

- Т.11. — № 3. — С.363.
 8. Трунов А.М. и др. // Укр. хим. журнал. — 1985. — Т.51. — № 5. — С.499.
 9. Трунов А.М. // Укр. хим. журнал. — 1989. — Т.55. — № 1. — С.45.
 10. Трунов А.М. // Укр. хим. журнал. — 1989. — Т.55. — № 2. — С.165.
 11. Дерягина О. Г., Палесолог Е.Н. // Электрохимия. — 1972. — Т.8. — № 3. — С.431.
 12. Трунов А.М. // Электрохимия. — 1986. — Т.22. — № 8. — С.1093.
 13. Трунов А.М. // Укр. хим. журнал. — 1996. — Т.62. — № 7. — С.37.
 14. Трунов А.М. // Укр. хим. журнал. — 1996. — Т.62. — № 6. — С.113.
 15. Трунов А.М. // Укр. хим. журнал. — 1997. — Т.63. — № 4. — С.116.

Поступила в редакцию 02.11.98

УДК 543.1:546.1-36

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{НСлО}(\text{СлО}^-) - \text{Сл}(\text{Сл}_2)$ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Ф.М. Тулюпа, Е.Ю. Колос, И.А. ПЛАКСИЕНКО

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

Определению окислительно-восстановительных потенциалов систем, в которых окисленной формой является свободный хлор или его кислородные соединения со степенью окисления хлора +1, посвящено значительное число работ [1-5]. Прямое потенциометрическое определение активного хлора обычно проводится в кислых средах по величине потенциала обратимой редокс-системы $\text{Сл}_2/2\text{Сл}^+$. В работе [3] изучены границы обратимого функционирования разных по природе материала электродов в системе $\text{Сл}_2/2\text{Сл}^+$. Имеются данные по изучению зависимости потенциала платинового электрода от активности $\text{НСлО}(\text{СлО}^-)$ и рН раствора [1,4,5]. По данным Б.П. Никольского и И.Е. Флиса [4] для щелочной области наблюдается совпадение экспериментальных и вычисленных потенциалов. Авторы использовали для расчета окислительного потенциала в щелочных растворах электродную реакцию:

$$\text{СлО}^- + 2\text{Н}^+ + 2\text{е}^- = \text{Сл} + \text{Н}_2\text{О}. \quad (1)$$

Хотя по мнению авторов [1], более вероятным является существование в этой области рН равновесия:



В литературе приводятся зависимости окислительного потенциала $\text{НСлО}(\text{СлО}^-)/\text{Сл}$ от рН раствора, но отсутствуют экспериментальные данные по влиянию широкого интервала концентрации $\text{НСлО}(\text{СлО}^-)$ на величину потенциала при постоянных значениях рН. Нет единого мнения и о влиянии концентрации хлорид-ионов на окислительно-восстановительный потенциал в нейтральных и щелочных средах. В связи с этим целью настоящего исследования было изучение окисли-

тельно-восстановительных свойств системы $\text{НСлО}(\text{СлО}^-) - \text{Сл}(\text{Сл}_2)$ методом прямой потенциометрии в широком интервале рН и построение зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала платинового электрода от концентрации активного хлора (а.х.) при фиксированном значении рН.

Раствор гипохлорита калия (до 0,025 моль/л) получали по прописям [6], пропуская Сл_2 через охлажденный до 0°C 2М раствор КОН. Хлор получали в результате реакции хлорной извести с

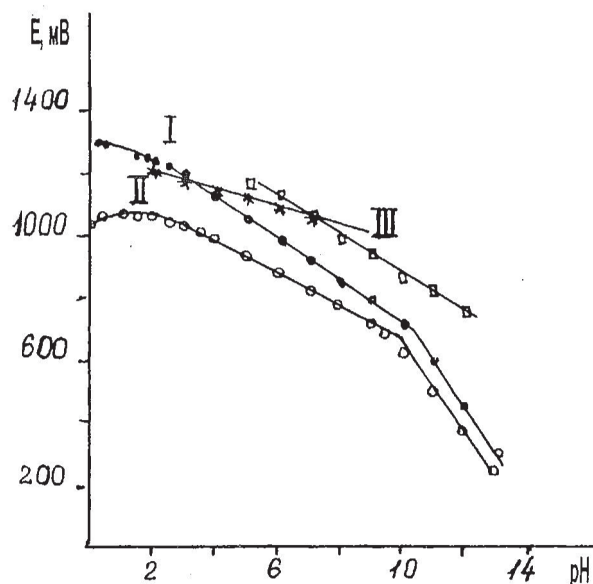


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $E - \text{pH}$ для концентраций: $C(1/2\text{KClO})=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{KCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (I); $C(1/2\text{KClO})=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{KCl})=0,1$ моль/л (II). Теоретические, рассчитанные по уравнениям 3,4, величины E для $C(1/2\text{KClO})=C(\text{KCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (III)

соляной кислотой при $T=30^\circ\text{C}$.

Окислительно-восстановительные потенциалы системы $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ измерялись при помощи точечного Pt-электрода марки ЭПВ-1 и стандартного хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ-1МЗ. рН регулировали добавлением серной кислоты и щелочи и контролировали при помощи иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-07.

Экспериментальные зависимости потенциала платинового электрода от рН для различных концентраций KClO и KCl представлены на рис. 1 (кривые 1, 2). Согласно полученным данным dE/dpH в интервале рН 2-10 составляет 60-70 мВ, а в интервале рН 10-13 величина dE/dpH равна 140 мВ. По данным Никольского и Флиса [4] угловой коэффициент градуировочного графика dE/dpH при рН 4-8 составляет 60 мВ, это же значение сохраняется и для щелочной области. Несовпадение значений dE/dpH в щелочных средах, полученных авторами и в работе [4], по-видимому, обусловлено различной продолжительностью измерения величины окислительного потенциала. Установлено, что концентрация хлорид-ионов не влияет на величину потенциала в области доминирования HClO (рН=3,5-8,0).

Поскольку кривые зависимости потенциала от рН раствора рассчитанные по уравнениям:

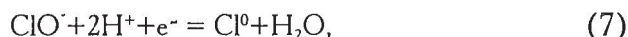
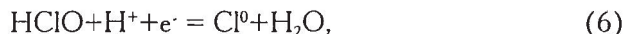
$$E(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = E^0 + 0,059/2 \lg[\text{HClO}][\text{H}^+]/[\text{Cl}^-], \quad (3)$$

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^0 + 0,059/2 \lg[\text{ClO}^-]/[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2, \quad (4)$$

не совпадают с экспериментальными кривыми (рис. 1, кривая 3), была предпринята попытка определения числа ионов водорода (n), участвующих в электродном процессе. Для расчета использовали уравнение:

$$n = (E_1 - E_2)2/0,059(pH_2 - pH_1). \quad (5)$$

Расчеты показали, что в интервале рН 4-9 для KClO с нормальной концентрацией 10^{-2} , 10^{-3} и 10^{-4} моль/л n равно 2,15; 2,06 и 2,02, то есть изменение потенциала пропорционально квадрату концентрации ионов водорода. При рН 10-13 для таких же концентраций KClO получены значения n - 4,24, 3,77 и 4,24 соответственно. Исходя из уравнений 3 и 4 следовало ожидать, что n будет равно единице в слабых и нейтральных средах и двум в щелочных средах. Для объяснения данного противоречия была построена зависимость окислительного потенциала E от $\lg C_{\text{HClO}(\text{ClO}^-)}$ при постоянных значениях рН (рис. 2). Поскольку при постоянном значении рН угловой коэффициент зависит только от $\lg C_{\text{HClO}(\text{ClO}^-)}$, а его значение составляет 60-65 мВ, то можно предположить, что на Pt-электроде процесс восстановления $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ идет с участием только одного электрона, т.е. процесс характеризуется полуреакциями:



для которых уравнение Нернста можно представить в таком виде:

$$E(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = E^0 + 0,059 \lg[\text{HClO}][\text{H}^+]/[\text{Cl}^0], \quad (8)$$

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^0 + 0,059 \lg[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2/[\text{Cl}^0]. \quad (9)$$

Соответственно изменится и уравнение для расчета числа участвующих в электродном процессе ионов водорода (n):

$$n = (E_1 - E_2)/0,059(pH_2 - pH_1). \quad (10)$$

Полученные расчетные данные для " n " прекрасно согласуются с теоретическими: в слабых и нейтральных средах $n=1$, в щелочных - $n=2$.

Необходимо отметить, что расчет потенциала при восстановлении $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ по одно-электронной схеме является несколько необычным, как правило, в качестве восстановленной формы рассматривают Cl^- -ионы, так как в химических реакциях восстановление $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ идет до Cl^- -ионов с участием двух электронов. Причину такого поведения системы $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ можно объяснить адсорбционными явлениями на платиновом электроде. Если допустить, что концентрация восстановленной формы Cl_2 постоянна, то уравнение Нернста можно представить следующим образом:

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = E^0 + 0,059 \lg[\text{HClO}][\text{H}^+]. \quad (11)$$

Тогда $E_p^0(\text{HClO}/\text{Cl}^0)$ рассчитывается по уравнению:

$$E_p^0(\text{HClO}/\text{Cl}^0) = E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{HClO}] - 0,059 \lg[\text{H}^+]. \quad (12)$$

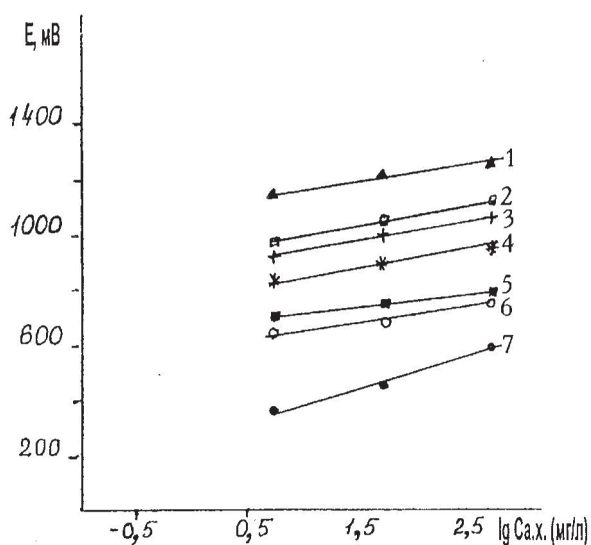


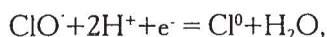
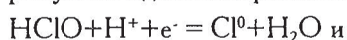
Рис. 2. Экспериментальные зависимости $E - \lg C_{\text{Cl}_2}$ (мг/л) при следующих постоянных рН: 1,5 (1), 4,0 (2), 5,0 (3), 7,0 (4), 9,0 (5), 10 (6), 11 (7)

Такие расчеты были проведены авторами для $C(1/2 \text{ HClO}) - 10^{-2}$; 10^{-3} и 10^{-4} моль/л. Получены значения $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^0)$, равные 1,462 В; 1,462 В и 1,464 В соответственно (по отношению к хлорсеребряному электроду с $E=0,237$ В).

Полученные результаты позволили сделать некоторые выводы:

1. Изучено влияние концентрации $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ и pH среды на окислительно-восстановительный потенциал данной системы.

2. На основании зависимости $E - \text{pH}$ при постоянных концентрациях $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ и зависимости $E - \text{HClO}(\text{ClO}^-)$ при постоянных значениях pH показано, что процесс восстановления $\text{HClO}(\text{ClO}^-)$ на платиновом электроде характеризуется одноэлектронными переходами:



в этом случае число участвующих в электродном процессе ионов водорода (n) соответствует теоретическому.

3. Получено среднее значение $E^0_r(\text{HClO}/\text{Cl}^0)$, равное 1,4627 В по отношению к хлорсеребряному электроду с $E=0,237$ В.

4. Полученная экспериментально прямоли-

нейная зависимость потенциала платинового электрода от $\lg C$ активного хлора (от 3,5 до 355 мг/л) позволяет использовать метод прямой потенциометрии в аналитической практике не только в кислых средах, а и в интервале pH 4-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Д.Н. Автоматическое регулирование процессов природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1985. — 312 с.
2. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Теория и практика. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
3. Анализ активного хлора на основе прямой потенциометрии в редокс-системе Cl_2/Cl^- / Т.Д. Шигаева, А.М. Писаревский, И.П. Полозова, Ю. А. Сериков // Вестник ЛГУ. — 1986. — Сер.4. — С. 105-109.
4. Никольский Б.П., Флис И.Е. Окислительные потенциалы растворов гипохлоритов // Журн. орг. химии. — 1952. — Т.22. — № 8. — С.1298-1307.
5. Туманова Т.А. Физико-химические основы отбели целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1984. — 216 с.
6. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. — М.: Госхимиздат, 1947. — 574 с.

Поступила в редакцию 02.11.98

УДК 541.138

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И ОСЦИЛЛЯЦИИ В МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ С УЧЕТОМ ВНЕШНЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЦЕПИ И МАССОПЕРЕНОСА

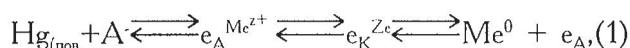
Н.Н. Тураш, В.В. Нечипорук

Черновицкий государственный университет им. Ю.Федьковича

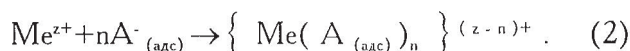
В данной работе авторы намерены объяснить электрохимические осцилляции тока при электрокаталитическом восстановлении ионов с помощью модели, альтернативной модели электровосстановления металлов на ртути, предложенной Купером, где использована концепция наличия двух диффузионных слоев между поверхностью реакции и объемом электролита постоянной концентрации. Этот искусственный прием преследовал две цели: с одной стороны - учесть релаксацию диффузионного слоя, с другой - ввести третью переменную в модель, что позволяло объяснить сложные осцилляции тока. В предлагаемой нами модели мы исходим из более естественной концепции наличия в системе помимо незанятой

двух других типов катодной поверхности: одной - e_A , занятой адсорбированным катализатором A^* (каким может быть ион галогенида или ему подобный) и другой - e_K , на которой катализатор связан комплексом с ионом восстанавливаемого компонента (например, Me^{Z+}).

В этом случае превращения на катоде могут быть представлены в виде схемы:



где образование e_K протекает по реакции:



Полагая, что скорости W всех электрохимических реакций изменяются по закону Тафеля