

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС СИСТЕМЫ Pb^{4+}/Pb^{2+} НА РАЗНЫХ АНОДАХ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

П. К. АГАСЯН, М. А. СИРАКАНЯН и Е. Т. КРИСТОСТУРЯН

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 IV 1977

Изучено электрохимическое поведение уксуснокислых растворов свинца (II) на разных анодах: свинцовом, графитовом, платиновом, платинированном платиновом, из двуокиси свинца, осажденной на разные основы. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие генерацию Pb^{4+} со 100% выходом по току.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

В настоящем сообщении приведены данные об оптимальных условиях электрогенерации Pb^{4+} со 100% выходом по току, изложенных нами ранее в [1].

Известные в литературе немногочисленные работы относятся лишь к препаративному синтезу Pb^{4+} при больших плотностях тока генерации [2—6]. Так как наша задача заключалась в электросинтезе с малыми плотностями тока малых количеств Pb^{4+} , который в момент выделения мог бы непосредственно взаимодействовать с определяемыми восстановителями, то мы изучали выход по току генерации Pb^{4+} из диацетата свинца на разных анодах из различных материалов в ледяной уксусной кислоте, содержащей ацетат калия. При этом имелось ввиду также возможное влияние воды, присутствующей в том или ином количестве в фоновом растворе, которая приводила бы к разложению продукта электролиза. Поляризационные кривые $E = f(I)$, снятые коммутаторным способом, служили основой исследования указанных факторов.

Анализ кривых $E = f(I)$ с применением электрода из свинцового стержня при температуре $22 \pm 0,1^\circ$ (термостатированный режим) в растворах ацетата калия в ледяной уксусной кислоте (фон) и диацетата свинца + фон подтвердил, что в этих условиях окисление Pb^{2+} на этом аноде практически не имеет места. Учитывая потенциалы, приобретаемые электродом при его анодной поляризации, можно предположить, что происходит растворение металлического свинца.

Результаты подобного же исследования с использованием графитового (пропитанного парафином под вакуумом) электрода :

$S_{\text{вид}} = 4,5 \text{ см}^2$ на том же фоне, содержащем диацетат свинца, при той же температуре показали, что окисление как фона, так и фон+диацетат свинца протекает при больших положительных значениях потенциала электрода. При этом заметно, что имеет место окисление Pb^{2+} . 100% эффективность окисления свинца (II) при заданных условиях не достигалась. Наблюдалось лишь ее некоторое возрастание при небольших величинах тока электролиза ($\sim 0,5\text{—}1 \text{ ма}$), отвечающих потенциалу электрода $+1,370\text{—}1,400 \text{ в}$ относительно насыщенного каломельного электрода (отн. нас. к. э.). Это связало с происходящей наряду с частичным электроокислением на аноде Pb^{2+} разрядкой кислорода из фонового раствора. Потенциал начала анодного окисления Pb^{2+} соответствует $\sim 1,2 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.) и лежит в области потенциалов электрода, близких к разложению фона.

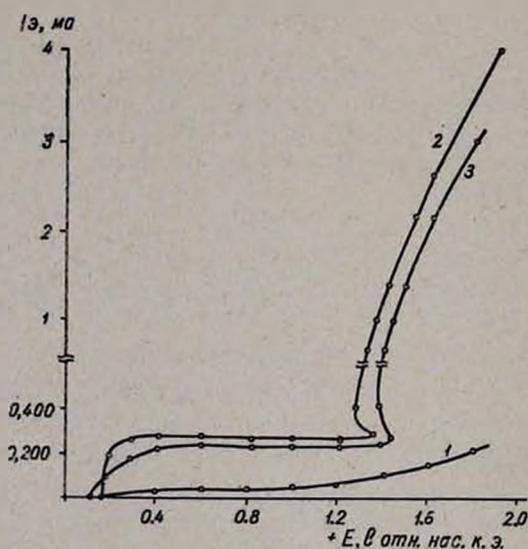


Рис. 1. Кривые $E=f(i)$ платинового электрода. $S=2 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$.
1 — $0,6 \text{ М } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{К}$ в ледяной уксусной кислоте (фон),
2 — фон + $1 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 3 — фон + $0,5 \text{ М } \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Иная картина наблюдалась на платиновом электроде с $S_{\text{вид}} = 2 \text{ см}^2$. Соответствующие кривые $E=f(i)$ в тех же условиях приведены на рис. 1. На кривой $E=f(i)$ появляется некоторый перегиб, соответствующий небольшим значениям тока электролиза ($200\text{—}250 \text{ мка}$) при потенциалах электрода $+1,250\text{—}1,400 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.). Дальнейшее увеличение тока электролиза вызывает закономерное возрастание эффективности тока анодного процесса (до $\sim 93\%$). По всей вероятности, оно связано с тем, что генераторный электрод уже работает как платиновый анод, покрытый двуокисью свинца.

Представляло интерес изучить также зависимость эффективности тока окисления Pb^{2+} на платиновом аноде от температуры электролита. При этом имелось ввиду, что повышение температуры будет

способствовать растворению пленки двуокиси свинца с поверхности электрода.

Исследования показали, что, как и в предыдущем случае ($t=22^\circ$), при весьма малых величинах тока электролиза ($J_s \leq 0,030 \text{ ма}$), когда еще платиновый электрод не пассивируется окисной пленкой (при 75° из-за ее растворения), окисление Pb^{2+} происходит со 100% эффективностью уже при величинах тока электролиза 50—800 $\mu\text{ка}$, отвечающих потенциалам анода +0,03—130 в (отн. нас. к. э.). При более положительных значениях эффективность тока падает, т. к. заметно возрастает фоновый ток.

При изучении поведения платинового сетчатого анода с $S_{\text{вид}} = 18 \text{ см}^2$ при 22° на кривых ток—потенциал не наблюдается появления ранее отмеченных явлений перегиба и образования пленки, что можно объяснить малыми плотностями тока электролиза.

Аналогичные исследования проведены с платинированным платиновым электродом, учитывая его высокоразвитую поверхность с многочисленными активными центрами, способными катализировать процесс окисления Pb^{2+} . При этом, естественно, плотность тока электролиза оставалась бы малой. Однако, если при температуре электролита 22° процесс частичного окисления депольризатора наблюдался, то при 75° он практически отсутствовал, т. е. разрядка фона на таком электроде заметно облегчалась.

Интересные результаты получились на электроде, приготовленном путем электролитического осаждения двуокиси свинца на платиновом сетчатом электроде с $S_{\text{вид}} = 18 \text{ см}^2$. Кривые $E=f(i)$, построенные в отсутствие и присутствии 1 М диацетата свинца на фонах, приведены на рис. 2. На фоне II пределы значений потенциалов анода (+1,60——1,260 в отн. нас. к. э.) и величины тока электролиза (до 3,5 ма), отвечающие 100% выходу по току окисления Pb^{2+} , более широки, чем на фоне I. При более положительных значениях потенциалов анода эффективность тока окисления Pb^{2+} падает, остается постоянной ($\sim 90\%$) при содержании депольризатора 1 М на фоне II и падает до 80% при уменьшении концентрации ацетата калия в 2 раза.

Однако работать с этим электродом очень неудобно, т. к. сцепление двуокиси свинца с платиновой основой очень слабое и покрытие рассыпается, не говоря уж о том, что величина тока электролиза, необходимая для окисления депольризатора со 100% выходом, ограничена.

Попытка заменить основу электрода для получения более стойкого рабочего анода путем никелирования платиновой сетки перед осаждением двуокиси свинца хотя и увенчалась успехом, но полученные результаты с электрохимической точки зрения оказались аналогичными предыдущим. Повышение температуры электролита привело к расширению интервала величин тока электролиза, обеспечивающих окисление Pb^{2+} со 100% выходом.

Однако несмотря на то, что кривые поляризации показали протекание окисления Pb^{2+} со 100% эффективностью тока, кулонометрического титрования, например гидрохинона, осуществить в этих условиях не удалось. Многочисленные опыты показали, что, хотя на аноде и протекает окисление Pb^{2+} , продуктом его из-за гидролиза полученных электросинтезом микроколичеств Pb^{4+} является двуокись свинца, т. е. направление процесса и выход Pb^{4+} зависят от тщательного обезвоживания уксусной кислоты и диацетата свинца. Поэтому казалось целесообразным изучить кривые ток—потенциал разных электродов в среде обезвоженной уксусной кислоты с различными содержаниями безводного диацетата свинца и ацетата калия. Изучение проводили на платиновом, графитовом и из двуокиси свинца анодах, т. к. эти 3 генераторных электрода более целесообразны с точки зрения успешного протекания данного анодного процесса на фоне ледяной уксусной кислоты.

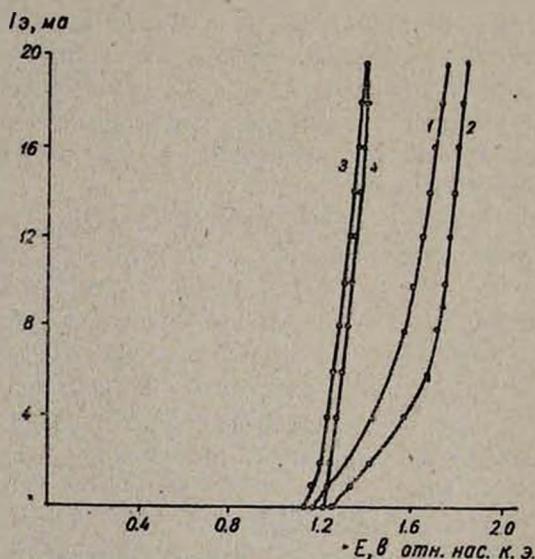


Рис. 2. Кривые $E=f(I)$ анода из двуокиси свинца, электроосажденной на платиновом сетчатом электроде. $S_{\text{вид}}=16 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$. 1—0,3 М CH_3CO_2K в ледяной уксусной кислоте (фон I), 2—0,6 М CH_3CO_2K в такой же кислоте (фон II), 3—фон I+1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 4—фон II+1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$.

На кривых $E=f(i)$ платинового анода с $S_{\text{вид}}=2 \text{ см}^2$ при температуре электролита 22° в обезвоженной уксусной кислоте, содержащей 10% по объему уксусного ангидрида, 0,3 или 0,6 М ацетата калия (фон I или II, соответственно), а также 0,5 или 1 М диацетата свинца, уже не появляется перегиба (покрытие поверхности электрода пленкой не наблюдается также визуально), эффективность тока окисления Pb^{2+} подходит к 100%, но только при малых значениях величины тока электролиза (250—500 $\mu\text{ка}$).

Из кривых $E=f(i)$ графитового электрода в тех же условиях видно, что как в ледяном уксуснокислом растворе диацетата свинца, так и при обезвоживании этого раствора анодный процесс окисления Pb^{2+} не протекает со 100% эффективностью тока.

Только применение анода из электроосажденной двуокиси свинца на никелевой пластинке с $S_{\text{внд}}=40 \text{ см}^2$ обеспечивало необходимый выход тока генерации даже при комнатной температуре. Кривые зависимости ток—потенциал этого электрода в аналогичных условиях иллюстрированы на рис. 3, а рассчитанные по ним $\tau_1^0 = f(j_0)$ — на рис. 4. Как показывают приведенные данные, возрастание концентрации вспомогательного реагента и фонового электролита приводит к увеличению области величин тока электролиза (до 20 ма), в пределах которой соблюдается 100% выход по току.

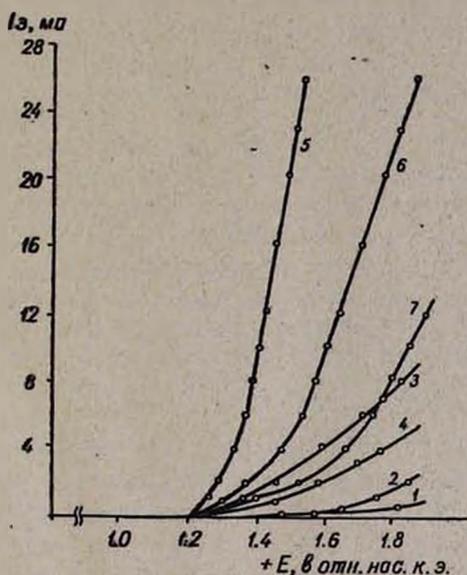


Рис. 3. Кривые $E=f(i)$ анода из двуокиси свинца, электроосажденной на никелевой пластинке. $S_{\text{внд}}=40 \text{ см}^2$, $t=22^\circ$. 1 — 0,3 М CH_3CO_2K в обезвоженной уксусной кислоте (фон I), 2 — 0,6 М CH_3CO_2K в такой же кислоте (фон II), 3 — фон I + 1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 4 — фон I + 0,5 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 5 — фон II + 1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 6 — фон II + 0,5 М $Pb(CH_3CO_2)_2$, 7 — фон II + 0,1 М $Pb(CH_3CO_2)_2$.

Полученные результаты еще раз подтвердили, что на аноде из электроосажденной двуокиси свинца окисление Pb^{2+} протекает более эффективно, чем на платине и графите, несмотря на меньшее перенапряжение разрядки фона на первом электроде, т. к. процесс окисления Pb^{2+} происходит при заметно менее положительных значениях потенциала рабочего анода.

Для подтверждения того, что продуктом окисления в данном случае является именно Pb^{4+} , а не двуокись свинца, и эффективность тока, рассчитанная по кривым поляризации, соответствует действитель-

ности, предварительно генерировали предполагаемый продукт в количестве, теоретически необходимом для кулонометрического титрования $\sim 90\%$ заданных количеств гидрохинона. Затем после внесения последнего в электролитическую ячейку завершали кулонометрическое титрование с индикацией конечной точки титрования потенциометрически при $i=0$ с автоматической записью кривых потенциал электрода (E)—время генерации (τ). Результаты этих экспериментов приведены в [1].

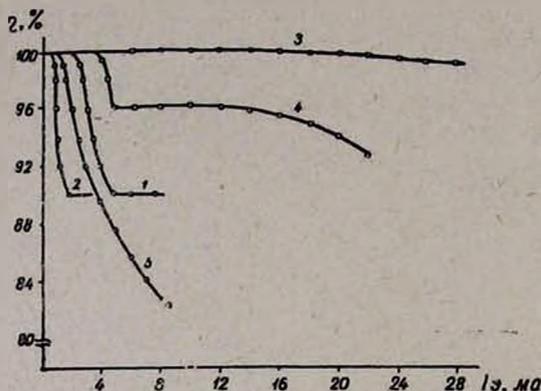


Рис. 4. Кривые $\eta\% = f(J_0)$. Электрод — двуокись свинца, электроосажденная на никелевой пластинке. $S_{\text{вид}} = 40 \text{ см}^2$, $t = 22^\circ$.
 1 — фон I + 1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 2 — фон I + 0,5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$,
 3 — фон II + 1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 4 — фон II + 0,5 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$,
 5 — фон II + 0,1 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Таким образом, установлены оптимальные условия, обеспечивающие генерацию именно Pb^{4+} со 100% выходом по току: анолит—обезвоженная уксусная кислота, содержащая 0,6 M ацетата калия, 1 M диацетата свинца и 10% по объему уксусного ангидрида, котолит—0,6 M ацетата калия в ледяной уксусной кислоте, генераторный анод—двуокись свинца, электроосажденная на никелевой пластинке, катод—платиновая пластинка, плотность тока генерации 0,025—0,5 ма/см^2 .

ՔԱՅԱԽԱՔՔՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏԱՐԲԵՐ ԱՆՈՒՆԵՐԻ ՎՐԱ $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ ՌԵԴՕՔՍ ՍԻՍՏԵՄԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԵՄԻՍՏՐԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅՔԸ

Պ. Կ. ԱՂԱՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ և Ե. Թ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Pb^{2+} -ի քաղցախաթթվային լուծույթների էլեկտրաքիմիական բնույթը տարբեր անոդների՝ կապարի, պլատինի, պլատինապատված պլատինի, տարբեր հիմքերի վրա նստեցրած կապարի դիօքսիդի վրա:

Որոշված են Pb^{4+} -ի էլեկտրոտինիթեզի 100% ելքը ըստ հոսանքի ստացման օպտիմալ պայմանների:

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Pb^{4+}/Pb^{2+} REDOX SYSTEMS ON DIFFERENT ANODES IN ACETIC ACID MEDIUM

P. K. AGHASSIAN, M. A. SIRAKANIAN and E. T. KRISTOSTURIAN

The electrochemical behaviour of acetic acid solutions of Pb^{2+} on different anodes (lead, graphite, platinum, galvanized platinum, PbO_2 deposited on different materials) has been studied.

Optimum conditions to provide generation of Pb^{4+} in 100% yield at a given current have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. К. Агасян, М. А. Сиракян, ЖАХ, 26, 993 (1971).
2. С. Schall, W. Melzer, Z. Electrochem., 28, 474 (1922).
3. М. Я. Фиошин, В. А. Гуськов, ДАН СССР, 112, 303 (1957).
4. К. Elbs, Z. Electrochem., 3, 70 (1896).
5. М. Я. Фиошин, Л. Л. Казакова, ЖОХ, 28, 2005 (1958).
6. В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцян, М. Я. Фиошин, С. С. Кругликов, Л. Л. Казакова, Труды МХТИ им. Менделеева. Электрохимия, вып. 32, 1961, стр. 249.