

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева

Реакция восстановления кислорода является одной из наиболее распространенных элементарных реакций. Она играет важную роль во многих электрохимических процессах: при коррозии металлов в присутствии кислорода воздуха, в элементах воздушной деполяризации и др. Поэтому она служила предметом изучения многих авторов. Давно было показано [1], что при определенных условиях восстановление кислорода протекает через промежуточное образование перекиси водорода. Об этом убедительно свидетельствует факт образования двух волн почти одинаковой высоты на полярографических кривых, снятых в электролите, содержащем кислород.

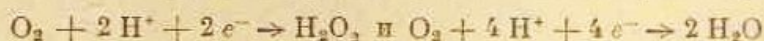
Однако до настоящего времени нельзя считать механизм реакции электрохимического восстановления кислорода даже на ртутном электроде в какой-либо мере выясненным.

Имеющиеся в литературе соображения об этом механизме разноречивы. Из-за отсутствия достаточного опытного материала нет возможности сделать однозначный выбор из предложенных схем.

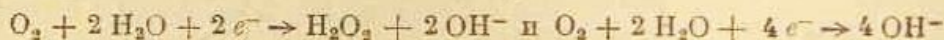
Гейровский и Витек [2] считают, что реакция протекает по следующим ступеням:



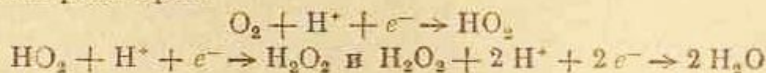
Кольтгофф и Лингейн [3] дают уравнения для кислых растворов:



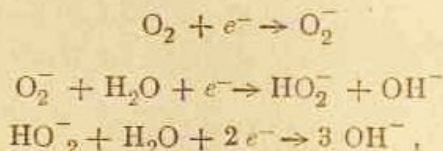
и для щелочных:



Габер и Вейс [4], а затем Латимер [5], исходя из термодинамических данных, дают для кислых растворов:

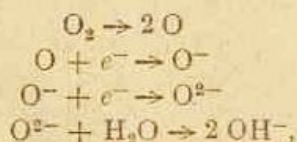


и для щелочных:



причем за наиболее медленную стадию, определяющую скорость всего процесса, авторы принимают первую из написанных реакций.

Н. Д. Томашов [6] предполагает, что восстановление кислорода происходит через следующие стадии:

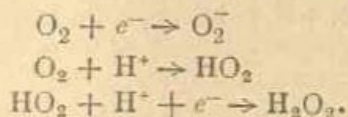


причем наиболее медленной считается вторая стадия.

Из работы Глесстона и Хиклинга [7] для щелочных растворов вытекает прохождение процесса через следующие ступени:



В последних работах Вейс [8] реакцию восстановления кислорода в кислой среде представляет в виде следующих трех ступеней:



Кольтгофф и Лингейн в своем справочнике по полярографии указывают, что потенциал полуволны обеих стадий восстановления кислорода в пределах от 1 до 10 pH не зависит от pH, в то же время они дают уравнение реакции, из которого следует, что скорость ее должна зависеть от изменения концентрации ионов водорода. Однако полярографический метод, заключающийся в снятии кривых концентрационной поляризации, не может считаться достаточным для такого рода исследований.

Чтобы продвинуть вопрос о выяснении механизма реакции электрохимического восстановления кислорода, ограничиваясь лишь ртутным кислородом, необходимо иметь достоверные опытные данные о зависимости потенциала ртутного электрода, на котором протекает эта реакция, от плотности тока и концентрации компонентов, могущих участвовать в отдельных ее стадиях.

В основном именно эту цель и преследует настоящая работа.

Описание прибора и метода исследования

Большая часть опытов по электрохимическому изучению описываемой здесь реакции проводилась в приборе с электродом из сменяемой ртутной капли. Схематический эскиз прибора показан на рис. 1. Основной частью прибора является ртутный катод *к*, обновляемый выпуском ртути из резервуара *б* посредством микрокрана *с*. Сбрасываемые капли образуют добавочный катод *г*, который во время опытов находится под небольшой поляризацией для предохранения от окисления ртути, остающейся в приборе. Ток к нему подводится при помощи контакта *д* и общего анода *а*.

Потенциал катода — капли измерялся по отношению к каломельному электроду *нэ*, соединенному через насыщенный раствор KCl и сифон, оканчивающийся капилляром *с* вблизи измеряемого электрода. Размер капли, представляющей собой эллипсоид вращения, измерялся с помощью горизонтального микроскопа с окулярмикрометром. Площадь, вычисляемая из этих размеров, равнялась от 0,1 до 0,15 см².

Применяемая для опытов ртуть, вода и серная кислота тщательно очищались и многократно перегонялись, соли перекристаллизовывались и затем прокаливались для освобождения от органических веществ. Щелочь готовилась разложением в чистой воде электролитически приготовленной амальгамы.

Раствор до опыта и во время его проведения насыщался кислородом (или смесью, содержащей кислород в различных отношениях с азотом или водородом). Кислород получался электролизом из щелочных растворов. Азот из бомбы очищался пропусканием через печь с медными стружками, промывался, сушился и вымораживался в ловушке с жидким воздухом.

Газовая смесь поступала в измерительную ячейку через трубку *жсжс* и выпускалась через трубку *з*.

В опытах с электролитом, содержащим перекись водорода, во избежание изменения концентрации последней и появления растворенного кислорода, электролит также сменялся или протекал из резервуара (на рисунке не показанного) через трубку

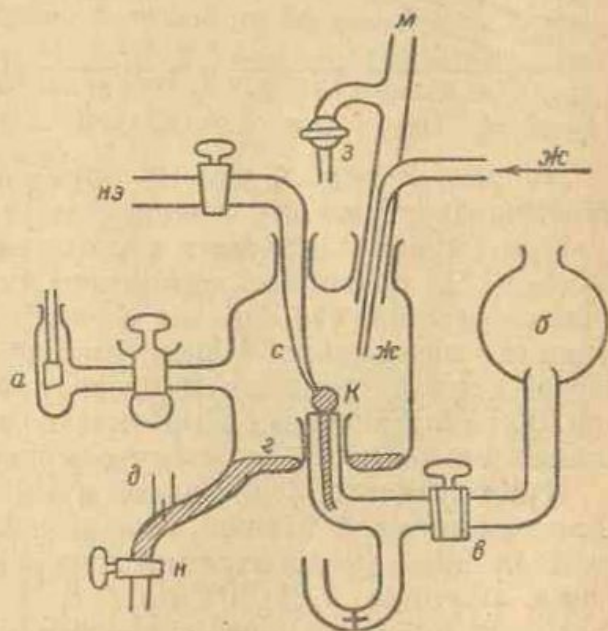


Рис. 1

м и выпускался через кран и. Опыты проводились в воздушном термостате при температуре, равной $20 \pm 1^\circ$.

Часть опытов по изучению первой стадии реакции — восстановления кислорода до перекиси водорода — проводилась в приборе с большим стационарным ртутным электродом (с площадью около 4 см^2). Потенциалы катода, измеренные компенсационным методом при помощи чувствительного нуль-гальванометра, даны по отношению потенциала 1 N водородного электрода.

В качестве основного электролита был избран раствор сульфата натрия в 0,5—0,6 N концентрации с добавлением серной кислоты, едкого натра или перекиси водорода в различных концентрациях. pH растворов определялось при помощи водородного электрода.

Результаты опытов по изучению первой стадии восстановления кислорода

На рис. 2 показаны кривые зависимости потенциала электрода φ от логарифма плотности тока $\lg i$ для восстановления кислорода до перекиси водорода в кислых и щелочных растворах, насыщенных чистым кислородом при атмосферном давлении.

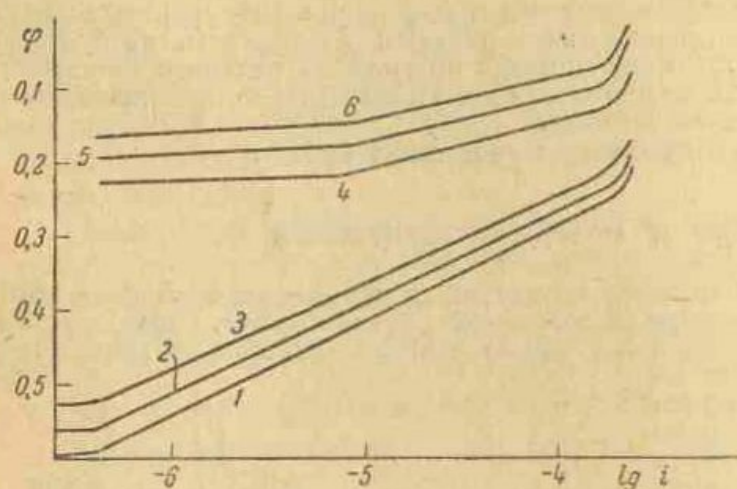


Рис. 2. Кривые зависимости потенциала ртутного катода от логарифма плотности тока в кислых и щелочных растворах для процесса восстановления кислорода. 1—1,15 pH, 2—2,32 pH, 3—3,36 pH, 4—9,5 pH, 5—11,6 pH, 6—12,55 pH

Из рис. 2 видно, что на определенном участке кривой наблюдается линейная зависимость между φ и $\lg i$.

При низких значениях плотности тока (в кислых растворах при $i = 3,5 \cdot 10^{-7}$) потенциал принимает постоянное значение, не зависящее от плотности тока, что связано с окислением ртути и установлением ртутно-окисного потенциала. В щелочных растворах окисление ртути происходит легче, поэтому переход к постоянному значению потенциала наступает при больших значениях плотности тока ($i = 8 \cdot 10^{-6}$) и область прямолинейной зависимости φ от $\lg i$ сокращается.

При плотности тока, равной примерно $2 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$, происходит подъем поляризационной кривой, связанный с концентрационной поляризацией по кислороду (концентрация которого в растворе при атмосферном давлении порядка $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$).

Коэффициент наклона прямой $\varphi - \lg i$ в кислых растворах несколько уменьшается с увеличением pH и колеблется в пределах 0,115—0,130 V.

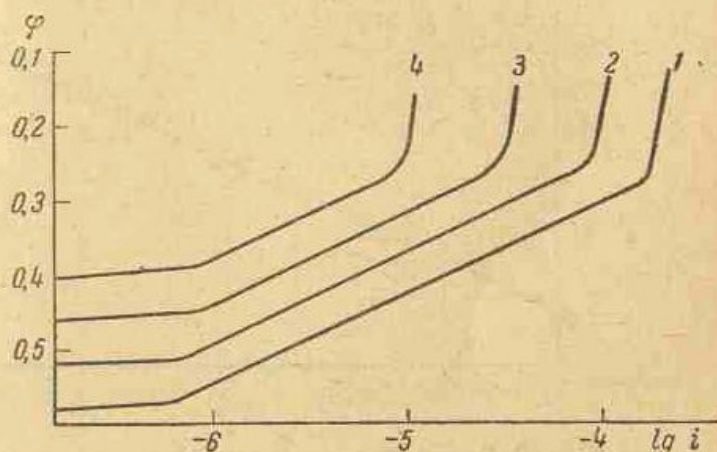
В щелочных растворах этот коэффициент наклона прямой равен 0,050—0,060, т. е. примерно в два раза меньше, чем в кислых растворах.

Из рис. 2 видно также, что при одинаковых скоростях электрохимического процесса ($i = \text{const}$) потенциал зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Из этих данных нельзя еще дать полной зависимости потенциала электрода от pH, так как измерения зависимости φ от $\lg i$ были проведены лишь для крайней кислой и щелочной области, однако из кривых рис. 2 можно видеть, что для измеренных областей — $\left(\frac{d\varphi}{d \text{ pH}}\right)$ порядка 0,020—0,030V.

Для характеристики этой стадии процесса восстановления кислорода представляет интерес исследовать влияние концентрации кислорода в растворе на скорость этой реакции, причем для парциальных давлений в пределах одной атмосферы можно принять, что концентрация кислорода в растворе пропорциональна давлению кислорода в газовой фазе.

На рис. 3 приведены кривые $\varphi - \lg i$, снятые в растворе сульфата натрия, подкисленном серной кислотой до 0,1 N концентрации, при пропускании через него газовой смеси с парциальным давлением кислорода от 0,036 до 1 атм. Кислород был смешан с азотом и (в отдельных опытах) с водородом. Эти опыты показали, что замена азота водородом не оказывает заметного влияния ни на величину потенциала электрода, ни на форму кривой поляризации.

Рис. 3. Кривые зависимости потенциала катода от логарифма плотности тока при восстановлении кислорода с различным его содержанием в газовой фазе: 1—100%, 2—33,3%, 3—10,1%, 4—3,6%



Из кривых рис. 3 видно, что с уменьшением концентрации кислорода в растворе при постоянной плотности тока потенциал сдвигается в отрицательную сторону, переход в область концентрационной поляризации, естественно, начинается при меньших плотностях тока, коэффициент наклона прямых при этом не изменяется.

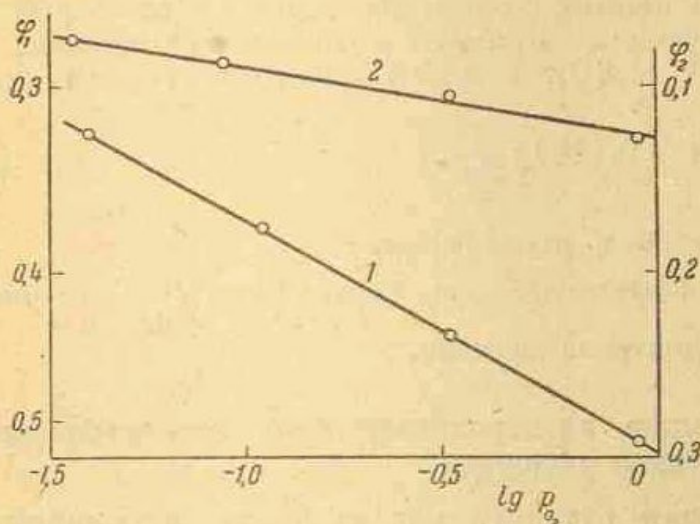


Рис. 4. Зависимость потенциала восстановления кислорода от логарифма его парциального давления. 1 — в кислом, 2 — в щелочном растворе

На рис. 4 дана зависимость потенциала электрода от парциального давления кислорода в газовой фазе при $i = \text{const}$ для кислых и щелочных растворов в виде кривых $\varphi - \lg P_{O_2}$. Из этого рисунка видно, что в кислых растворах, равно как и в щелочных, потенциал является линейной функцией от логарифма парциального давления кислорода, причем для кислых растворов коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg P_{O_2}} = 0,116 \text{ V}$; в щелочных растворах он примерно в два раза меньше.

Из того факта, что коэффициенты перед логарифмом плотности тока и перед логарифмом концентрации кислорода равны между собой, следует, что реакция эта первого порядка по кислороду.

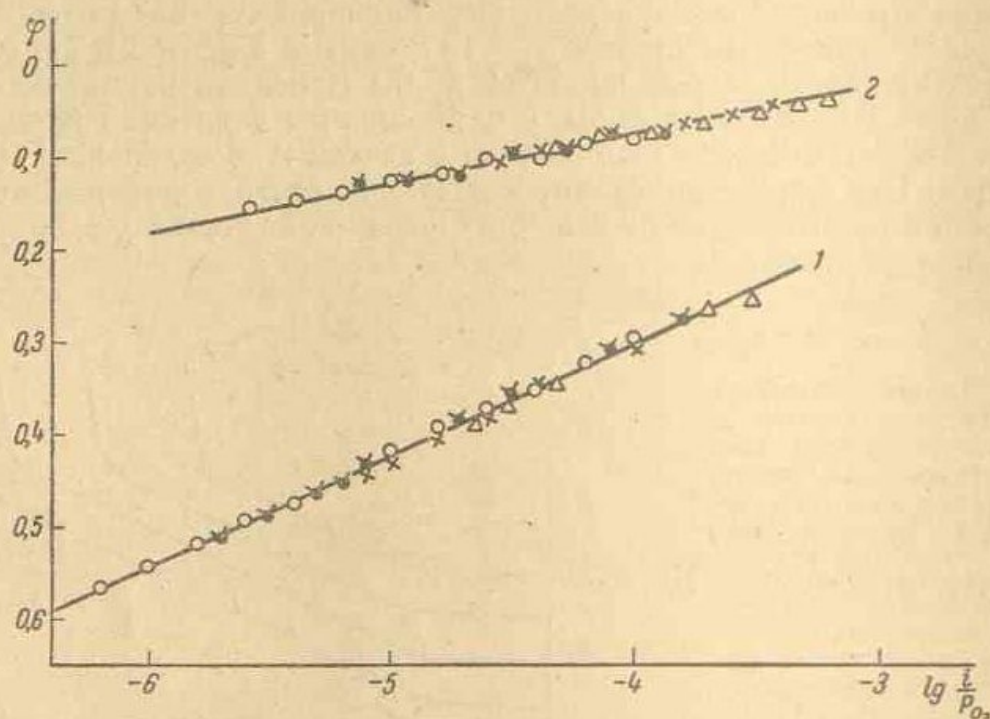


Рис. 5. Зависимость $\varphi - \lg i/P_{O_2}$. 1— в кислом, 2— в щелочном растворе. Парциальное давление кислорода в газовой фазе: $\bigcirc$ —1 атм
 ∇ —0,33, $\times$ —0,4, $\triangle$ —0,036 атм

На рис. 5 приведены результаты опытов по восстановлению кислорода в подкисленных и подщелоченных растворах в координатах $\varphi - \lg \frac{i}{P_{O_2}}$. Из рисунка видно, что опытные данные (точки) достаточно хорошо располагаются вблизи соответствующих прямых, уравнение прямой в подкисленных растворах (0,1 N H_2SO_4 , $t = 20^\circ$) имеет следующий вид:

$$\varphi = a - 0,116 \lg \frac{i}{P_{O_2}}, \quad (1)$$

где $a = -0,155$ В; P_{O_2} выражено в атмосферах.

Для щелочных растворов коэффициент перед логарифмом $\frac{i}{P_{O_2}}$, как указано было выше, примерно в два раза меньше.

Результаты опытов по изучению электрохимического восстановления перекиси водорода

При дальнейшей поляризации ртутного катода после прохождения области, отвечающей концентрационной поляризации по кислороду, кривая $\varphi - \lg i$ вновь переходит в прямую, соответствующую второй стадии восстановления кислорода — восстановлению промежуточно образующейся перекиси водорода в воду. Эти кривые показаны на рис. 6. Они были сняты в растворах сульфата натрия с добавлением серной кислоты до 0,12 N концентрации, освобожденных от кислорода продуванием очищенного азота, но с добавлением перекиси водорода в различных концентрациях. Кривая 1 относится к раствору, содержащему перекиси водорода 0,004, 2—0,026, 3—0,115, 4—0,6 экв./л.

Как видно из рис. 7, на участке, ограниченном с одной стороны областью концентрационной поляризации по кислороду, а с другой — по перекиси водорода, зависимость является линейной. Коэффициент наклона прямых значительно больше, чем в случае первой ступени восстановления кислорода (примерно в 2,5 раза), и составляет величину от 0,280 до 0,300 V.

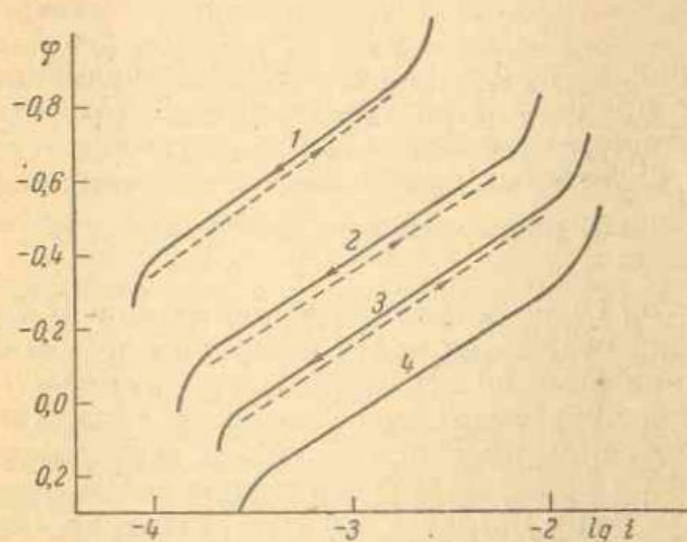


Рис. 6. Зависимость $\varphi - \lg i$ для процесса восстановления перекиси водорода в воду в подкисленных растворах. Концентрация H_2O_2 : 1—0,004, 2—0,046, 3—0,115, 4—0,6 N

В щелочных растворах коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg i}$ еще выше и достигает величины, равной 0,500 V.

Резко выражено влияние на потенциал электрода изменения концентрации перекиси водорода. С увеличением концентрации перекиси водорода прямая сдвигается параллельно самой себе в сторону положительных потенциалов. Коэффициент $\frac{d\varphi}{d \lg [\text{H}_2\text{O}_2]} = 0,300 \text{ V}$, т. е. абсолютное значение его того же порядка, что и для зависимости от плотности тока.

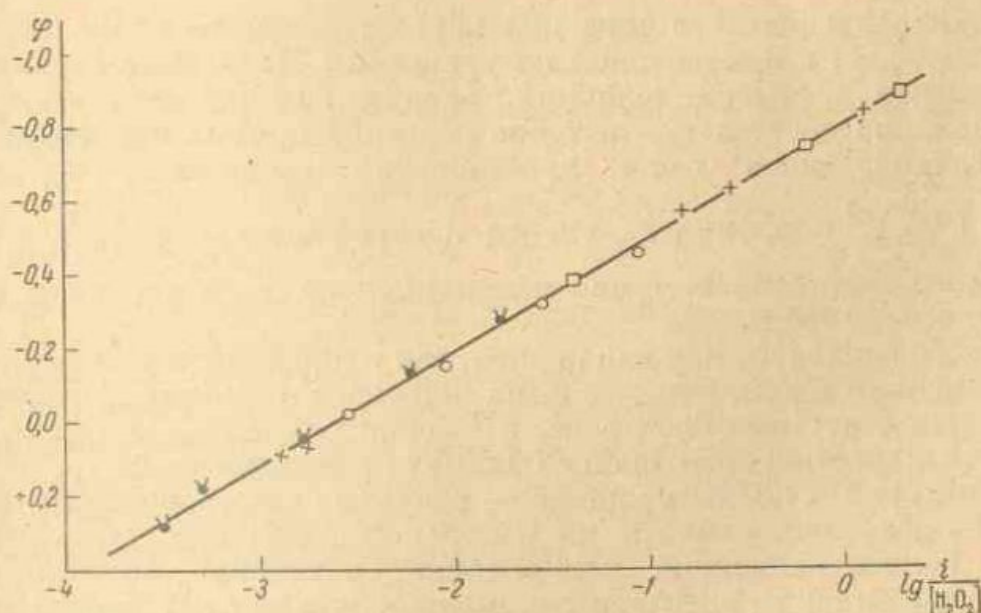


Рис. 7. Зависимость $\varphi - \lg i/[\text{H}_2\text{O}_2]$ в подкисленных растворах. Концентрация H_2O_2 : ∇ —0,6, $\circ$ —0,115, $\square$ —0,026, $\times$ —0,004 N. Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4=0,12 \text{ N}$

На рис. 7 результаты опытов показаны в виде зависимости φ от $\lg \frac{i}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ в подкисленных растворах сульфата натрия с различным содержанием пе-

рекиси водорода. Как видно из этого рисунка, опытные точки достаточно хорошо в этих координатах воспроизводят прямую, уравнение которой (в 0,12 *N* растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$):

$$\varphi = a - 0,300 \lg \frac{i}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (2)$$

где $a = -0,800 \text{ V}$.

Изменение концентрации ионов водорода также оказывает влияние на потенциал и на скорость этого процесса. При увеличении кислотности раствора (при постоянной концентрации перекиси водорода и при постоянной плотности тока) потенциал сдвигается в положительную сторону, причем $\frac{d\varphi}{d \lg [\text{H}^+]} = 0,116 \text{ V}$. В щелочных растворах этот коэффициент меньше.

При продолжении прямой $\varphi - \lg i$ для реакции восстановления H_2O_2 в сторону больших плотностей тока последняя имеет изгиб при переходе в область концентрационной поляризации по перекиси водорода, причем, как видно из рис. 6, этот переход происходит при плотности тока, тем более низкой, чем меньше концентрация перекиси водорода в растворе. Затем эта кривая вновь переходит в прямую, определяющую собой процесс разряда ионов водорода на ртутном катоде в кислых растворах или образование амальгамы — в щелочных растворах.

Для проверки и подтверждения некоторых описанных выше результатов были проведены опыты восстановления кислорода на капельном ртутном электроде полярографическим методом.

Для этих опытов применялись растворы сульфата натрия, подкисленные и подщелоченные. Перед опытом они насыщались воздухом, очищенным от пыли и от угольной кислоты.

Полученные кривые концентрационной поляризации показали две волны почти равной величины, одна из которых отражает процесс восстановления кислорода до перекиси водорода, а вторая — перекиси водорода до воды.

Величина предельного тока для первой, наиболее четко выраженной волны совпадает с вычисленной по уравнению Ильковича (принимая для коэффициента диффузии величину, равную $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Из наклона касательной к точке перегиба кривых концентрационной поляризации можно было приближенно вычислить по формуле

$b = \frac{id}{4} \left(\frac{di}{d\varphi} \right)^{-1}$ коэффициент b перед логарифмом $\frac{i}{P_{\text{O}_2}}$ и $\frac{i}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ в уравнении для потенциала восстановления кислорода до перекиси водорода и последней до воды.

Эти коэффициенты, как для первой, так и для второй стадии оказались очень близкими к тем, которые были получены прямыми измерениями на стационарном ртутном электроде, а именно равнялись от 0,130 до 0,115 для кислых растворов и около 0,050 V — для щелочных.

Для второй стадии процесса — реакции восстановления перекиси в воду — коэффициенты эти на капельном электроде, вычисленные из кривой концентрационной поляризации, оказались несколько ниже, чем на стационарном электроде, а именно: для кислых растворов около 0,260 и для щелочных около 0,400 V.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов еще не могут служить достаточной основой для установления механизма реакции восстановления кислорода на ртутном электроде, но все же позволяют вынести некоторое суждение

о пригодности того или другого возможного механизма протекания этой реакции.

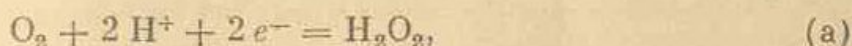
Из приведенных выше результатов опытов, как равно из полярографических кривых, с несомненностью вытекает, что восстановление кислорода на ртути протекает в две стадии через промежуточное образование перекиси водорода.

Из измеренных значений потенциала электрода можно вычислить величину перенапряжения при протекании каждой из этих стадий, если сделать перерасчет этих потенциалов по отношению к потенциалу электрода, обратимому для данной реакции, в том же растворе электролита. Такой расчет для процесса восстановления кислорода до перекиси водорода дает для перенапряжения в кислых растворах высокие значения, что указывает на то, что процесс этот требует значительной энергии активации. В щелочных растворах перенапряжение значительно ниже.

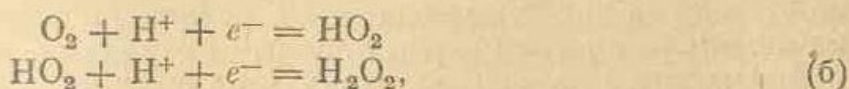
Например, если принять для нормального потенциала реакции восстановления кислорода до перекиси водорода в кислой среде величину 0,682V, а в щелочной — 0,076 V*, то для перенапряжения при $i = 1$, исходя из полученных в этой работе данных, получим величину 0,83 V в 1 N кислоте и 0,05 V — в 1 N щелочи.

Очень высокое перенапряжение устанавливается при восстановлении на ртутном катоде перекиси водорода в воду. После соответствующего пересчета измеренных значений потенциала для этой стадии реакции к потенциалу обратимого электрода в том же растворе электролита для реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$, для которой $\varphi^\circ = 1,77 \text{ V}$, получим для перенапряжения величину порядка 2,4 V, т. е. значительно более высокую, чем для обычно встречающихся электрохимических реакций.

С большой долей вероятности можно предполагать, что каждая из указанных двух стадий восстановления кислорода представляет собой несколько реакций, протекающих последовательно, а может быть и одновременно. Это предположение вытекает из малой вероятности одновременного соударения в одном акте более двух частиц. С этой точки зрения, в частности, мало вероятен механизм, предложенный Кольтгоффом и Лингейном для кислых растворов:



и более вероятен механизм реакции, высказанный Габером и Вейсом, а затем Латимером:



принимаящих, что первая из этих двух реакций определяет скорость образования перекиси водорода.

Посмотрим, как согласуются полученные на опыте данные с требованием этих и других возможных механизмов реакции.

Если трактовать замедленную стадию реакции с точки зрения электрохимической кинетики, т. е. считать, что на энергию активации этой реакции оказывает влияние электрическое поле двойного слоя электрода, то для скорости электрохимического процесса (а):

$$i = k [\text{O}_2] [\text{H}^+]^2 e^{-\frac{2\alpha\varphi F}{RT}}, \quad (3)$$

* Указанный выше, вычисленный из термодинамических данных [5] обратимый перекисно-кислородный потенциал частично реализован на угольном электроде [9], однако обратимый электрод для процесса $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ не реализован.

а в случае реакции (6):

$$i = k [\text{O}_2] [\text{H}^+] e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \quad (4)$$

и для потенциала электрода соответственно:

$$\varphi = a - \frac{RT}{2\alpha F} \ln i + \frac{RT}{2\alpha F} \ln [\text{O}_2] + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}^+] \quad (5)$$

и

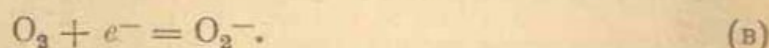
$$\varphi = a - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{O}_2] + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}^+]. \quad (6)$$

Так как для коэффициента перед логарифмом плотности тока в кислых растворах опыт дает величину, равную 0,116 V, то в уравнении (6) $\alpha = 0,5$. Для остальных двух членов в этом уравнении для коэффициента перед логарифмами мы должны ожидать ту же величину, т. е. 0,116. Однако в действительности для коэффициента $\frac{d\varphi}{d \lg \text{H}^+}$ опыт дает примерно 0,025, т. е. величину, значительно меньшую.

Уравнение (5) еще меньше согласуется с опытом. Чтобы оправдать опытное значение $\frac{d\varphi}{d \lg i}$ и $\frac{d\varphi}{d \lg [\text{O}_2]}$, равное 0,116, уравнение это требует для коэффициента α величину, в два раза меньшую, т. е. $\alpha = 0,25$, тогда для зависимости φ от концентрации ионов водорода $\frac{d\varphi}{d \lg \text{H}^+}$ получим значение 0,232, во много раз превышающее опытную величину.

Исходя из ряда соображений, можно было принять за определяющую скорость наиболее простую реакцию, а именно реакцию ионизации молекулы кислорода, т. е. взаимодействие на электроде молекулы кислорода с электроном.

Из энергетических соображений наиболее вероятным является образование однозарядного отрицательного иона из молекулы кислорода:



В последней работе Вейс [8] приходит к выводу о возможности для первой ступени восстановления кислорода образования этого иона.

Менее вероятна схема Витека, а также Глесстона и Хиклинга, принимающих за наиболее медленную реакцию образование ионов кислорода из молекулы с двумя отрицательными зарядами, а тем более схема Хора, принимающего последовательную ионизацию адсорбированных атомов кислорода.

Если принять реакцию (в) за наиболее медленную, то для скорости электрохимического процесса восстановления кислорода до перекиси водорода получим уравнение:

$$i = k [\text{O}_2] e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \quad (7)$$

и для потенциала, принимая $\alpha = 0,5$:

$$\varphi = a - 0,116 \lg i + 0,116 \lg [\text{O}_2]. \quad (8)$$

Мономолекулярный характер этой реакции согласуется с опытом, однако независимость потенциала от концентрации ионов водорода при постоянной плотности тока, вытекающая из этого уравнения, расходится с опытом, хотя наблюдаемое на опыте изменение потенциала с рН и невелико. Полученные на опыте результаты по влиянию рН лежат между теми, которые вытекают из уравнений (6) и (8).

Исходя из того, что восстановление кислорода на ртутном электроде протекает по уравнению первого порядка относительно кислорода, можно сделать вывод о том, что поверхностная концентрация кислорода на электроде пропорциональна объемной и, следовательно, адсорбция его на ртутном катоде мала.

В щелочных растворах коэффициент перед логарифмом плотности тока приблизительно в два раза меньше, чем в кислых. В настоящее время можно сделать только попытку объяснить это изменение зависимости от величины поля. В кислых растворах при восстановлении кислорода получается непосредственно или в результате взаимодействия иона O_2^- с ионом H^+ радикал HO_2 . Последний по всей вероятности весьма неустойчив и быстро восстанавливается до иона перекиси водорода HO_2^- .

Переходя к второй ступени восстановления кислорода — к реакции восстановления перекиси водорода в воду, следует отметить в первую очередь характерную особенность этой реакции как в кислых, так и, в особенности, в щелочных растворах, заключающуюся в весьма малой зависимости ее скорости от изменения потенциала электрода, что следует из чрезвычайно высокого значения коэффициента $\frac{d\varphi}{d \lg i}$. Это свидетельствует о том, что увеличение электрического поля двойного слоя электрода мало изменяет энергию активации этой реакции.

В щелочных растворах этот коэффициент еще меньше, так как наклон кривой $\varphi - \lg i$ достигает в этих растворах значения 0,400—0,500. Интересно обратить внимание на тот факт, что реакция эта первого порядка по перекиси водорода, т. е., что коэффициенты $\frac{d\varphi}{d \lg i}$ и $\frac{d\varphi}{d \lg [H_2O_2]}$ одинаковы; следовательно, изменение концентрации перекиси водорода в растворе оказывает чрезвычайно большое влияние на потенциал электрода и очень малое на скорость реакции.

Увеличение концентрации ионов водорода сдвигает потенциал электрода в положительную сторону примерно на 0,116 V при увеличении на порядок концентрации кислоты.

Отсюда можно сделать вывод, что при увеличении концентрации перекиси водорода, а также концентрации кислоты потенциал электрода все больше переходит в область потенциалов протекания первой стадии реакции, что можно видеть при сопоставлении кривых рис. 5 и 7. Следовательно, при получении перекиси водорода на ртутном катоде доля тока, приходящаяся на дальнейшее восстановление образовавшейся перекиси водорода в воду при данном постоянном потенциале, увеличивается с увеличением концентрации кислоты и по мере накопления перекиси водорода в растворе. Таким образом, сам процесс ставит определенные ограничения в отношении концентрации перекиси водорода, могущей накопиться в электролите при электролитическом ее получении на ртутном катоде.

Для решения вопроса о механизме реакции восстановления перекиси водорода требуется ее дальнейшее изучение.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за внимание и ценные советы, оказанные при выполнении данной работы.

Выводы

1. Исследована реакция электрохимического восстановления кислорода на ртутном катоде.

2. Показано, что восстановление кислорода на ртутном электроде протекает в две стадии. При малых плотностях тока реакция приводит к образованию перекиси водорода, а при высоких эта промежуточно образующаяся перекись водорода восстанавливается в воду.

3. Как в кислых, так и в щелочных растворах первая стадия восстановления кислорода представляет собой реакцию первого порядка по кисло-

роду, причем в щелочных растворах влияние потенциала на скорость процесса значительно больше, чем в кислых растворах.

4. Показано существование слабо выраженной зависимости скорости реакции от кислотности.

5. Полное уравнение для потенциала электрода при восстановлении кислорода в кислых растворах имеет следующий вид:

$$\varphi = a - 0,116 \lg \frac{i}{P_{O_2}} + 0,020 \lg H^+,$$

где $a = -0,130$ по нормальному водородному электроду при 20° . В щелочных растворах коэффициент перед логарифмом $\frac{i}{P_{O_2}}$ в два раза меньше.

6. Вторая стадия — восстановление перекиси водорода в воду — представляет собой реакцию первого порядка по перекиси водорода.

7. Изменение потенциала электрода оказывает очень малое влияние на скорость этой электродной реакции. Изменение же концентрации перекиси водорода сильно изменяет потенциал электрода.

8. Увеличение концентрации кислоты сдвигает потенциал электрода в положительную сторону, однако менее сильно, чем при увеличении концентрации перекиси водорода.

9. Зависимость потенциала электрода от плотности тока и компонентов реакции при восстановлении перекиси водорода в кислых растворах имеет следующий вид:

$$\varphi = -0,70 - 0,300 \lg \frac{i}{[H_2O_2]} + 0,116 \lg H^+.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Кафедра электрохимии

Поступила
13. IX. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, *Berichte*, **15**, 2434, 1882; F. Haber, *Z. anorg. Chem.*, **51**, 365, 1906; K. Bornemann, *Z. anorg. Chem.*, **34**, 1, 1903.
2. Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение. ОНТИ, 1937; V. Vitek, *Coll. of Czechoslov. Com.*, **7**, 537, 1935.
3. I. Kolthoff a. J. Lingain, *Polarography*, 1941.
4. F. Haber a. I. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, **147**, 332, 1934.
5. W. Latimer, *The oxydation states*, 1938.
6. Н. Томашов, *ДАН*, **32**, 203, 1941.
7. S. Glasston a. Hikling, *Chem. Rev.*, **25**, 40, 1939.
8. I. Weiss, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 668, 1935.
9. E. Berl, *Trans. Electroch. Soc.*, **83**, 253, 1943.