорода и оставшемуся в элементе.

Таким образом, путем определения взвешиванием увеличения веса работающего элемента можно оценить стационарную концентрацию перекиси

ТАБЛИЦА 2

Температура	15°	0°	-20°
Прошло А/час	9.12	8.16	9.82
Прибыль веса элемента г	4.08	3.86	4.51
на 1 А/ч. [теоретически по уравнению (3) — 0.298]	0.447	0.473	0.459
Величина коррозии цинка вычисл. (в %)	50	59	54
Расход цинка на 1 А/час	1.85	1.93	1.86
Величина коррозии цинка (опытные данные) (в %)	52	58	52.5

водорода в электролите * и определить количество ее, фиксируемое элементом по уравнениям (4) и (5), и из этой прибыли веса вычислить процент коррозии цинковых электродов по отношению к цинку, растворенному прошедшим через элемент током. Такой метод очень удобен для испытания

* По начальным более крутым отрезкам кривых (см. рис. 1).

угольных электродов ВД в отношении их способности вырабатывать и фиксировать в элементе перекись водорода.

Коррозия цинковых электродов в присутствии перекиси водорода. В присутствии перекиси водорода, получающейся в угольных элементах ВД, расход цинковых электродов значительно больше, чем это определяется по закону Фарадея из пройденного тока. Избыточный расход цинка (коррозия) колеблется от 40 до 70% в зависимости от температуры, концентрации электролита, плотности и концентрации тока.

Представляет интерес отметить, что процент этой коррозии не зависит от состава цинковых электродов. Из данных табл. 3 видно, что коррозия электродов из чистого цинка также велика, как и электродов из сплавов со ртутью.

Такой результат нельзя считать неожиданным, так как известно, что перекись водорода является деполаризатором при растворении металлов в электролитах [4]. Эванс [9], Кинг и Браверман [6] и др. отмечают, что чистота

ТАБЛИЦА 3

Состав электродов	Чистый цинк (Ц—0)	+0,5% Hg	+2% Hg	+5% Hg
Расход А/ч	51,6	60,0	59,2	69,7
Величина коррозии (в %)	53	54	62	52

металла цинка в присутствии деполаризатора не оказывает влияния на скорость коррозии; последняя определяется лишь концентрацией и скоростью поступления деполаризатора (перекиси водорода) к поверхности металла.

Поставленный опыт коррозии чистого цинка и сплава со ртутью в чистом электролите из 40% КОН, а также с добавлением 2 мл 30% пергидрола на 100 мл электролита при $t = -5^\circ$ в течение двух суток показал следующий результат (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Электролит	Потеря веса (в г)	
	чистого цинка	цинка + 2% Hg
40% КОН	0,0025	0,0063
40% КОН + H ₂ O ₂	0,332	0,510

Кинетика разложения перекиси водорода и изменение ее стационарной концентрации в элементе. Для дальнейшей оценки роли перекиси водорода в элементе важно знать ее стационарную концентрацию в электролите. Эта последняя зависит от ряда факторов: скорости образования перекиси водорода и концентрации тока, скорости разложения ее на поверхности угольного электрода, в объеме электролита и на стенках сосуда и, наконец, от скорости реакции ее с цинковыми электродами.

Накопление перекиси водорода и примерное изменение ее стационарной концентрации в электролите элемента при $t = 15^\circ$ показано на рис. 2. Одновременно на этом рисунке показано накопление и изменение концентрации цинката в электролите. Как видно из рисунка, характер кривой, выражающей изменение концентрации перекиси водорода, совпадает с характером

кривой, отвечающей изменению концентрации цинката. Вначале концентрация перекиси водорода быстро возрастает. Затем, достигнув максимального значения за время протекания первичного периода работы элемента,* концентрация перекиси водорода начинает медленно снижаться. Более быстро она снижается при протекании вторичного периода. Как видно из рис. 2, по мере покрытия цинковых электродов за вторичный период коркой из гидроокиси цинка, концентрация цинката в электролите не прибывает, а падает; одновременно снижается и концентрация перекиси водорода. После спада этой корки концентрация цинката начинает возрастать; параллельно возрастает и концентрация перекиси водорода.

В связи с этим интересно отметить, что в отдельные периоды работы элемента можно наблюдать (по выделению очень мелких пузырьков кислорода) разложение перекиси водорода по уравнению (2) не только на поверхности угольного электрода, но и в объеме электролита. Вследствие наполнения газом объем электролита возрастает, и уровень его в сосуде заметно поднимается. Этот эффект газонаполнения особенно велик в конце первичного периода и в начальной стадии выпадения гидроокиси цинка, когда электролит пересыщен цинком и обладает наибольшей вязкостью.

Для количественной характеристики вопросов, связанных с накоплением и разложением перекиси водорода в элементе, проводились опыты по изучению кинетики разложения ее в растворе едкого кали различной концентрации и с добавлением цинката, осадка окиси цинка, а также в присутствии металлического цинка. Эти опыты проводились при комнатной температуре и при $t = 0^\circ$ в тщательно парафинированных ампулах при слабом их непрерывном покачивании с помощью привода от мотора. Они показали, что скорость разложения перекиси водорода в чистом 1,25 мол. растворе едкого кали при $t = 0^\circ$ очень мала: с увеличением температуры, а также с увеличением концентрации щелочи (6,2 экв. кг) она

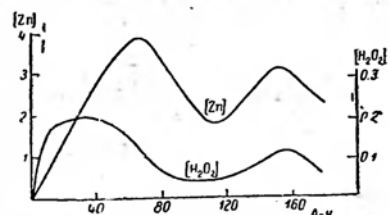
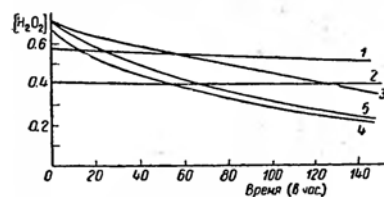
Рис. 2. Кривые изменения концентрации перекиси водорода, а также цинката в элементе при $t = 15^\circ$ в электролите из 35% КОН.

Рис. 3. Уменьшение концентрации перекиси водорода со временем.

1—6,2 экв. кг раствор КОН; 2—1,25 мол. раствор КОН;

3—6,2 экв. кг раствор КОН; 1,2 экв. кг цинката;

4—6,2 экв. кг КОН; 3,2 экв. кг цинката;

5—предыдущий раствор с добавлением избытка окиси цинка.

* Первичным периодом работы щелочного элемента ВД называют период, когда растворяющийся цинк остается в электролите в виде ионов цинка и цинката. Вторичным периодом называют последующий период, начинающийся после насыщения электролита цинком и характеризующийся тем, что образующиеся при прохождении тока через элемент ионы цинка соединяются с гидроксильными ионами щелочи и выпадают в осадок в виде гидроокиси или окиси цинка.

несколько возрастает. Это можно видеть из кривых 1 и 2 рис. 3, показывающих изменение концентрации перекиси водорода со временем.

При наличии цинката в электролите (кривые 3 и 4) скорость разложения H_2O_2 заметно выше. Она очень мало изменяется при добавлении в раствор осадка окиси цинка (кривая 5).

Совершенно иной характер имеют кривые изменения концентрации H_2O_2 со временем в присутствии металлического цинка. Скорость уменьшения

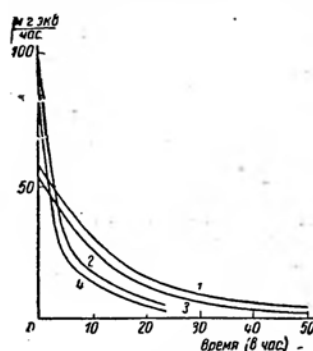


Рис. 4. Изменение концентрации перекиси водорода в зависимости от времени в присутствии металлического цинка при $t = 0^\circ$ (кривая 1) и при $t = 15^\circ$ (кривая 2).

Изменение скорости растворения цинковых пластинок в зависимости от времени при $t = 0^\circ$ (кривая 3) при $t = 15^\circ$ (кривая 4).

При комнатной температуре скорость коррозии цинка при прочих равных условиях примерно в два раза больше, чем при $t = 0^\circ$. За все время опыта около 90% содержащейся в растворе H_2O_2 потребляется на реакцию деполяризации при растворении цинка по уравнениям (3) и (4) и только около 10% ее разлагается в объеме раствора.

ТАБЛИЦА 5

Металл	Начальная концентрация H_2O_2	Убыль H_2O_2 (в эквивалентах)	Убыль цинка (в эквивалентах)	Количество H_2O_2 , пошедшее на коррозию (%)	Количество H_2O_2 , разложившееся до газообразного кислорода (в %)
$t = 0^\circ$; продолжительность опыта 51 час					
Ц-0	0.877	0.802	0.668	83	17
Zn + 2% Hg	0.781	0.729	0.662	91	9
$t = 15^\circ$; продолжительность опыта 24 час. 25 мин.					
Ц-0	0.791	0.649	0.57	88	12
Zn + 2% Hg	0.691	0.607	0.57	94	6

Проведенные опыты по кинетике разложения H_2O_2 позволили сделать следующие выводы. Концентрация H_2O_2 в элементе возрастает с понижением температуры, увеличением плотности и концентрации тока. Процент коррозии цинка возрастает от увеличения концентрации H_2O_2 , понижения плотности тока и увеличения температуры, причем во всех случаях коррозия эта не достигает максимальной теоретически возможной величины, равной 100% (от количества цинка, растворенного током). При прочих равных условиях понижение температуры, хотя и приводит к увеличению концентрации H_2O_2 , однако из-за понижения скорости реакции (4) и (5) процент коррозии не возрастает (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Температура	15°	0°	-20°
Концентрация H_2O_2	0.12	0.2	0.35
Коррозия (в %)	52	58	53

Влияние образования перекиси водорода угольным электродом ВД на рабочее напряжение элемента. Образование перекиси водорода в процессе деполяризации угольного электрода ВД не может не влиять на потенциал этого электрода. Если концентрацию кислорода в зоне

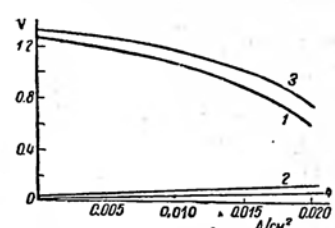


Рис. 5. Влияние образования перекиси водорода на потенциалы электродов в элементе при $t = 15^\circ$.

Кривые поляризации в присутствии 0.13 н. H_2O_2 : 1—угольного электрода, 2—цинкового электрода. Кривые поляризации в отсутствие перекиси водорода: 3—угольного, 4—цинкового электрода.

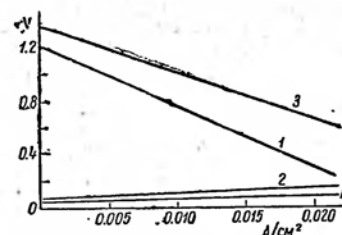
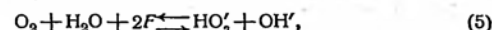


Рис. 6. Влияние образования перекиси водорода на потенциалы электродов в элементе при $t = -15^\circ$.

Кривые поляризации в присутствии 0.335 н. H_2O_2 : 1—угольного, 2—цинкового электрода. Кривые поляризации в отсутствие перекиси водорода: 3—угольного, 4—цинкового электрода.

реакции принять пропорциональной парциальному давлению его в газовой фазе, соприкасающейся с угольным электродом, то, исходя из уравнения реакции:



выражение для равновесного потенциала перекисноводородного электрода, в согласии с представлением Верля [1], будет иметь следующий вид:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{O_2}}{[HO_2'] [OH']}. \quad (6)$$

При постоянном парциальном давлении кислорода и постоянной концентрации щелочи в электролите равновесный потенциал угольного электрода ВД с увеличением концентрации H_2O_2 должен сдвигаться в отрицательную сторону, т. е. в сторону поляризации электрода при прохождении тока. Этот вывод качественно подтверждается опытами, результаты которых показаны на рис. 5 и 6.

Переходя к реакции деполаризации, надо полагать, что при прохождении тока заметной силы можно пренебречь второй обратной реакцией (5), и тогда влияние концентрации H_2O_2 в электролите на кинетику реакции деполаризации должно исчезнуть. Однако скорость этой реакции при одинаковом потенциале будет существенно зависеть от того, протекает ли эта реакция с образованием перекиси водорода или без ее образования.

Скорость процесса деполаризации (или плотность тока i) в щелочном растворе при катодной поляризации для случая образования перекиси водорода на угольном электроде, исходя из уравнения (5), определяется уравнением:

$$i = k [O]_{адс.} \exp \left(- \frac{\alpha \varphi F}{RT} \right), \quad (7)$$

где $[O]_{адс.}$ — концентрация адсорбированного на угле кислорода, φ — потенциал электрода, α — константа. В случае же реакции с образованием гидроксильных ионов, по уравнению (3) плотность тока определяется выражением:

$$i = k' [O]_{адс.} \exp \left(- \frac{2\alpha \varphi F}{RT} \right). \quad (8)$$

Сравнение уравнений (7) и (8) показывает, что при той же концентрации адсорбированного кислорода (и равенстве значений α) одинаковое уменьшение потенциала электрода в случае реакции (3) должно приводить к значительно большему возрастанию скорости реакции деполаризации, чем в случае реакции с образованием перекиси водорода.

Из других соображений можно также сделать вывод, что при постоянной плотности тока потенциал угольного электрода, вырабатывающего перекись

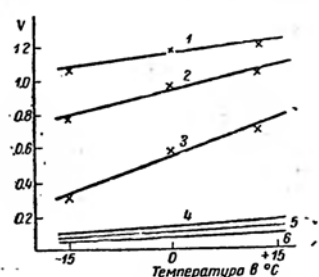


Рис. 7. Кривые зависимости потенциала угольного и цинкового электродов от температуры в случае образования перекиси водорода в элементе для плотности тока: 1 и 6 — 0.004, 2 и 5 — 0.01 и 3 и 4 — 0.02 А/см².

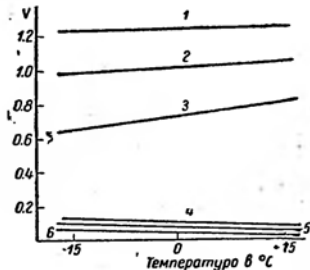


Рис. 8. Кривые зависимости потенциала угольного и цинкового электродов от температуры в отсутствие образования перекиси водорода для плотности тока: 1 и 6 — 0.004, 2 и 5 — 0.01 и 3 и 4 — 0.02 А/см².

водорода, должен поляризоваться сильнее по сравнению с электродом, в котором H_2O_2 не образуется. В первом случае на то же количество электричества электрод поглощает в два раза больше кислорода и, следовательно, он требует в два раза более быстрого подвода воздуха и отвода азота из зоны протекания электрохимической реакции, чем второй электрод. Поляризация потенциала при той же силе тока может происходить из-за уменьшения парциального давления кислорода, происходящего вследствие недостаточного поступления кислорода в дыхательные карманы электрода.

На рис. 5 и 6, в виде кривых зависимости потенциала угольного и цинкового электродов от плотности тока, приведены результаты опытов по выяснению влияния образования перекиси водорода на поляризацию электродов в элементе с электролитом из 35% раствора КОН при $t = 15^\circ$ и -15° . Концентрация H_2O_2 в элементе отвечала той, которая устанавливалась при данной температуре при работе с обычным угольным электродом ВД. Предотвращение образования H_2O_2 в электролите в других опытах осуществлялось применением угольных электродов, содержащих палладий в качестве катализатора. Из кривых видно, что образование перекиси водорода в элементе приводит к смещению потенциала угольного электрода в отрицательную сторону, тем более резко выраженному, чем выше плотность тока и ниже температура. Так, например, при $i = 0.01$ А/см² и $t = 15^\circ$ в случае образования H_2O_2 потенциал смещается на 0.12 В, а при $t = 15^\circ$ на 0.24 В, по сравнению с потенциалом электрода в элементе, не вырабатывающем H_2O_2 . Наличие перекиси водорода в электролите сдвигает потенциал и цинкового электрода, однако в обратную сторону и в пределах лишь нескольких сотых вольта. На рис. 7 и 8 показана зависимость потенциала угольного и цинкового электродов от температуры при $i = 0.002$, 0.01 и 0.02 А/см² в элементе, содержащем H_2O_2 и свободном от последней.

В результате изменения потенциалов угольного и цинкового электродов рабочее напряжение элементов, вырабатывающих H_2O_2 при обычно применяющихся плотностях тока (~ 0.005 А/см²), снижено на 10—20%.

Если учесть, что, как мы выше показали, наличие перекиси водорода в элементе, вследствие коррозии цинковых электродов, уменьшает количество электричества (емкость), отдаваемое элементом на единицу веса цинка или щелочи на 30—50%, то мы приходим к выводу, что образование перекиси водорода в элементе ВД приводит к возможности получить от элемента лишь 40—60% от того количества, которое может быть дано таким же элементом, однако, не вырабатывающим перекиси водорода.

Катализаторы в угольном электроде воздушной деполаризации. Исходя из только что сделанного заключения, важной задачей является нахождение катализаторов, которые, будучи введены в угольную массу электрода или на его поверхность, способны были бы согласно уравнению (2) разлагать всю перекись водорода, образующуюся в процессе реакции деполаризации, внутри электрода или на его поверхности, или же направлять реакцию деполаризации по уравнению (3).

Спиритовым было обнаружено, что введение в угольную массу электрода $AgNO_3$ или $KMnO_4$ улучшает электрохимическую характеристику элемента при низких температурах и заметно увеличивает его емкость.

Мы исследовали каталитическое действие в угольном электроде ВД различных солей, металлов и их окисей. Для этого измельченный угольный порошок, из которого готовился электрод, смачивался водным раствором соли ($AgNO_3$, $KMnO_4$ и др.) или смешивался с заранее приготовляемыми окисями или гидроокисями металлов (Ni , Co и др.) и высушивался. Из катализированного угольного порошка готовился электрод обычным способом. В других опытах катализаторы наносились из водных растворов на поверхность готовых электродов равномерным слоем. После впитывания раствора электроды высушивались. Электролитом в элементах для этих опытов служили 35%-й раствор КОН, плотность тока от 0.005 до 0.01 А/см², концентрация тока от 1.25 до 2.2 А/л. Результаты испытания катализаторов при двух-трех различных температурах приведены в табл. 7.

Из всех испытанных катализаторов палладий давал наиболее хорошие результаты. Палладированные электроды были использованы в элементах в многочисленных опытах, и во всех случаях при температурах от 20° до -20° они либо совсем не оставляли перекиси водорода в электролите, или оставляли ее (при низких температурах) такое малое количество, что оно едва

поддавалось количественной оценке. Соответственно этому и электрохимическая характеристика палладированных электродов, как показано на кривых рис. 5, 6, 7 и 8, значительно выше, чем некаталитизированных.

Некоторое каталитическое действие показали электроды с поверхностным нанесением растворов AgNO_3 и KMnO_4 . Соли и окиси Ni и Co оказались неактивными.

Появляется вопрос о механизме действия катализатора. Заключается ли это действие лишь в том, что он разлагает перекись водорода, образуя

ТАБЛИЦА 7

Катализаторы замешаны в угольной массе электрода

Катализатор	Без катализа- тора			KMnO_4 2,6%			KMnO_4 1,3%			AgNO_3 2,6%			Co 2,6%			Ni 2,6%		
Температура (в °C)	15	0	-20	14	0	-16	15	0	-7	0	-7	0	0	-16	0	-16	0	-16
H_2O_2	0.12	0.3	0.4	0.01	0.05	0.225	0.06	0.03	0.31	0.3	0.4	0.12	0.3	0.4	0.01	0.05	0.225	0.06
Коррозия (%) . . .	60	58	55	6.8	30	24	35	64	47	50	59	60	58	55	6.8	30	24	35
Расход Zn (в г на А-ч) . .	1.95	1.92	1.85	1.30	1.585	1.51	1.645	1.29	1.79	1.83	1.94	1.95	1.92	1.85	1.30	1.585	1.51	1.645

ТАБЛИЦА 8

Катализаторы нанесены на поверхность электрода

Катализатор	PdCl_2 0.06 г	PdCl_2 0.01 г	KMnO_4 0.15 г	NiCl_2 0.15 г
Температура (в °C)	0	от 15 до -20	0	0
H_2O_2	Нет	Следы	0.11	0.34
Коррозия (%) . . .	1	от 1 до 2	10.3	36
Расход Zn (в г на А-ч) . .	1.23	от 1.23 до 1.24	1.345	1.66

щуюся согласно уравнению (1), на кислород и воду и этим увеличивает рабочий потенциал электрода и предотвращает избыточный расход цинка, или действие катализатора заключается в том, что он изменяет механизм течения реакции деполяризации, направляя ее, например, по уравнению (3) без образования H_2O_2 ?

Является ли причиной пониженного значения потенциала некаталитизированных электродов присутствие H_2O_2 в электролите, или же это явление связано с более медленным течением реакции деполяризации с образованием H_2O_2 , по сравнению с реакцией, протекающей по уравнению (3) без ее образования?

Ответ на эти вопросы могут дать проведенные опыты. Были измерены при $t=0^\circ$ при различных значениях плотности тока потенциалы угольных электродов: некаталитизированных в элементе 1 и палладированных в элементе 2. В 1-м элементе $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.36$ н., во 2-м обнаруживались лишь следы H_2O_2 . На рис. 9 результаты этих измерений показаны в виде сплошных кривых зависимости потенциала от плотности тока. Из рис. 9 видно, что кривая (2) для каталитизированного электрода лежит выше, чем для некаталитизированного. Затем произведена перестановка электродов: некаталити-

рованного из электролита 1-го, содержащего H_2O_2 , во 2-й, в котором она отсутствует, палладированного — из 2-го электролита в 1-й.

Результаты измерения потенциалов компенсационным способом после перестановки электродов показаны на том же рис. 9: для некаталитизированного крестиками, а для каталитизированного электрода кружками. В отсутствие тока до перестановки потенциал некаталитизированного был равен 1.28 В, а каталитизированного 1.42 В; после перестановки потенциал некаталитизированного достаточно быстро поднимался до 1.36, а каталитизированного электрода вскоре падал до 1.38 В. Этот результат, т. е. изменение равновесного потенциала угольного электрода от содержания H_2O_2 в растворе, находится в согласии с уравнением (6). Потенциалы же поляризованных электродов (при прохождении тока) после перестановки, как видно из рис. 9, не изменились: палладированный в электролите, содержащем 0.36 н. H_2O_2 , имел примерно тот же потенциал, что и в электролите без H_2O_2 ; потенциал непалладированного электрода почти не повышался после перенесения его в электролит, не содержащий перекиси водорода. Расхождение в значениях потенциалов оставалось равным от 0.10 до 0.25 В, как и в случае нахождения электродов в своих собственных электролитах.

Таким образом, действие катализатора в угольном электроде ВД не в том, что он разлагает промежуточно образующуюся перекись водорода на поверхности или внутри электрода, а в том, что он изменяет механизм течения реакции деполяризации: вместо реакции, протекающей с образованием перекиси водорода по уравнению (1), процесс деполяризации в присутствии катализатора протекает преимущественно по уравнению (3) без образования перекиси водорода. Притом же изменение потенциала и увеличение скорости последней реакции значительно больше.

Подтверждением только что сделанному выводу могут служить следующие факты. В случае палладированных электродов перекись водорода в электролите не появляется, что доказывалось отсутствием коррозии цинковых электродов. Заметного выделения пузырьков газа на поверхности угольного электрода также не наблюдается. Отсюда можно сделать заключение, что перекись водорода не поступает ни в электролит и ни на поверхность электрода, и, следовательно, количество кислорода, поглощаемое из воздуха, в процессе деполяризации должно отвечать требованиям уравнения (3). Опыты по определению прибыли веса всего работающего элемента также показали, что в случае применения палладированных электродов эта прибыль находится в точном соответствии с требованиями реакции, протекающей по уравнению (3) (см. кривые рис. 1).

Выводы

1. Показано, что кислород воздуха, поглощаемый в процессе деполяризации угольных электродов ВД, приготовленных по способу холодной прес-совки, превращается преимущественно в перекись водорода.

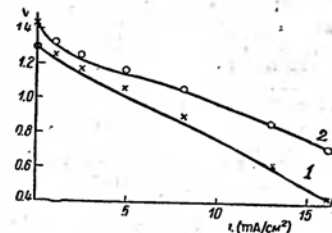


Рис. 9. Влияние катализатора на поляризацию угольного электрода ВД при $t=0^\circ$. 1 — кривая зависимости потенциала от плотности тока для некаталитизированного электрода в электролите, содержащем перекись водорода (0.36 н.); 2 — кривая зависимости потенциала от плотности тока каталитизированного (палладированного) электрода в электролите без перекиси водорода; 3 — результаты измерения потенциалов некаталитизированного электрода в электролите, свободном от перекиси водорода; 4 — результаты измерения потенциалов каталитизированного электрода в электролите, содержащем перекись водорода (0.36 н.).

2. Часть кислорода перекиси водорода уходит при разложении последней в объеме электролита, на поверхности угольного электрода и на стенках сосуда; однако значительно большая часть остается в элементе.

3. Определением прироста веса работающего элемента показано, что в электролите остается 40—70% кислорода, образованного из перекиси водорода (от теоретически возможного максимального количества).

4. Часть этого кислорода остается в виде перекиси водорода, накапливающейся в электролите до стационарной концентрации, величина которой зависит от температуры и других факторов; другая — преобладающая часть — входит в реакцию деполаризации процесса растворения цинковых электродов.

5. Последняя реакция приводит к коррозии цинковых электродов, достигающей 40—70% сверх того количества цинка, которое растворяется током.

6. Найдены катализаторы, которые, будучи введены в угольную массу или на поверхность готового угольного электрода, предотвращают появление перекиси водорода в электролите.

7. Катализированные электроды обладают более высоким рабочим потенциалом, в особенности — при низких температурах, по сравнению с некатализированными, вырабатывающими перекись водорода.

8. Катализированные электроды в процессе деполаризации поглощают кислород из воздуха в количестве, до двух раз меньше, чем некатализированные.

9. Применение катализированных угольных электродов ВД позволяет увеличить емкость, отдаваемую элементом на 30—50% благодаря экономии цинка и электролита, и на 10—20% — увеличить рабочее напряжение элемента.

10. Результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о механизме реакции деполаризации в присутствии катализатора. Роль катализатора в угольном электроде ВД не в том, что он разлагает промежуточно образующуюся перекись водорода, а в том, что в его присутствии процесс деполаризации протекает с поглощением в два раза меньшего количества кислорода и без образования перекиси водорода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Berl, Tr. Electroch. Soc., 76, 221 (1939); 83, 253 (1943). — [2] M. Janes, Chem. Abs., 5, 1099 (1946). — [3] Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 32, 327 (1941). — [4] E. Herzog, Tr. Electroch. Soc., 64, 97 (1933); G. Chaudron, Корр. и Мет., 6, 206 (1930). — [5] Ю. Эванс, Коррозия и пассивность металлов, стр. 530 (1941). — [6] C. King and Braverman, J. Am. Chem. Soc., 54, 1744 (1932).

Поступило в Редакцию

11 апреля 1947 г.

Вторично 16 октября 1947 г.

О ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ОЛОВОМ

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калужная

Химические и физические свойства металлических покрытий, полученных горячим и электролитическим способами, зависят от условий их получения. М. Шлеттер [1], изучая химическую стойкость электролитических покрытий, указывает на их большую — стойкость по сравнению с покрытиями, полученными горячим способом.

Другие исследователи [2] приходят к противоположному выводу. По их данным, горячие покрытия чистым оловом в меньшей мере подвергаются разрушительным воздействиям и более устойчивы в некоторых агрессивных средах, чем электролитические.

А. Ривкинд и М. Шойхет [3] исследовали коррозионную стойкость луженых образцов, полученных горячим и электролитическим способами, в различных кислотах и консервах, и установили, что коррозионная стойкость покрытий оловом, полученных электролитическим способом, меньше, чем покрытий, полученных горячим способом.

На химическую стойкость металла, кроме его природы, также влияют величина зерна металла и попадающие в него примеси.

Как известно, неустойчивая модификация металла, обладающая большей свободной энергией, имеет большую упругость пара, следовательно, и больше растворима, чем устойчивая модификация.

Высокодисперсные частицы металла обладают большим запасом свободной энергии, чем крупнокристаллические, почему с увеличением степени дисперсности растворимость возрастает.

М. Центнершвер [4] в работе по исследованию растворения олова в кислотах установил зависимость растворения олова от величины поверхности кристаллов. Олово растворяется быстрее в случае мелкой кристаллической структуры и медленнее в случае крупнокристаллической структуры.

При горячем способе лужения обычно получается более крупная, при электролитическом же — более мелкая кристаллическая структура металлических покрытий.

Но, как указывает Степанов и другие [5], покрытия, полученные горячим способом, иногда имеют пониженную стойкость вследствие загрязнений примесями, попадающими в металл при покрытии. Вопрос о примесях имеет большое значение, так как благодаря самой природе металлов примеси, попадающие в металл даже в небольших долях процента, изменяют свойства металлов.

Штрауманис [6] исследовал механизм и скорость растворения монокристаллов металлов в соляной кислоте и пришел к выводу, что на скорость травления оказывают влияние, главным образом, примеси. Он подтвердил выводы предыдущих исследователей.

Таким образом, можно было бы считать, что наиболее химически стойкими покрытиями должны быть крупнозернистые покрытия чистыми металлами, выделенные электролитическим способом.