

П. Д. ЛУКОВЦЕВ

### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 XII 1952)

Представление об электронном механизме восстановления  $WO_3$ , развиваемое в работах В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина (1, 2), встретило возражение со стороны Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой (3, 4), которые считают, что восстановление  $WO_3$  не связано с его электронной проводимостью, а осуществляется испаряющимся с катода атомарным водородом, в соответствии с теорией перенапряжения водорода, предложенной Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым (5).

По Н. И. Кобозеву и В. В. Монблановой, хотя  $MnO_2$  является типичным полупроводником (с проводимостью большей, чем  $WO_3$ ), соединение это, взятое в состоянии свободно взвешенной суспензии, «совершенно не восстанавливается ни на одном из катодов от Pt до амальгамированного Pb», на которых идет восстановление суспензии  $WO_3$ . Н. И. Кобозев (4) отмечает, «что при своем электровосстановлении суспензия  $WO_3$  практически не оказывает деполяризующего действия на катоды. Следовательно, она «не сдирает» H-атомы непосредственно с катода и не образует экранирующего промежуточного электрода, на котором непосредственно током высаживаются H-атомы». Утверждение Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой о принципиально отличном поведении суспензий  $WO_3$  и  $MnO_2$  при их восстановлении на ртутном катоде было подвергнуто опытной проверке.

На рис. 1 изображены кривые зависимости потенциала стационарного ртутного электрода ( $S = 12,6 \text{ см}^2$ ) от логарифма плотности тока при катодной поляризации в 1 N  $H_2SO_4$  как в присутствии, так и в отсутствие взвешенных частичек  $WO_3$  и  $MnO_2$ . Поляризационные измерения производились в стеклянном приборе в атмосфере водорода с принятием предосторожностей, необходимых при измерении перенапряжения водорода. В каждом опыте сначала измерялось перенапряжение водорода в 1 N  $H_2SO_4$ , а затем в катодное пространство вводилась суспензия  $WO_3$  или  $MnO_2$  в той же кислоте, предварительно освобожденная от растворенного кислорода продуванием газообразного водорода.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что для перенапряжения водорода  $\eta$  на ртутном катоде в 1 N  $H_2SO_4$  справедлива следующая зависимость:  $\eta = 1,48 + 0,12 \lg i$  ( $i$  — плотность тока). В присутствии суспензии  $WO_3$  для перенапряжения справедливо следующее выражение:  $\eta = 0,80 + 0,09 \lg i$ , т. е. появление в электролите взвешенных частичек  $WO_3$  сдвигает потенциал на 0,6 в (при  $i = 10^{-3} \text{ а/см}^2$ ) в положительную сторону. При этом наблюдается заметное на глаз посинение соприкасающихся с катодом частичек суспензии. Введение в электролит

взвешенных частичек  $MnO_2$  при плотности тока  $1 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> не вызывает изменения потенциала электрода, однако при уменьшении силы тока происходит резкий сдвиг потенциала на 1,6 в вплоть до потенциала Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-электрода в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Последующее увеличение плотности тока от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> практически не изменяет потенциала катода. При дальнейшем увеличении силы поляризующего тока наступает резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону вплоть до значения, соответствующего потенциалу выделения водорода в чистом растворе кислоты. Последующее уменьшение силы тока приводит к изменению потенциала согласно зависимости, выражаемой кривой перенапряжения водорода, а при плотности тока ниже  $2 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> потенциал снова резко сдвигается в положительную сторону.

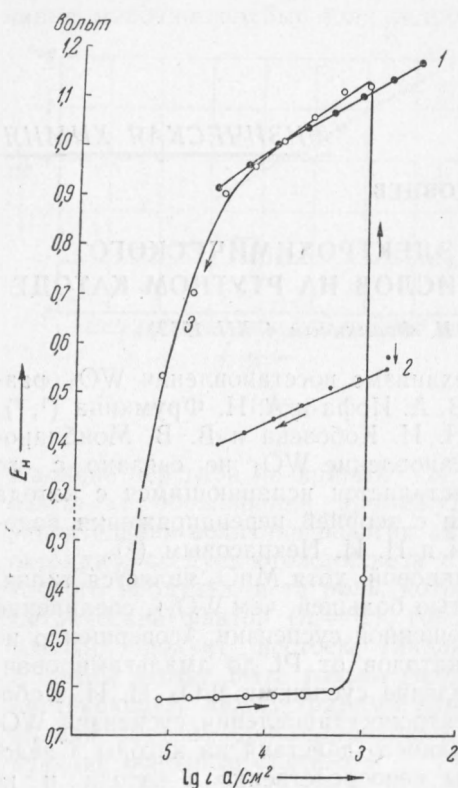


Рис. 1. Зависимость потенциала  $E_H$  стационарного ртутного катода от логарифма плотности тока: 1—в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2—в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + WO<sub>3</sub>; 3—в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MnO<sub>2</sub>. Стрелки показывают направление изменения тока при измерении потенциала

$1 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> имеет практически то же значение, что и в случае ртутного катода, равное — 0,54 в. В этих условиях наблюдается некоторое изменение потенциала во времени: при поляризации электрода большими токами — в положительную сторону, а при поляризации малыми токами — в отрицательную, вследствие чего кривые  $\eta$  ( $\lg i$ ) прямого и обратного хода не совпадают.

Введение суспензии MnO<sub>2</sub> в катодное пространство при больших плотностях тока не отражается на величине потенциала электрода, но при уменьшении силы тока, начиная с плотностей тока  $4 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> и ниже, наблюдается резкий сдвиг потенциала вплоть до значения на 0,14 в более положительного, чем потенциал обратимого водородного электрода. При увеличении силы тока на кривых наблюдается петля

Учитывая, что Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова считают принципиально отличными условия восстановления свободных частиц суспензий от условий восстановления частиц, осевших на катоде, появление которых неизбежно в опытах с горизонтальным катодом, опыты были повторены с вертикальным амальгамированным медным катодом (стержень диаметром 2,6 мм, погруженный в электролит на 15 мм). Результаты опытов представлены на рис. 2.

Зависимость перенапряжения от плотности тока в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для амальгамированного медного катода выражается уравнением  $\eta = 1,40 + 0,12 \lg i$ , т. е. перенапряжение на 0,08 в ниже, чем на чистой ртути\*. В присутствии суспензии WO<sub>3</sub> потенциал этого электрода при плотности тока

от плотности тока в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для амальгамированного медного катода выражается уравнением  $\eta = 1,40 + 0,12 \lg i$ , т. е. перенапряжение на 0,08 в ниже, чем на чистой ртути\*. В присутствии суспензии WO<sub>3</sub> потенциал этого электрода при плотности тока

\* При низких плотностях тока наблюдается дополнительное снижение потенциала, вероятно, связанное с наличием загрязнений, которых трудно полностью избежать при измерении перенапряжения на амальгамированной меди.

гистерезиса, аналогичная той, которая наблюдалась на ртутном катоде, хотя и слабее выраженная\*.

Тот факт, что наблюдаемый сдвиг потенциала не обусловлен присутствием каких-либо растворимых веществ, был проверен следующим образом. После снятия поляризационной кривой в присутствии  $MnO_2$  опыт был прерван на двое суток, в течение которых взвешенные частички осели на дно прибора. Не перемешивая раствора, была снята поляризационная кривая, которая оказалась идентичной кривой, снятой в чистой  $1 N H_2SO_4$ . После перемешивания раствора при малых плотностях тока вновь наблюдался сдвиг потенциала электрода в положительную сторону.

Изложенные выше экспериментальные результаты указывают на отсутствие принципиальной разницы в поведении  $WO_3$  и  $MnO_2$ . Оба эти окисла в состоянии свободно взвешенной суспензии восстанавливаются на горизонтальном ртутном и на вертикальном амальгамированном катодах, или, применяя терминологию Н. И. Кобозева, оказывают деполаризующее действие, причем последнее находится в соответствии с их окислительно-восстановительным потенциалом.

Восстановление  $MnO_2$  при потенциалах значительно более положительных, чем потенциал обратимого водородного электрода, указывает на то, что ни о каком участии атомарного водорода в этом процессе не может быть и речи. Восстановление  $MnO_2$  происходит как за счет подачи электронов из внешней цепи, так и за счет электрохимического взаимодействия  $MnO_2$  с ртутью. Противопоставление Н. И. Кобозевым<sup>(4)</sup> химического взаимодействия  $MnO_2$  с ртутью электрохимическому противоречит современной теории коррозии металлов, рассматривающей коррозионный процесс как результат сопряженных электрохимических реакций на поверхности электрода.

Одной из причин различий в поведении  $WO_3$  и  $MnO_2$ , наблюдаемых при поляризациях большими плотностями тока, является повышение электропроводности  $WO_3$  при переходе в  $W_2O_5$ , благодаря которому с повышением силы тока условия контакта частичек  $WO_3$  с катодом улучшаются, что облегчает процесс их катодного восстановления (см. изменение потенциала во времени на рис. 2).

Условия контакта  $MnO_2$  с катодом хуже, чем у  $WO_3$ , так как частички  $MnO_2$ , обладая отрицательным зарядом, могут отталкиваться от отрицательно заряженной поверхности катода, что должно особенно сказываться

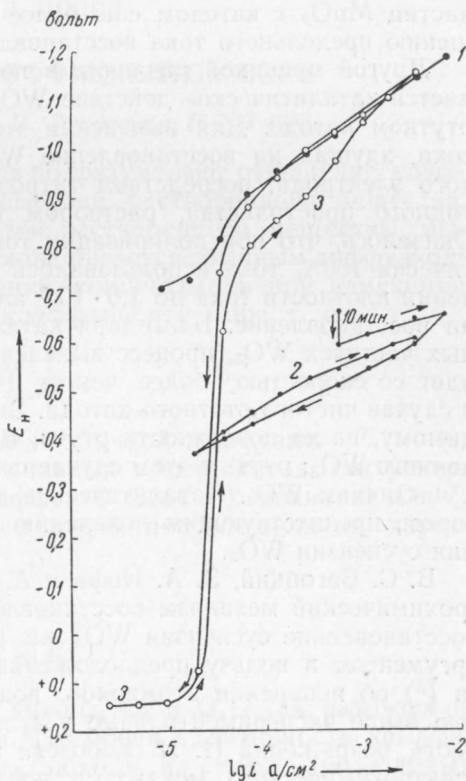


Рис. 2. Зависимость потенциала  $\epsilon_H$  амальгамированного медного катода от логарифма плотности тока: 1 — в  $1 N H_2SO_4$ ; 2 — в  $1 N H_2SO_4 + WO_3$ ; 3 — в  $1 N H_2SO_4 + MnO_2$ .

\* Наличие большой петли на поляризационной кривой в опытах с ртутным катодом (см. рис. 1) связано с тем, что при измерениях одновременно с увеличением силы тока возрастало количество частиц  $MnO_2$ , осевших на катод.

ваться при сильных катодных поляризациях. Кроме того, при восстановлении  $MnO_2$  контакт частичек с катодом не только не улучшается, а наоборот, происходит непрерывное его нарушение, так как образовавшиеся в месте контакта  $MnO_2$  с катодом низшие окислы марганца растворяются в кислоте\*. При достижении определенной плотности тока наступают постоянные обрывы контакта, что кладет верхний предел скорости восстановления. При больших плотностях тока уменьшение скорости выделения водорода на величину предельного тока восстановления  $MnO_2$  не сказывается заметно на потенциале электрода, который сохраняет поэтому практически то же значение, что и в отсутствие  $MnO_2$ . При переходе от горизонтального катода к вертикальному условия контакта частиц  $MnO_2$  с катодом еще более ухудшаются, что приводит к уменьшению предельного тока восстановления суспензии  $MnO_2$ .

Другой причиной различия в поведении суспензий  $WO_3$  и  $MnO_2$  является каталитическое действие  $WO_3$  на процесс выделения водорода на ртутном катоде. Для выяснения этого вопроса была определена доля тока, идущая на восстановление  $WO_3$  при катодной поляризации ртутного электрода, посредством титрования суспензии, извлеченной из катодного пространства, раствором  $KMnO_4$  до перехода  $W_2O_5$  в  $WO_3$ . Оказалось, что при поляризации током плотностью  $3,1 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> практически 100% тока использовалось на восстановление  $WO_3$ . При увеличении плотности тока до  $1,6 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> только 39% тока использовалось на восстановление. Благодаря каталитическому действию восстановленных частичек  $WO_3$ , процесс выделения водорода при этих потенциалах идет со скоростью, более чем в  $10^4$  раз превышающей скорость его в случае чистого ртутного катода. Выделение водорода происходит, повидимому, не на поверхности ртути, а на поверхности частично восстановленного  $WO_3$ ; ртуть в этом случае служит только для подвода электронов к частичкам  $WO_3$ . Каталитическое действие  $WO_3$  является вторым фактором, препятствующим появлению предельного тока при восстановлении суспензии  $WO_3$ .

В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин (<sup>1, 2</sup>), обнаружив электрохимический механизм восстановления  $WO_3$ , тем самым показали, что восстановление суспензии  $WO_3$  на ртутном катоде не может служить аргументом в пользу предположения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова (<sup>5</sup>) об испарении атомарного водорода с ртутного катода. Изложенные выше экспериментальные результаты указывают на несостоятельность возражений Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой (<sup>3, 4</sup>) против электрохимического механизма восстановления твердых окислов, подтверждая, таким образом, выводы В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина.

Выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и замечания при обсуждении результатов.

Поступило  
3 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443 (1946). <sup>2</sup> В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 26, 241 (1947). <sup>3</sup> Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, 22, 1511 (1948). <sup>4</sup> Н. И. Кобозев, ЖФХ, 26, 133 (1952). <sup>5</sup> Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem., 36, 529 (1930).

\* Марганец в виде  $Mn^{++}$  обнаруживается аналитически в растворе, извлеченном из катодного пространства.