

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ СВИНЦА В РЕАКЦИЯХ С АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ.

Лепин С. С.

научный руководитель канд. хим. наук Королева Г. А.  
Сибирский федеральный университет

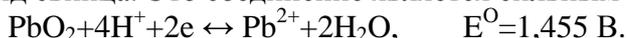
Благодаря высокой удельной емкости, отрицательному значению электродного потенциала, невысокой цене и доступности алюминий представляет собой большой интерес для разработчиков гальванических элементов (ГЭ). В настоящее время ГЭ являются наиболее перспективным электрохимическим способом преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую. Промышленность в основном выпускает гальванические элементы с использованием цинковых анодов и катодов из оксидов марганца, меди, ртути, серебра и свинца. Промышленных гальванических элементов с алюминиевым анодом нет, что связано со склонностью алюминия к коррозии и пассивации. В настоящее время во многих странах ведутся исследования по поиску оптимальных окислителей и способов замедления коррозии алюминия и пассивации. Актуальным остается вопрос о поиске материалов для изготовления катода.

В данной работе проводится оценка окислительной способности оксидов свинца -  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в реакциях с алюминием в различных системах. Компоненты систем подбирались таким образом, чтобы окислительная способность рассматриваемых оксидов возрастала. Для выбора наиболее приемлимых систем необходимо рассчитать значения стандартных потенциалов изучаемых окислительно-восстановительных пар с учетом влияния химических взаимодействий и измерить их величины в условиях, отличных от стандартных.

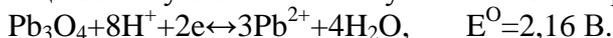
Для решения поставленных задач нами использован метод расчета химических равновесий в реальных условиях и потенциометрический анализ.

Рассмотрим взаимодействие алюминия с соединениями свинца (IV).

Как известно, соединения  $Pb(IV)$  проявляют окислительные свойства, поэтому разработчики гальванических элементов широко применяют в качестве окислителя диоксид свинца. Это соединение является сильным окислителем в кислотной среде:

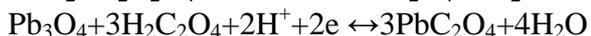
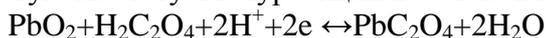


Еще большую окислительную активность проявляет сурик ( $Pb_3O_4$ ):



Потенциалы этих окислителей в кислой среде можно повысить, если восстановленную форму ( $Pb^{2+}$ ) связать в устойчивый комплекс или малорастворимое соединение.

Рассмотрим поведение  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в слобокислотной среде, содержащей щавелевую кислоту. Полуреакции восстановления этих соединений имеют вид:



Стандартные потенциалы этих полуреакций рассчитаем по формуле:

$$E^0_{PbO_2, H_2C_2O_4, H^+/PbC_2O_4} = E^0_{PbO_2} - 0,059/2 \cdot \lg PP(PbC_2O_4) + 0,059 \lg K_{06}(H_2C_2O_4) =$$

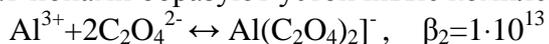
$$= 1,445 - 0,059/2 \lg 4,8 \cdot 10^{-10} + 0,059 \lg 3,02 \cdot 10^{-6} = 1,41 \text{ В}$$

$$E^0_{Pb_3O_4, H_2C_2O_4, H^+/PbC_2O_4} = E^0_{Pb_3O_4, H^+/Pb^{2+}} - 0,059 \cdot 3/2 \cdot \lg PP(PbC_2O_4) + 0,059 \cdot 4/2 \cdot \lg K_{06}(H_2C_2O_4) =$$

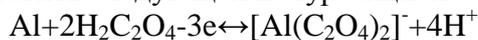
$$= 2,41 \text{ В.}$$

Таким образом, окислительная способность оксида  $Pb_3O_4$  в присутствии щавелевой кислоты возрастает.

Рассмотрим поведение алюминия в этих же условиях. Катионы алюминия с оксалат-ионами образуют устойчивые комплексные ионы:



Следовательно, процесс окисления алюминия щавелевой кислотой можно представить следующей полуреакцией:



Стандартное значение потенциала этой полуреакции вычисляем по формуле:

$$E^{\circ}_{[Al(C_2O_4)_2]^{-}, H^{+}/Al, H_2C_2O_4} = E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} - 0,059/3 \cdot \lg \beta_2 - 0,059 \cdot 2/3 \cdot \lg K_{06}(H_2C_2O_4) = -1,70 \text{ В.}$$

Расчеты показывают, что потенциал полуреакции окисления алюминия в присутствии оксалат-ионов смещается в отрицательную область. Определим стандартные значения Э.Д.С. реакций взаимодействия алюминия с  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в присутствии щавелевой кислоты:

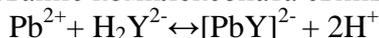


$$\Delta E^{\circ} = 1,46 + 1,70 = 3,16 \text{ В}$$

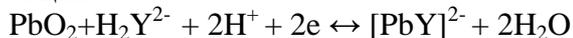


$$\Delta E^{\circ} = 2,41 + 1,70 = 4,11 \text{ В}$$

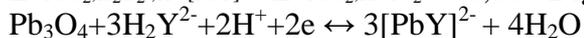
Далее нами было решено исследовать поведение соединений свинца (IV) в слабокислотной среде, содержащей ЭДТА – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\rightarrow Na_2H_2Y$ . В этих условиях возможно образование комплексоната свинца (II):



Восстановление соединений  $Pb(IV)$  можно записать в виде следующих полуреакций:



$$E^{\circ}_{PbO_2, H_2Y^{2-}, H^{+}/[PbY]^{2-}} = E^{\circ}_{PbO_2, H^{+}/Pb^{2+}} + 0,059/2 \cdot \lg \beta_{PbY} + 0,059/2 \cdot \lg K_3 \cdot K_4(H_4Y) = 1,50 \text{ В.}$$



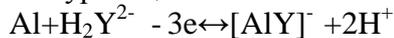
$$E^{\circ}_{Pb_3O_4, H_2Y^{2-}, H^{+}/[PbY]^{2-}} = E^{\circ}_{Pb_3O_4, H^{+}/Pb^{2+}} + 0,059 \cdot 3/2 \cdot \lg \beta_{PbY} + 0,059 \cdot 3/2 \cdot \lg K_3 \cdot K_4(H_4Y) = 2,34 \text{ В.}$$

Следовательно, образование комплексоната свинца приводит к смещению окислительных потенциалов  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в положительную область.

Окисленная форма окислительно-восстановительной пары  $Al^{3+}/Al$  ( $E^{\circ} = -1,66 \text{ В}$ ) связывается ЭДТА в устойчивый комплексонат алюминия:



Полуреакция окисления алюминия в присутствии ЭДТА имеет вид:



Стандартное значение потенциала этой полуреакции рассчитаем по формуле:

$$E^{\circ}_{[AlY]^{-}/Al, H_2Y^{2-}} = E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} - 0,059/3 \cdot \lg \beta_{AlY} - 0,059/3 \cdot \lg K_3 K_4(H_4Y) = -1,66 - 0,32 + 0,32 = -1,66$$

Рассчитаем стандартные значения ЭДС реакций взаимодействия алюминия с  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в присутствии ЭДТА:



$$\Delta E^{\circ} = 1,50 + 1,66 = 3,16 \text{ В.}$$



$$\Delta E^{\circ} = 2,34 + 1,66 = 4,0 \text{ В.}$$

Таким образом, полученные значения ЭДС свидетельствуют, что оксид  $Pb_3O_4$  является более перспективным окислителем алюминия в присутствии щавелевой кислоты или ЭДТА по сравнению с  $PbO_2$ .

Измерение потенциалов изучаемых окислительно-восстановительных пар проводили *потенциометрическим методом*.

Стандартные потенциалы пригодны для расчетов равновесий в системах, когда можно пренебречь электрическими взаимодействиями и конкурирующими химическими реакциями с участием окисленной или восстановленной формы. Для уменьшения ошибок расчетов в реальных условиях можно воспользоваться формальными потенциалами. Формальным называют потенциал полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны одному моллю, а концентрации посторонних электролитов известны. Формальный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы раствора, а также от природы и концентрации посторонних электролитов.

Для измерения потенциала изучаемой полуреакции определяли ЭДС элемента, состоящего из электрода, на котором протекает исследуемая полуреакция, и электрода сравнения, потенциал полуреакции которого известен. В качестве электрода сравнения мы использовали хлорид-серебряный электрод. Для изучаемых полуреакций применяли либо платиновый электрод, либо алюминиевый. Исследуемый электрод соединяли с помощью электролитического мостика с электродом сравнения. В результате получали исследуемый гальванический элемент. С помощью рН-метра измеряли разность потенциалов изучаемого электрода и электрода сравнения. Так как потенциал электрода сравнения известен, то можно рассчитать потенциал измеряемого электрода, и, следовательно, потенциал изучаемой полуреакции. Результаты измерений потенциалов электродов исследуемых полуреакций и ЭДС рассматриваемых реакций представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Величины потенциалов изучаемых полуреакций.

№	Уравнение полуреакции	Стандартное значение потенциала, E°, в	Концентрация компонентов раствора, моль/л рН=5	Измеренное значение ЭДС, ΔE, в	Экспериментальное значение потенциалов E <sub>эксп</sub> , в
1	$PbO_2 + H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow PbC_2O_4 + 2H_2O$	1,41	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1M 0,5M	-1,17 -1,10	1,39 1,32
2	$PbO_2 + H_2Y^{2-} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow [PbY]^{2-} + 2H_2O$	1,5	ЭДТА 0,05M 0,1M	-1,25 -1,32	1,47 1,54
3	$Pb_3O_4 + 3H_2Y^{2-} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 3[PbY]^{2-} + 4H_2O$	2,34	ЭДТА 0,05M 0,1M	-2,1 -2,35	2,32 2,55
4	$Pb_3O_4 + 3H_2C_2O_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 3PbC_2O_4 + 4H_2O$	2,41	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1M 0,5M	-2,15 -2,05	2,37 2,27
5	$Al + H_2Y^{2-} - 3e \leftrightarrow [AlY] + 2H^+$	-1,66	ЭДТА 0,05M 0,1M	1,2 1,96	-1,68 -1,74
6	$Al + 2H_2C_2O_4 - 3e \leftrightarrow [Al(C_2O_4)_2] + 4H^+$	-1,7	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1M 0,5M	1,52 1,6	-1,3 -1,38

Таблица 2. Значение ЭДС изучаемых реакций

№	Уравнение окислительно-восстановительной реакции	Концентрации	Потенци	Потенци	ЭДС
---	--	--------------	---------	---------	-----

		я компонентов раствора, моль/л	ал окислите ля, E <sub>ок</sub> , в	л восстанов ителя E <sub>вос</sub> ,в	реакции ΔE <sub>p</sub> , в
1	$3PbO_2 + 2Al + 7H_2C_2O_4 \leftrightarrow 3PbC_2O_4 + 2H[Al(C_2O_4)_2] + 6H_2O$	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 М 0,5М	1,39 1,32	-1,3 -1,38	2,69 2,7
2	$3PbO_2 + 2Al + 5Na_2H_2Y + 2HNO_3 \leftrightarrow 3Na_2[PbY] + 2Na[AlY] + 2NaNO_3 + 6H_2O$	ЭДТА 0,05М 0,1М	1,47 1,54	-1,68 -1,74	3,15 3,28
3	$3Pb_3O_4 + 2Al + 13H_2C_2O_4 \leftrightarrow 9PbC_2O_4 + 2H[Al(C_2O_4)_2] + 12H_2O$	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 М 0,5М	2,37 2,27	-1,3 -1,38	3,67 3,65
4	$3Pb_3O_4 + 2Al + 11Na_2H_2Y + 2HNO_3 \leftrightarrow 9Na_2[PbY] + 2Na[AlY] + 2NaNO_3 + 12H_2O$	ЭДТА 0,05М 0,1М	2,32 2,55	-1,68 -1,74	4,00 4,29

На основании полученных результатов сделаны следующие *выводы*:

1. Рассмотренные окислительно-восстановительные системы (в качестве окислителей диоксид свинца и сурик в слабокислотной среде с введением для повышения окислительной способности в изучаемые системы щавелевой кислоты или ЭДТА) представляют интерес для разработки гальванических элементов с алюминиевым анодом.

2. Измерены потенциалы окислительно-восстановительных пар в слабокислотной среде. Рассчитаны стандартные электродные потенциалы изучаемых систем и значения ЭДС соответствующих окислительно-восстановительных реакций с участием алюминия.

3. Показана большая эффективность Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как окислителя для всех изученных систем с приоритетом в растворах 0,05М ЭДТА (ЭДС = 4,00В) и 0,1М ЭДТА (ЭДС = 4,29 В). Полученные данные могут быть использованы при разработке гальванических элементов с алюминиевым анодом.