

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПОТЕНЦИАЛ И КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ОКИСНОГО УГОЛЬНО-МАРГАНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Н. С. Криволуцкая, С. А. Темерин и П. Д. Луковцев

Элемент Лекланше, положительным полюсом которого является окисный угольно-марганцовый электрод, получил в настоящее время наибольшее практическое применение как первичный химический источник тока. Общеизвестно, что работоспособность элемента, в основном, определяется работой его положительного полюса. Несмотря на то, что свой элемент Лекланше предложил в 1868 г., до сих пор во взглядах на природу потенциала и механизм действия его положительного полюса не существует единства.

Исходя из того, что термодинамические расчеты эдс элемента Лекланше дают для потенциала его положительного полюса значения на 0,2—0,3 V меньше наблюдаемых на опыте*, Арндт и сотр. [1], Друккер [2], Дрочман [3], М. Кэй-Томпсон [4] и др. приходят к выводу, что повышенный равновесный потенциал окисного угольно-марганцового электрода обусловлен кислородом, адсорбированным на поверхности двуокиси марганца. Более того, Арндт, Вальтер и Цендер [1] рассматривают окисный угольно-марганцовый электрод как фактический кислородный электрод, обладающий запасом сильно уплотненного кислорода, пополняемого из двуокиси марганца с измеримой скоростью.

В настоящей работе исследовалось влияние удаления адсорбированного кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода**.

1. Влияние эвакуации на потенциал окисных угольно-марганцовых электродов

В качестве объектов исследования были взяты следующие образцы MnO_2 : искусственная двуокись марганца фирмы Мерк (ИДМ); активный пиролюзит, изготовленный заводом № 754 по способу ГИПХ'а (ГАП); чистурский пиролюзит, содержащий 93,3% MnO_2 (руда). Испытуемый марганцовый материал в виде порошка, со степенью измельчения $49 \div 69$ отверстий на 1 лин. см, помещался в стеклянный сосуд с Pt-сеткой в качестве токоотвода и двумя трубками с кранами, служившими, — одна для соединения с вакуумной установкой, другая для последующего наполнения электролитом и соединения со стандартным электродом.

В табл. 1 приведены потенциалы (в милливольтх) трех образцов MnO_2 и их смесей с тайгинским графитом (4 : 1) в 4 N растворе NH_4Cl с $pH = 5,5$, по отношению к насыщенному каломельному электроду, как не подвергавшихся действию вакуума, так и после эвакуации (вакуум порядка 10^{-5} мм) сухого марганцового материала (или смеси) при комнатной температуре в течение 3 час. и последующего соприкосновения с электролитом. Из электролита, применявшегося в опытах с вакуумом, кислород уда-

* В случае искусственных активных двуокисей эта разница достигает 0,5—0,6 V.

** Экспериментальная часть работы выполнена при участии лаборанта А. И. Тионовой.

лялся кипячением с последующим охлаждением в токе воздуха, пропущенного через щелочной раствор пирогаллола.

Таблица 1

Материал	Потенциал без вакуума, в mV	Потенциал после эвакуации, в mV	Изменение потенциала, в mV
ИДМ	739	730	9
Чиагурская руда	510	439	71
ГАП завода № 754	731	640	91
ИДМ + графит	732	697	35
Чиагурская руда + графит	508	415	93
ГАП + графит	722	618	104
Тайгинский графит	332	315	17
Графит после эвакуации при 410—420° С.	—	—256	588

Из данных табл. 1 следует, что потенциалы различных образцов MnO_2 и их смесей с графитом снижаются после воздействия на них вакуума при комнатной температуре. Снижение потенциала не одинаково и зависит от природы двуокиси марганца; оно больше у менее активных * двуокисей и у смесей MnO_2 + графит.

Эти опытные факты указывают, что в процессе установления потенциала на MnO_2 определенную роль играет кислород, находящийся на электроде перед погружением последнего в электролит и эвакуируемый уже при комнатной температуре.

Более резкое снижение потенциалов смесей MnO_2 + графит, по сравнению с чистой MnO_2 , после эвакуирования, вероятно, связано с действием микроэлементов MnO_2 -С. В случае смесей кислород удаляется не только с MnO_2 , но и с графита. При погружении в электролит работа микроэлементов MnO_2 -графит влечет за собой дополнительное раскисление двуокиси марганца.

Еще более показательными являются опыты по влиянию эвакуации на емкость элементов Лекланше.

2. Влияние эвакуации на емкость элемента Лекланше

В стеклянный сосуд, подобный сосуду для измерения потенциалов, были впаяны два электрода.

Первый представлял собою окисный угольно-марганцовый электрод, изготовленный из MnO_2 и графита (4 : 1), напессованных на Pt-сетке. Второй — цинковую пластинку, приваренную к платиновой проволоке (место сварки Zn с Pt изолировалось). Для предохранения от рассыпания первый электрод был покрыт пленкой из коллодия. Из сосуда откачивался воздух и по достижении вакуума порядка 10^{-5} мм он поддерживался в течение 2 час., после чего впускался обескислороженный электролит (4 N NH_4Cl).

На рис. 1, 2 и 3 приведены кривые разряда элементов Лекланше описанной конструкции, с положительными электродами из различных образцов двуокиси марганца, при разряде их постоянной силой тока 5 mA (при $t = 18-19^\circ C$) и 10 mA (при $t = 23-24^\circ C$) без эвакуации и после предварительной эвакуации адсорбированного кислорода. На всех чертежах на оси ординат отложено напряжение элемента в вольтах, а на оси абсцисс время в минутах от начала разряда током 10 mA (верхние цифры).

* В настоящей работе активность двуокиси марганца определяется термодинамически, т. е. характеризуется величиной потенциала в растворе электролита.

и 5 мА (нижние цифры). Навеска аггломератной массы (влажной) 0,20 г; вес сухой массы для ИДМ — 0,15 г, для ГАП — 0,16 г и для чиатурской руды — 0,17 г.

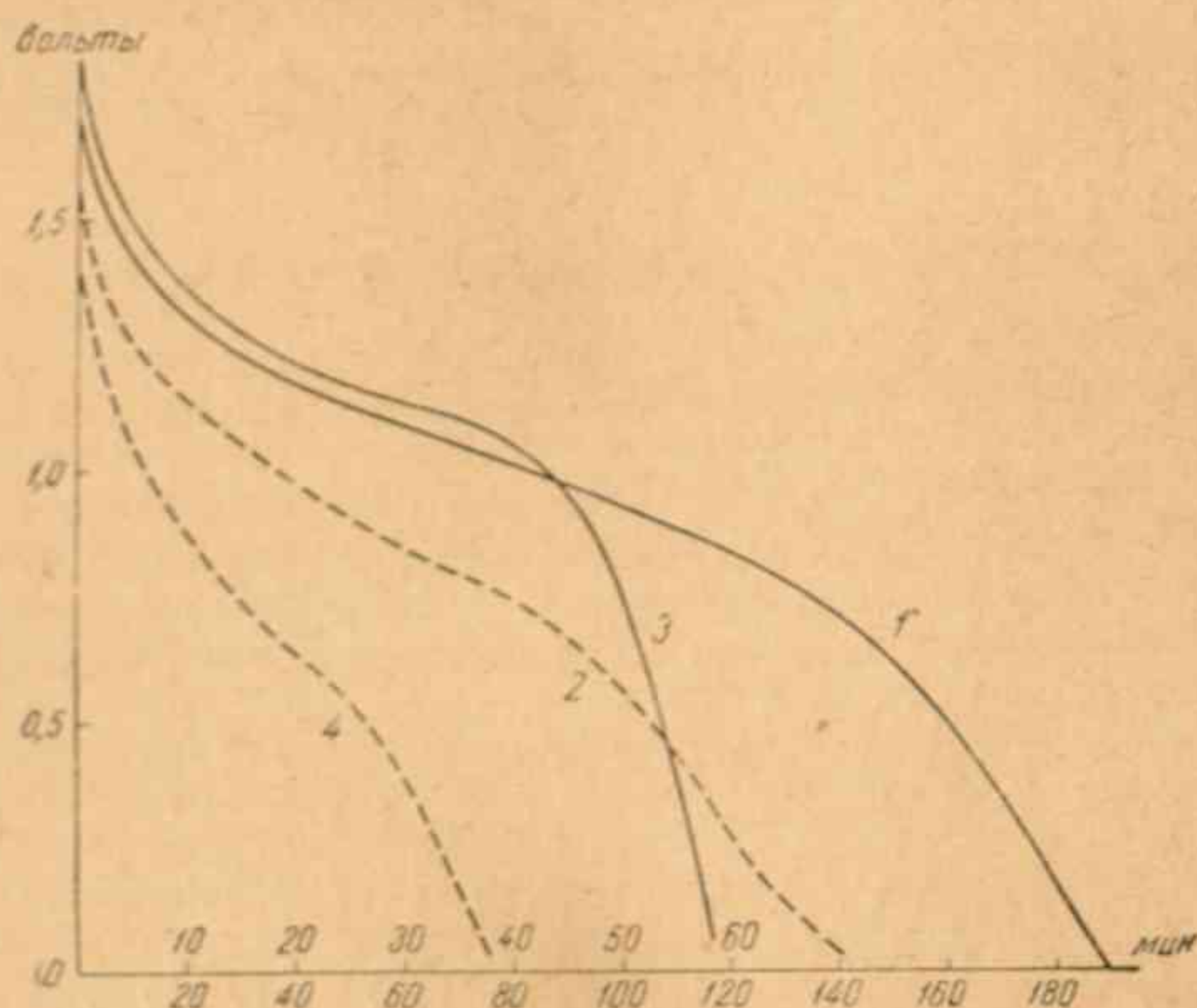


Рис. 1. Разрядные кривые элементов Лекланше из ИДМ:
1 — ток 5 мА, на воздухе; 2 — ток 5 мА, после вакуума; 3 — ток 10 мА, на воздухе; 4 — ток 10 мА, после вакуума

Полученные результаты суммированы в табл. 2, где даны величины эдс, время разряда в минутах (t) до напряжения 1 и 0,5 В и уменьшение емкости (ΔQ в процентах) и эдс (ΔE) после эвакуирования.

Таблица 2

Материал	Разрядный ток, мА	Без эвакуации			После эвакуации			ΔE V	ΔQ в %)	
		эдс $V_{ср}$	t мин.		эдс $V_{ср}$	t мин.			до 1 V	до 0,5 V
			до 1 V	до 0,5 V		до 1 V	до 0,5 V			
ИДМ	5		79	159		38	105		52	34
	10	1,78	44,5	53	1,68	6,5	26,5	0,1	86	50
ГАН	5		116	228		113	220		3	4
	10	1,79	24,5	30,5	1,69	15	27	0,1	35	13
Чиатурская руда	5		50	102		26	92		57	10
	10	1,59	19,5	28	1,44	3,5	24	0,15	84	14

Из анализа рис. 1, 2 и 3 и табл. 2 следует:

1. Эдс всех элементов снижается после эвакуации, причем это снижение больше соответствующего снижения потенциалов окисных угольно-марганцовых электродов и достигает для элемента с чиатурской рудой 0,15 В.

2. Разрядные кривые элементов после эвакуации расположены при более низких напряжениях, чем разрядные кривые элементов без предварительной эвакуации.

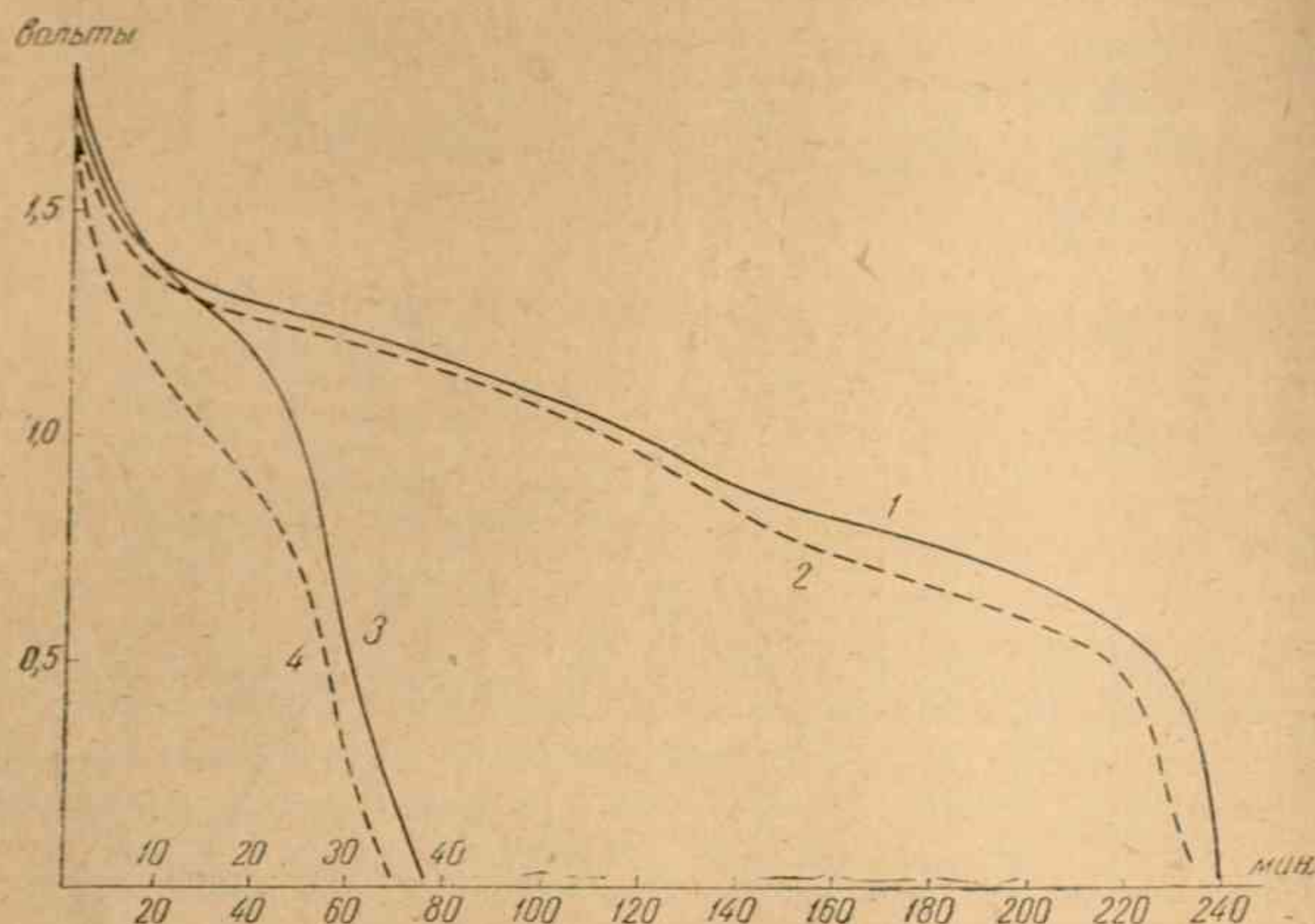


Рис. 2. Разрядные кривые элементов Лекланше из ГАП:
1 — ток 5 мА, на воздухе; 2 — ток 5 мА, после вакуума; 3 — ток 10 мА, на воздухе;
4 — ток 10 мА, после вакуума

3. Предварительная эвакуация понижает емкость, отдаваемую элементами, причем это снижение емкости особенно сильно проявляется при неглубоких разрядах (до 1 В), т. е., как раз в том интервале напряжений, при которых элемент Лекланше находит наибольшее применение.

4. Влияние эвакуации на напряжение и емкость уменьшается с уменьшением силы разрядного тока, причем уже при токе 5 мА это влияние в случае ГАП мало заметно.

На рис. 4 даны разрядные кривые элементов Лекланше с положительными электродами из смеси ИДМ + графит без предварительной эвакуации, после эвакуации и после эвакуации и последующего сообщения сосуда с воздухом.

Как видно из рис. 4, наблюдаемое явление обратимо и связано с удалением и адсорбцией кислорода на поверхности MnO_2 и графита. Из этого же чертежа видно также, что окисный угольно-марганцовый электрод, подвергавшийся действию вакуума, после сообщения с воздухом не сразу восстанавливает свои свойства. Для этого требуется довольно длительное время.

Следовательно, на основании опытов по влиянию эвакуации на потенциал и емкость окисных угольно-марганцовых электродов можно считать установленным, что кислород не только обуславливает повышенный первоначальный потенциал, но и составляет необходимое звено в самом электрохимическом процессе разряда двуокиси марганца.

Обсуждение результатов

Рассмотрим, что дают полученные экспериментальные данные для выяснения природы потенциала и механизма работы окисного угольно-марганцового электрода.

Легко видеть, что найденное здесь влияние эвакуации на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода не может быть объяснено, исходя из представления, подобного представлению Аридта, Вальтера и Цендера [1], согласно которому одной из промежуточных стадий в электрохимическом процессе является образование адсорбированного кислорода. Если бы процесс восстановления MnO_2 протекал через стадию образования адсорбированного кислорода, то предварительная эвакуация неизменила бы равновесного потенциала окисного угольно-марганцового электрода. Потенциал бы был иным только в процессе достижения равновесия. В этом случае состояние равновесия установится и без сообщения электрода с воздухом тогда, когда концентрация адсорбированного кислорода, пополняемого из MnO_2 , будет равна его первоначальной (равновесной) концентрации до эвакуации.

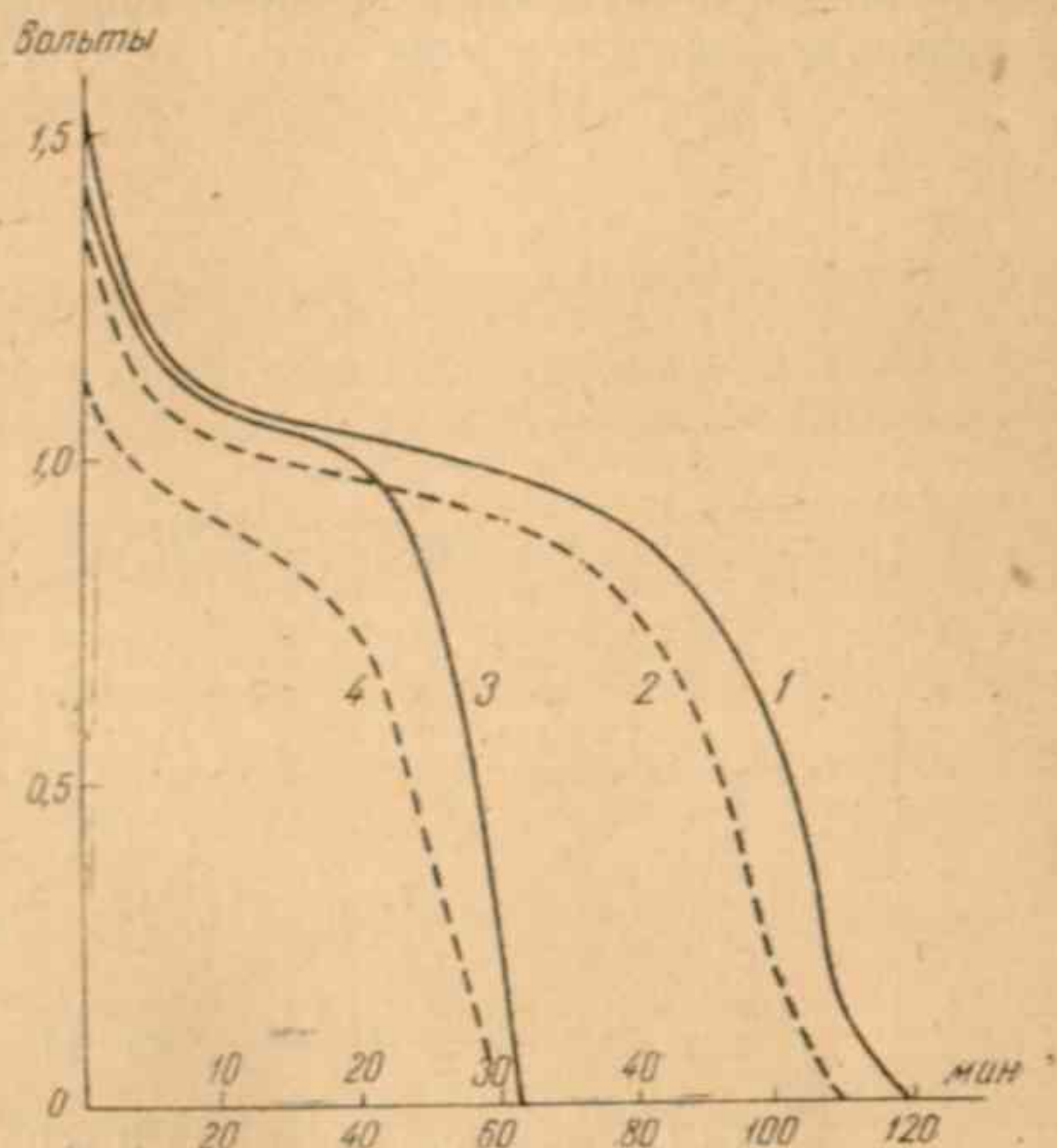
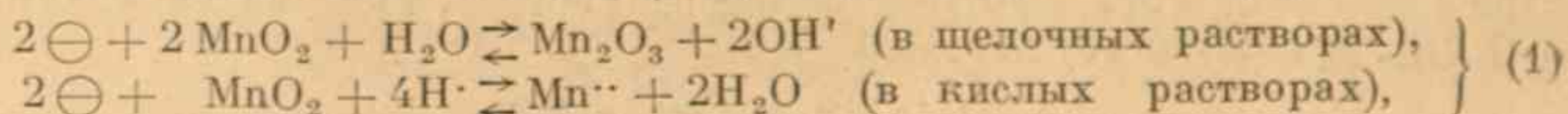


Рис. 3. Разрядные кривые элементов Лекланше из чистурской руды:

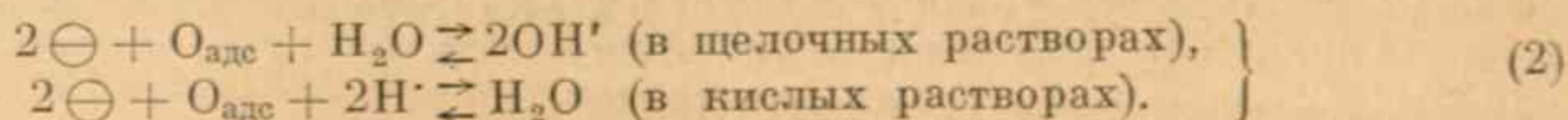
1 — ток 5 мА, на воздухе; 2 — ток 5 мА, после вакуума; 3 — ток 10 мА, на воздухе; 4 — ток 10 мА, после вакуума

Точно так же, исходя из указанного выше представления, удаление адсорбированного кислорода отразится только на начальных участках кривых разряда окисного угольно-марганцового электрода. Но как только потенциал электрода достигнет определенной величины, разрядные кривые электрода будут совпадать, независимо от того, был ли предварительно удален адсорбированный кислород или нет. Полученное при этом изменение в емкости будет мало и не будет зависеть от силы разрядного тока.

Найденное здесь влияние удаления адсорбированного кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода заставляет предположить, что кислород, адсорбированный на поверхности MnO_2 и графита, вносит дополнительный скачок потенциала, причем концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности MnO_2 , не пополняется за счет кислорода, находящегося в решетке двуокиси марганца, т. е. на поверхности MnO_2 идут одновременно как процесс восстановления MnO_2 (например, по уравнению (1)):



так и процесс ионизации адсорбированного кислорода (например, по уравнению (2)):



Можно поэтому предположить, что потенциал окисного угольно-марганцового электрода будет не равновесным, а стационарным, подобно

потенциалам, устанавливающимся при погружении металла в кислоту.

Учение о стационарных потенциалах в настоящее время широко используется в электрохимии (теория коррозии металлов [5, 6, 7], окислительно-восстановительные потенциалы [8] и пр.)

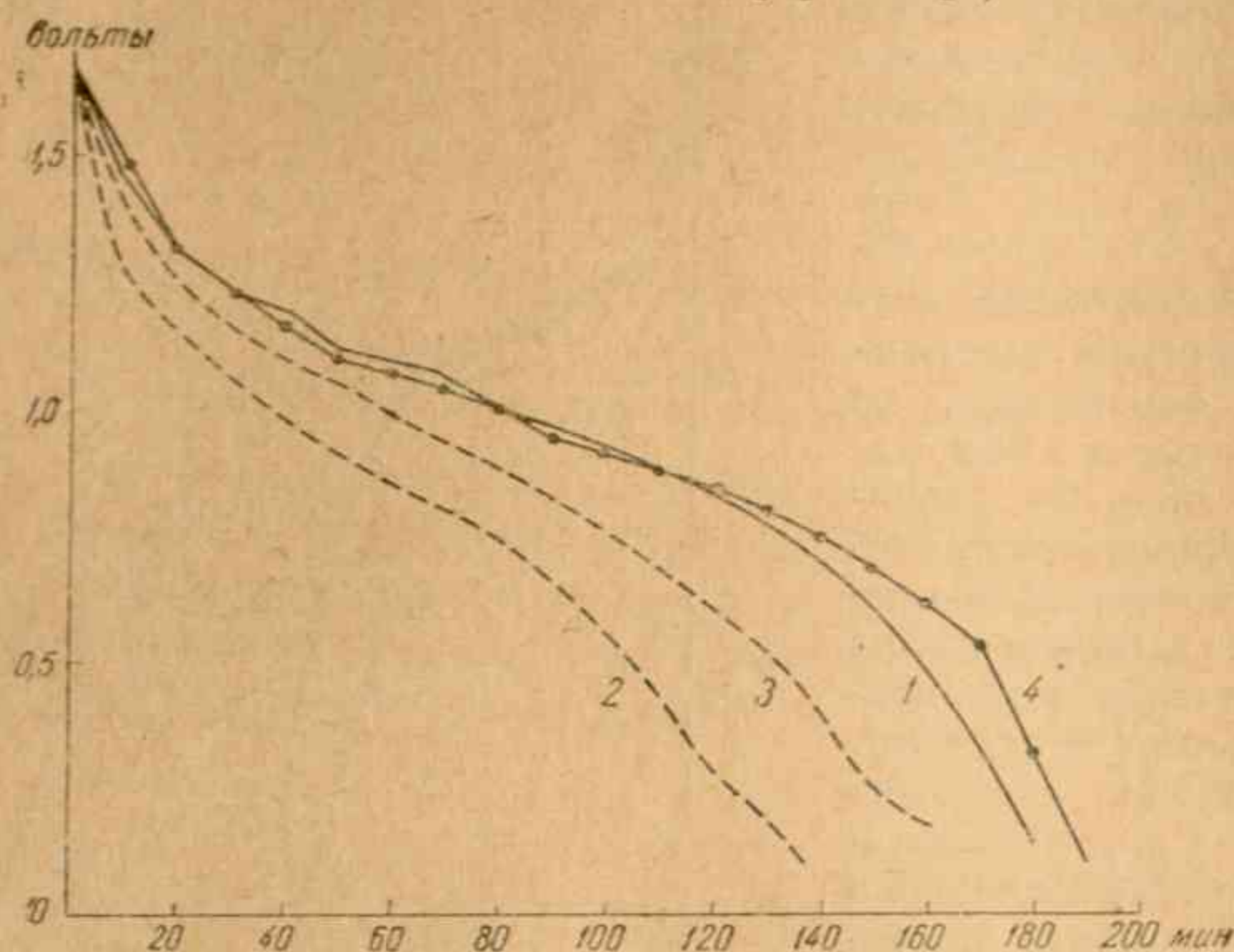


Рис. 4. Разрядные кривые элементов Лекланше из ИДМ при силе тока 5 мА:

1 — на воздухе; 2 — после вакуума; 3 — после вакуума и последующего сообщения с воздухом в течение 5–10 мин.; 4 — после вакуума и последующего сообщения с воздухом в течение 18 час.

Так, например, Я. Колотыркин и А. Фрумкин [9] на основе представлений об одновременности течения на поверхности металла нескольких электрохимических реакций, на примере Pb и Ni, показали, что механизм растворения твердых металлов в кислотах может быть объяснен с помощью законов электрохимической кинетики, не прибегая к представлению о наличии локальных элементов на поверхности.

Если обозначить через F_1 — скорость восстановления MnO_2 согласно уравнению (1), F_2 — скорость обратной реакции, F_3 — скорость ионизации адсорбированного кислорода по уравнению (2), F_4 — скорость обратной реакции, то уравнение

$$F_1 - F_2 = F_4 - F_3, \quad (3)$$

выведенное А. Фрумкиным [9] для стационарного потенциала растворяющегося в кислоте металла, при сделанных выше предположениях, будет справедливо и для окисного угольно-марганцового электрода. При наложении тока, протекающего через систему, как указал А. Фрумкин [9], уравнение (3) переходит в

$$i = (F_1 - F_2) - (F_4 - F_3), \quad (4)$$

где положительное значение i соответствует катодному току.

Мы воспользуемся уравнениями (3) и (4) для объяснения экспериментальных данных по влиянию эвакуации на потенциал и кинетику разряда окисных угольно-марганцовых электродов.

Введем следующие обозначения: пусть φ_0 — равновесный потенциал адсорбированного кислорода и φ_{Mn} — равновесный потенциал двуокиси марганца в отсутствие адсорбированного кислорода. Величины потен.

циалов φ_O и φ_{Mn} не зависят от механизма ионизации адсорбированного кислорода и механизма реакции восстановления двуокиси марганца, а определяются лишь природой начальных* и конечных продуктов реакций. Исходя из уравнения (2), мы получим следующее выражение для зависимости равновесного кислородного потенциала от состава электролита и газовой фазы, справедливое при всех значениях pH:

$$\varphi_O = \text{const} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg P_{O_2}. \quad (5)$$

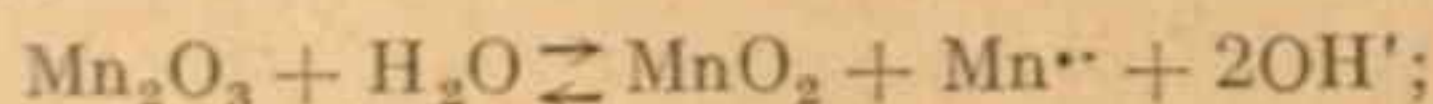
Что же касается зависимости от состава электролита равновесного потенциала двуокиси марганца φ_{Mn} , то, как было показано А. Келлером [10], она будет различной в кислых и щелочных растворах и выражается уравнениями:

$$\varphi_{Mn} = \text{const} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{щелочные растворы}), \quad (6)$$

$$\varphi_{Mn} = \text{const} - 2,303 \frac{2RT}{F} \text{pH} - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg [Mn^{2+}] \quad (\text{кислые растворы}). \quad (7)$$

Как следует из уравнения (1), это различие связано с тем, что в кислой среде процесс восстановления MnO_2 идет до Mn^{2+} , в щелочной среде до Mn_2O_3 [1].

Применимость уравнений (6) или (7) связана с возможностью растворения Mn_2O_3 по уравнению:



значение pH, при котором происходит в заметной степени растворение Mn_2O_3 , определяется только произведением растворимости $Mn(OH)_2$ и равно приблизительно 8.

В электрохимической кинетике φ_{Mn} и φ_O соответствуют, кроме того, компенсации двух противоположно направленных реакций, т. е.

$$\text{для } \varphi_{Mn} \quad F_1 = F_2, \quad (8)$$

$$\text{для } \varphi_O \quad F_3 = F_4. \quad (9)$$

Поскольку величины F_1 , F_2 , F_3 и F_4 являются функциями потенциала и других параметров, то, решая уравнения (8) и (9) относительно φ_O и φ_{Mn} , получим уравнения (5), (6) и (7).

Обратимый кислородный электрод экспериментально не осуществлен, но термодинамические расчеты дают для $\varphi_O = 1,224 \text{ V}$ по отношению к водородному электроду в том же растворе.

Измерения потенциала окисного угольно-марганцового электрода из чистурской руды в NH_4Cl при $\text{pH} = 5,5$ дают величину $\varphi = 1,050 \text{ V}$ по отношению к водородному электроду в том же растворе, т. е. на $0,174 \text{ V}$ ниже потенциала обратимого кислородного электрода. Кроме того, как показано выше, этот потенциал снижается после эвакуации на $0,071 \text{ V}$, а в смеси с графитом на $0,093 \text{ V}$. Таким образом, можно считать, что разность $\varphi_O - \varphi_{Mn}$ должна быть, во всяком случае, больше $0,245 \text{ V}$ ($0,174 + 0,071$). Последнее находит подтверждение в термодинамических расчетах эдс элемента Лекланше. Согласно Кэй-Томпсон [4] разность $\varphi_O - \varphi_{Mn}$ равна $0,29 \text{ V}$ (при $\text{pH} = 7$).

Следовательно, стационарный потенциал φ окисного угольно-марганцового электрода из чистурской руды при средних величинах pH устанавливается выше равновесного потенциала двуокиси марганца и ниже равновесного потенциала адсорбированного кислорода, т. е.

$$\varphi_O > \varphi > \varphi_{Mn}. \quad (10)$$

* φ_{Mn} , кроме всего прочего, зависит от природы двуокиси марганца (см. сноску на стр. 314).

Если учесть, что величины F_1 и F_3 увеличиваются, а величины F_2 и F_4 уменьшаются с уменьшением потенциала по экспоненциальному закону (причем уменьшение φ приблизительно на 58 mV увеличивает F_1 и F_3 и уменьшает, соответственно, F_2 и F_4 в 10 раз), то уравнения (8) и (9) вместе с неравенством (10) дают для стационарного состояния $F_2 \gg F_1$ и $F_3 \gg F_4$. Или, пренебрегая F_1 , по сравнению с F_2 , и F_4 , по сравнению с F_3 , получим из уравнения (3) для потенциала окисного угольно-марганцового электрода из чиаатурской руды следующее выражение:

$$F_2 = F_3. \quad (11)$$

Следовательно, стационарное состояние установится в этом случае, в основном, как результат компенсации двух процессов — процесса ионизации адсорбированного кислорода и процесса, обратного электрохимическому восстановлению MnO_2 . Иначе говоря, в процессе достижения стационарного состояния происходит уменьшение, против равновесных, как концентрации адсорбированного кислорода, так и концентрации продуктов восстановления двуокиси марганца (Mn_2O_3 или Mn^{2+}). При этом стационарный потенциал будет неравновесным как по отношению к кислороду в газовой фазе, так и по отношению к двуокиси марганца.

С этой точки зрения становится понятным сдвиг потенциала окисного угольно-марганцового электрода в сторону равновесного потенциала двуокиси марганца после удаления адсорбированного кислорода. Этот сдвиг и не должен в точности соответствовать изменению активности кислорода в газовой фазе.

Соотношение $\varphi_0 > \varphi > \varphi_{\text{Mn}}$ найдено экспериментально для неактивных (природных) образцов MnO_2 (чиаатурская руда), при средних величинах pH (5,5). Легко, однако, показать, что при переходе к более кислым растворам разница $\varphi_0 - \varphi_{\text{Mn}}$ будет уменьшаться.

Это видно из сопоставления уравнений (5), (6) и (7), согласно которым в кислых растворах увеличение концентрации ионов H^+ в 10 раз увеличивает φ_0 на 59 mV и φ_{Mn} на 118 mV, т. е. разность $\varphi_0 - \varphi_{\text{Mn}}$ уменьшается на 59 mV. Отсюда следует, что при уменьшении величины pH на 4 единицы (приблизительно при 0,1 N концентрации ионов H^+) $\varphi_0 = \varphi_{\text{Mn}}$, а следовательно, потенциал будет равновесным.

При переходе к еще более кислым растворам φ_{Mn} станет больше φ_0 . Это приведет к тому, что мы получим иное соотношение между потенциалами, а именно $\varphi_{\text{Mn}} > \varphi > \varphi_0$.

Подобное соотношение получается для активных двуокисей марганца типа ИДМ или ГАП в значительно менее кислых растворах. Как следует из указанных выше измерений, потенциал ИДМ в NH_4Cl при pH = 5,5 будет равен 1,279 V, а потенциал ГАП равен 1,271 V по отношению к водородному электроду в том же растворе (пересчитано из данных табл. 1).

С точки зрения термодинамики соотношение между потенциалами $\varphi_{\text{Mn}} > \varphi_0$ означает, что MnO_2 неустойчива и будет постепенно превращаться в более устойчивую форму. Следовательно, измеряемые повышенные потенциалы активных двуокисей марганца, сверх потенциала обратимого кислородного электрода, не будут стабильными и должны уменьшаться со временем.

Рассуждения, подобные изложенным выше для неактивных MnO_2 , приводят для активных двуокисей марганца к следующему соотношению между скоростями: $F_1 > F_2$ и $F_3 < F_4$, а следовательно, уравнение (7) для стационарного состояния примет вид

$$F_1 = F_4. \quad (12)$$

Таким образом, у активных двуокисей марганца (а в сильно кислой среде и у неактивных) стационарное состояние поддерживается в основном, как результат компенсации двух реакций — реакции восстановления MnO_2 и реакции разряда ионов гидроксила с образованием кисло-

рода. Здесь, в отличие от малоактивных двуокисей марганца, в процессе достижения стационарного состояния происходит не уменьшение, а увеличение, против равновесных, концентрации адсорбированного кислорода и концентрации Mn_2O_3 . Из соотношения (12) становится понятным наблюдаемое малое изменение потенциала активных двуокисей марганца после эвакуации. Действительно, в этом случае удаленный эвакуацией адсорбированный кислород появится вновь на поверхности в результате реакции F_4 , т. е. за счет разряда ионов OH^- на сильно положительно заряженной поверхности MnO_2 . Но так как повышенный потенциал MnO_2 поддерживается за счет восстановления двуокиси марганца, то фактически в конечном счете адсорбированный кислород появляется на поверхности MnO_2 за счет разложения MnO_2 . Это, конечно, не означает, что MnO_2 реагирует через стадию образования адсорбированного кислорода. Изменение потенциала, все же наблюдаемое у активных двуокисей, повидимому, связано с некоторым восстановлением MnO_2 в результате реакции F_1 в процессе достижения стационарного состояния.

Рассмотрим теперь на основе изложенных выше представлений поведение окисного угольно-марганцевого электрода при его катодной поляризации. Решение уравнения (4) дает зависимость потенциала от величины катодного тока в стационарном состоянии. Однако практически, при прохождении катодного тока через электрод, стационарное состояние не достигается хотя бы вследствие того, что непрерывно происходит убыль электрохимически активных веществ. Другими словами, при наложении катодного тока на электрод его потенциал понижается вследствие разных причин, которые можно объединить общим понятием поляризации. В зависимости от соотношений между φ , φ_0 и φ_{Mn} будут меняться соотношения между скоростями F_1 , F_2 , F_3 и F_4 и электрод будет непрерывно переходить от одного стационарного состояния к другому, а вследствие этого уравнение (4) будет принимать тот или иной вид.

Не разбирая подробно все частные случаи уравнения (4), можно нарисовать следующую картину разряда окисного угольно-марганцевого электрода.

В присутствии адсорбированного кислорода, для неактивных двуокисей марганца, в интервале потенциалов от φ_0 до φ_{Mn} разряд будет происходить за счет ионизации адсорбированного кислорода; при этом скорость удаления адсорбированного кислорода (F_3) будет больше величины катодного тока.

Поскольку электрическая емкость, обусловленная адсорбированным кислородом, сравнительно мала, то в начале разряда будет происходить резкое падение потенциала. Начиная от потенциала φ_{Mn} и ниже, разряд происходит уже как за счет ионизации еще оставшегося адсорбированного кислорода, так и за счет восстановления MnO_2 .

В случае активных двуокисей марганца, для которых $\varphi_{Mn} > \varphi_0$ только в начале разряда, картина будет иной. Пока потенциал электрода не достиг потенциала φ_0 , разряд происходит за счет восстановления MnO_2 , но как только потенциал упадет ниже φ_0 , на электроде идут одновременно как реакция восстановления MnO_2 , так и процесс ионизации адсорбированного кислорода.

В связи с этим рассмотрим влияние удаления адсорбированного кислорода на разрядные кривые элементов Лекланше.

Как было показано выше, удаление адсорбированного кислорода снижает начальный стационарный потенциал положительного электрода; следовательно, в этом случае разряд элемента начинается при более низких потенциалах. Далее, в этом случае весь катодный ток пойдет на восстановление MnO_2 , а это значит, что при постоянном токе i и в отсутствии адсорбированного кислорода зерно MnO_2 будет находиться под большей поляризацией, чем в присутствии адсорбированного кислорода.

С одной стороны, это приводит к снижению потенциала, при котором происходит разряд, а с другой — к уменьшению коэффициента использования MnO_2 .

Следовательно, уменьшение емкости элемента Лекланше после эвакуации происходит, во-первых, за счет неиспользования емкости, обусловленной адсорбированным кислородом; во-вторых, за счет уменьшения коэффициента использования MnO_2 вследствие повышения плотности тока на отдельных зернах MnO_2 (при уменьшении силы разрядного тока влияние этого фактора будет уменьшаться, что согласуется с приведенными выше результатами эксперимента); в-третьих, за счет понижения потенциала, при котором происходит разряд. В этом случае, например, при разряде до напряжения 1V элемент отдает очень малый процент имеющейся у него емкости. Ясно, что при более глубоких разрядах (например до 0,5 V влияние этого фактора уменьшается, что подтверждается данными табл. 2.

Экспериментально найденное влияние эвакуации на емкость элементов Лекланше дает возможность сделать некоторые заключения о свойствах кислорода, адсорбированного на поверхности MnO_2 или графита, и о механизме реакции электрохимического восстановления двуокиси марганца.

Как следует из изложенных выше представлений, для объяснения уменьшения потенциала электрода из двуокиси марганца после удаления адсорбированного кислорода, нам нужно было предположить, что процесс восстановления MnO_2 не происходит через стадию образования адсорбированного кислорода, т. е. концентрация адсорбированного кислорода не пополняется за счет кислорода, находящегося в решетке MnO_2 , или, иными словами, адсорбированный кислород не находится в равновесии с химически связанным кислородом. Но для объяснения влияния эвакуации на емкость элементов Лекланше одного этого предположения недостаточно. Для этого нужно еще предположить, что связь адсорбированного кислорода с поверхностью MnO_2 или графита настолько прочна, что при понижении потенциала электрода до потенциала приблизительно на 0,25—0,30 V ниже потенциала обратимого кислородного электрода на поверхности двуокиси марганца еще остается такое количество адсорбированного кислорода, которое заметно влияет на кинетику разряда MnO_2 . Но так как количество адсорбированного кислорода на электроде мало по сравнению с химически связанным кислородом, то увеличение емкости электрода из двуокиси марганца, обусловленное ионизацией адсорбированного кислорода и понижением плотности тока на зернах MnO_2 , должно дать эффекты значительно меньшие наблюдаемых на опыте.

Более существенным фактором в увеличении емкости в присутствии адсорбированного кислорода является повышение потенциала разряда электрода, что эквивалентно повышению скорости восстановления MnO_2 (F_1) при постоянном потенциале φ . Таким образом, здесь мы сталкиваемся с фактом значительного влияния малых количеств адсорбированного кислорода на скорость электрохимического восстановления MnO_2 .

Подобное влияние малых количеств адсорбированного кислорода на скорость электрохимического растворения платины в соляной кислоте было найдено Эршлером [11]. Возможно, что объяснение заметного влияния малых количеств адсорбированного кислорода на скорость восстановления MnO_2 нужно искать на пути, указанном Эршлером в его работах по пассивности платины.

Не исключена также возможность и того, что в случае электрода из двуокиси марганца при удалении с него адсорбированного [12] кислорода увеличивается контактное сопротивление MnO_2 — токоотвод. В этом случае все факты, связанные с влиянием эвакуации на емкость элементов Лекланше, могут быть хорошо объяснены. Однако на основе только од-

ного этого предположения нельзя объяснить влияния эвакуации на потенциал MnO_2 .

В заключение выражаем благодарность Г. Г. Морозову за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов настоящей работы.

Выводы

1. Установлено, что потенциал различных образцов двуокиси марганца, а также их смесей с графитом, снижается после предварительной эвакуации из них адсорбированных газов при комнатной температуре.

2. Емкость элементов Лекланше понижается после предварительной эвакуации газов из его положительного полюса, причем это понижение увеличивается с увеличением силы разрядного тока.

3. Влияние эвакуации на емкость и потенциал обратимо и связано с десорбцией и адсорбцией кислорода.

4. Показано, что указанные выше экспериментальные факты связаны с тем, что:

(а) отсутствует равновесие между адсорбированным кислородом и кислородом, химически связанным в решетке MnO_2 ;

(б) адсорбированный кислород прочно связан с поверхностью MnO_2 и графита.

5. Показано, что потенциал окисного угольно-марганцевого электрода, измеряемый на воздухе, является стационарным, а не равновесным.

Институт связи сухопутных войск
им. К. Е. Ворошилова
Лаборатория химических источников тока
г. Мытищи

Поступила
10.IX.1946.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Arndt, Walter, E. Zender. Z. angew. Chem. 39, 1426, 1926.
2. C. Drucker u. A. Finkelstein, Galvanische Elemente und Akkumulatoren, Leipzig, 1932.
3. C. Droschmann, Trockenbatterien, Leipzig, 1944.
4. M. de Kay Thompson, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 58, 167, 1935.
5. Анимов и Томашев, Журн. физ. химии 8, 623, 1936; 12, 414, 1938.
6. А. Фрумкин. Труды II Всесоюз. конфер. по коррозии, т. I, изд. АН СССР, 1940.
7. Шультин, Журн. физ. химии 15, 359, 1941; 15, 370, 1941.
8. Некрасов, Журн. физ. химии 11, 84, 1938.
9. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 346, 1941; Докл. АН СССР 33, 446, 1941; 33, 451, 1941.
10. A. Keller, Ztschr. Elektrochem. 37, 342, 1931.
11. Б. Эршлер, Журн. физ. химии 14, 357, 1940; Докл. АН СССР, 37, 262, 1942.
12. Е. Кучинский и Б. Эршлер, О механизме действия окисно-никелевого электрода, Журн. физ. химии 20, 539, 1946.