

Corrections (shown in red) were published in 1957. V. 117. P. 358

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ГЕРОВИЧ, Р. И. КАГАНОВИЧ, В. ^МА. ВЕРГЕЛЕСОВ и Л. Н. ГОРОХОВ
**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ К ИЗУЧЕНИЮ
МЕХАНИЗМА АНОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 XII 1956)

На основании результатов исследования механизма процесса выделения кислорода на платиновом электроде в концентрированных растворах серной и хлорной кислот при больших анодных поляризациях было высказано предположение об участии аниона кислоты в этом процессе (¹). Мы полагали, что для проверки такого представления может оказаться эффективным применение кислоты, меченной тяжелым изотопом кислорода O^{18} .

Можно было ожидать, что кислород, выделившийся при электролизе меченой кислоты при малых значениях перенапряжения (до 0,9 в), не будет содержать тяжелого изотопа кислорода, тогда как кислород, выделившийся при более высоких значениях перенапряжения, следующих за резким подъемом поляризационной кривой (рис. 1), обусловленным адсорбцией аниона кислоты, будет обогащен O^{18} .

В настоящем сообщении излагаются результаты работы, в которой в качестве электролита была применена меченная O^{18} хлорная кислота. При этом мы руководствовались тем, что, как следует из литературных данных (²), хлорная кислота не обнаруживает изотопного обмена кислорода с водой, а в случае серной кислоты такой обмен имеет место, особенно при высокой температуре (³).

Меченая хлорная кислота получалась следующим образом: готовился перхлорат калия $KClO_4$ анодным окислением хлорида калия в тяжелоокислородной воде (1,34% O^{18}) до хлората калия $KClO_3$, с последующим окислением последнего также в меченой воде; отмытый и перекристаллизованный меченый перхлорат калия перегонялся с крепкой серной кислотой (98%) под вакуумом; в охлаждаемом приемнике конденсировались пары безводной хлорной кислоты, которая очищалась двухкратной перегонкой и разбавлялась обычной дважды перегнанной водой до нужной концентрации *.

Электролиз хлорной кислоты проводился в электролитической ячейке в виде U-образной трубки с разделенными с помощью стеклянного фильтра анодным и катодным пространствами. В анодное пространство были впаяны мостик для контроля потенциала анода в процессе электролиза и отвод для выделяющегося кислорода. Кислород собирался в колоколе под водой, после чего он переводился в эвакуированную ампулу; предварительно кис-

* По данным масс-спектрометрического анализа содержание тяжелого изотопа кислорода в полученном перхлорате составляло 1,34%, а в 5,8 N хлорной кислоте только 0,75% и в 7,6 и 10 N хлорной кислоте 0,836%.

Для выяснения причины уменьшения содержания O^{18} в хлорной кислоте по сравнению с примененным меченым перхлоратом была подвергнута электролизу серная кислота, отогнанная из смеси с хлорной кислотой, оставшейся после получения безводной хлорной кислоты. Выделившийся при этом кислород оказался обогащенным тяжелым изотопом O^{18} на 0,074%. Таким образом было установлено наличие изотопного обмена кислородом между анионами ClO_4^- и SO_4^{2-} при нагревании сухого перхлората калия с 97—98% серной кислотой.

лород проходил через ловушку с охлаждающей смесью, в которой вымораживалась влага. Во всех случаях перед сбором пробы предварительно в течение 2 час. проводился электролиз при заданном потенциале для заполнения выделяющимся кислородом небольшого воздушного пространства в анодном колене электролизера. Опыты проводились при температуре $+20^\circ$, а в 10 N хлорной кислоте также при температуре -30° .

Результаты изотопного анализа кислорода, выделившегося при электролизе растворов четырех концентраций при различных значениях перенапряжения, приведены в табл. 1.

Рассмотрение приведенных в табл. 1 данных показывает, что кислород, выделяющийся при перенапряжении в пределах до 0,8 в, не содержит избыточного количества O^{18} . Этим подтверждается высказанное ранее предположение о том, что при низких анодных поляризациях выделение кислорода происходит без участия аниона кислоты за счет распада поверхностных окислов и разряда воды. При более высоких перенапряжениях, соответствующих верхнему участку поляризационной кривой, кислород оказывается обогащенным тяжелым изотопом O^{18} . При этом содержание O^{18} растет с увеличением концентрации аниона кислоты и с повышением перенапряжения.

Если долю участия аниона кислоты в процессе анодного образования кислорода выразить отношением избыточного содержания O^{18} в выделившемся при электролизе кислороде к таковому в исходной кислоте, то для малых значений перенапряжения она равна нулю, а для высоких перенапряжений, например 1,55—1,6 в, равна для 5,8 N хлорной кислоты 3,3%, для 7,6 N 18,5% и для 10 N 78%. Это наглядно иллюстрируется рис. 1,

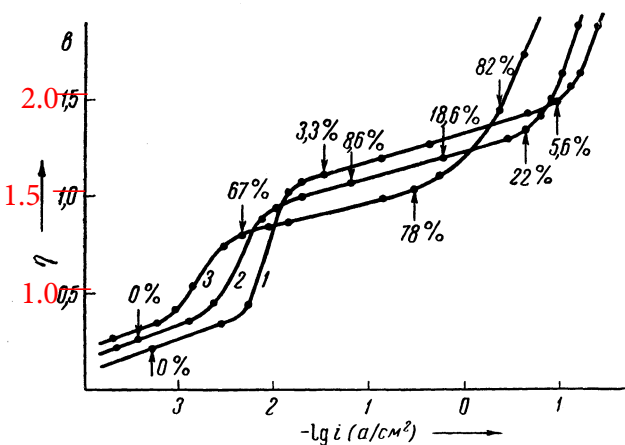


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в хлорной кислоте: 1—5,8 N, 2—7,6 N, 3—10 N

где приведены значения доли участия аниона кислоты в процентах в зависимости от величины перенапряжения, при которой проводился электролиз.

Таким образом, из полученных данных следует, что при высоких значениях перенапряжения, соответствующих верхнему участку поляризационной кривой, происходит изменение механизма выделения кислорода, обусловленное участием адсорбированных на электроде анионов кислоты.

Бек и Моултон⁽⁴⁾, анализируя полученные ими аналогичные поляризационные кривые в хлорной кислоте (от 0,5 до 9 M), считают, что переход на верхнюю, как они называют, тафелевскую, прямую обусловлен разрядом ClO_4^- -ионов с образованием радикала $ClO_4^\cdot$. При этом на верхнем участке они различают две области перенапряжения с различным механизмом выделения кислорода: первую область, следующую непосредственно за перегибом кривой, в которой еще не наблюдается распада радикала $ClO_4^\cdot$, а кислород выделяется за счет взаимодействия радикала с водой по схеме $2 ClO_4^\cdot + H_2O \rightarrow 2 HClO + 2 HClO_3 + \frac{3}{2} O_2$ и вторую область, начинающуюся при токах примерно в 10 раз больших, чем соответствующие началу изгиба кривой, где обнаруживается двуокись хлора, образующаяся при распаде радикала $ClO_4^\cdot$, подобно тому как это указано в работах^(5, 6).

В свете полученных нами результатов подобное представление о механизме выделения кислорода кажется не вполне правильным. Действительно, анализ анолита после электролиза 10 N хлорной кислоты, проведенного при плотности тока, соответствующей началу верхнего участка поляризационной кривой, не обнаружил присутствия ни двуокиси хлора, ни ClO_3^- -иона, тогда как доля участия ClO_4^- -иона в процессе выделения кислорода по масс-спектрометрическим данным достигала 67%. Лишь при более высоких плотностях тока ($3 \cdot 10^{-1}$ а/см²) мы также обнаруживали появление в анолите двуокиси хлора и одновременно наблюдали увеличение доли участия аниона кислоты в выделении кислорода до 78%.

Количественное определение двуокиси хлора в анолите проводилось йодометрически⁽⁶⁾, а хлорат-иона — колориметрическим методом (фотоэлектроколориметр типа ФЭК-52) с помощью реакции с фенилантраниловой кислотой в сильно сернокислой среде, что позволяет определять содержание ClO_3^- -иона менее чем 0,005 мг/мл⁽⁷⁾. В случае электролиза более разбавленных растворов хлорной кислоты наблюдалась аналогичная картина, с той лишь разницей, что при плотностях тока, соответствующих началу верхнего участка кривой, были обнаружены следы ClO_3^- -иона, составляющие до 0,2% от доли участия аниона кислоты, а появление двуокиси хлора в анолите обнаруживалось при более высоких плотностях тока, чем при электролизе 10 N кислоты.

Эти данные дают основание полагать, что до поляризации, при которой обнаруживается двуокись хлора, несмотря на наблюдаемое обогащение кислорода изотопом O^{18} , выделение его происходит не в результате разряда ClO_4^- -иона. Резкое возрастание потенциала электрода приводит, очевидно, к сильной деформации адсорбированных анионов. Благодаря этому создаются условия для реакции обмена кислородом между адсорбированным анионом и поверхностным окислом платины, для обогащения выделяющегося кислорода изотопом O^{18} . Только при больших плотностях тока (от 10^{-1} а/см² и выше), при которых наблюдается вновь увеличение наклона поляризационных кривых, начинается частичный разряд аниона кислоты, сопровождающийся образованием в анолите ClO_3^- -ионов и выделением ClO_2 .

Следует отметить, что кислород воды, отогнанный от кислоты после электролиза, имел обычный изотопный состав, что указывает на отсутствие изотопного обмена между продуктами или полупродуктами электролиза, находящимися на поверхности электрода, и водой и подтверждает необратимость электрохимической стадии образования поверхностного окисла.

Таблица 1

Электролит	Пере-напряже-ние в в	Анодн. плотность тока в а/см ²	Содерж. O^{18} в %	Обогащение O^{18} в %	Доля участия аниона кислоты в %
Обыкновен. вода	—	—	0,198	0	—
Хлорная кислота, 20°					
1 N*	2,57	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,213	0,015	2,7
1 N	2,95	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,216	0,018	3,3
5,8 N	0,71	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,198	0	0
5,8 N	1,62	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,216	0,018	3,3
5,8 N	1,98	9,6	0,229	0,031	5,6
7,6 N	0,74	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,198	0	0
7,6 N	1,54	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,253	0,055	8,6
7,6 N	1,70	$5,2 \cdot 10^{-1}$	0,317	0,119	18,6
7,6 N	1,80	4,0	0,339	0,141	22,0
10 N	1,30	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,627	0,431	67,0
10 N	1,55	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,697	0,499	78,0
10 N	1,96	2,4	0,722	0,524	82,1
10 N	4,25	5,3	0,723	0,525	82,3
Хлорная кислота, —30°					
10 N	2,75	2,1	0,738	0,541	84,5
10 N	4,25	4,25	0,743	0,546	85,3

* Содержание тяжелого изотопа кислорода в исходных растворах хлорной кислоты до электролиза см. по сноске на стр. 436-1049

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН, **108**, 107 (1956).
² А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, ДАН, **101**, 869 (1955). ³ J. L. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **63**, 873 (1941). ⁴ T. R. Beck, R. W. Molton, J. Electrochem. Soc., **103**, 4, 247 (1956). ⁵ G. Grube, K. H. Mayer, Zs. Elektrochem., **43**, 11, 860 (1937).
⁶ K. Sugino, S. Aoyagi, J. Electrochem. Soc., **103**, 3, 166 (1956). ⁷ Н. А. Билык, Тр. Одесск. гос. унив., Сборн. хим. фак., **3**, 127 (1953).