Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН, Р. И. КАГАНОВИЧ, М. А. ГЕРОВИЧ
и В. Н. ВАСИЛЬЕВ

О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОВ

Образование надсерной кислоты и персульфатов при электролитическом окислении серной кислоты и ее солей является одной из тех анодных реакций, механизм которых до настоящего времени еще окончательно не выяснен. Многочисленные работы (1), посвященные этому важному в практическом отношении процессу, не дали однозначного ответа на вопрос о том, образуется ли надсерная кислота в результате первичной электрохимической реакции по схеме:

$$\begin{matrix} SO_4^{2-} - e \rightarrow SO_4^- \\ 2SO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} \end{matrix} \quad \text{или} \quad HSO_4^- - e \rightarrow H^+ + SO_4^- \qquad (1)$$

или же она является продуктом окисления сульфат-иона активным кислородом, выделяющимся при разряде гидроксильных ионов. Некоторые авторы (2) считают, что при разряде последних образуется перекись водорода, окисляющая сульфат-ион в персульфат. Можно было бы себе также представить, что окисление сульфат-ионов производится кислородом, адсорбированным на платине или ее окислах. Вероятность такого рода механизма для других анодных процессов подчеркивалась в работе К. И. Розенталь и В. И. Веселовского (3).

Большие возможности для выяснения путей анодных реакций открывает метод меченых атомов. В частности, нам представлялось, что применение тяжелого изотопа кислорода O^{18} в качестве меченого атома может оказаться эффективным для решения вопроса о механизме анодного окисления сульфат-иона. Тяжелый изотоп кислорода был уже применен в работе Кольтгофа и Миллера (4) при изучении кинетики и механизма термического разложения персульфата калия в жидкой фазе. На основании анализа изотопного состава кислорода, выделяющегося при разложении персульфата, ими было установлено, что в кислых растворах источником кислорода является персульфат-ион, а в щелочных — вода.

Мы полагали, что появление повышенного содержания O^{18} в кислороде, выделившемся при разложении персульфата, полученного электролизом сульфата калия в обогащенной O^{18} воде, укажет на участие кислорода воды в процессе образования персульфата. Отсюда следовало бы, что в первичном электрохимическом акте происходит разряд молекул H_2O или ионов OH^-, а образование персульфата является результатом химического взаимодействия поверхностных окислов платины, радикала OH или перекиси водорода с сульфат-ионом. Отсутствие же в анализируемом кислороде избыточного содержания O^{18} будет служить подтверждением правильности представления об электронном механизме образования персульфата.

Опытная проверка этих предположений может быть произведена лишь в том случае, если в процессе электролиза не происходит изотопного обмена кислорода между водой с одной стороны и ионами SO_4^{2-} или HSO_4^-, с другой. Как следует из литературных данных, при опре-

деленных условиях такой обмен имеет место. Так, в работе Хайда ([5]) был установлен полный обмен в серной кислоте при нагревании до 100° в течение 56 час. С другой стороны, в нейтральных и щелочных растворах сульфат- и персульфат-ионов заметного обмена не наблюдалось ([4, 5]). Это обстоятельство заставило нас вести электролиз сульфата в воде, обогащенной O^{18}, в щелочном или слабо кислом электролите при возможно низкой температуре. Для этого в работе был применен электролизер с разделенными пористой керамической диафрагмой анодным

Таблица 1

Состав анолита	O^{18} в воде в мол. %	Разложение $K_2S_2O_8$ при нагревании в %	O^{18} в O_2, полученном разложением $K_2S_2O_8$, в %
5% раствор K_2SO_4, 0,1 *н* KOH	0,200	90,0	0,200
5% раствор K_2SO_4, 0,1 *н* KOH	0,613	86,2	0,200
5% раствор K_2SO_4, 0,15 *н* H_2SO_4 . . .	0,613	91,0	0,200
5% раствор K_2SO_4, 0,1 *н* KOH	1,23	78,4	0,198

и катодным пространствами, конструкция которого позволяла вести корректировку pH раствора в процессе электролиза. Для охлаждения электролита в анодное пространство, находившееся внутри пористого цилиндра (диафрагмы), помещался стеклянный змеевик с проточной, предварительно охлажденной водой. С внешней стороны электролизер охлаждался льдом. При помощи такой системы охлаждения температура в электролизере поддерживалась в пределах 15—18°.

Вращающийся анод зигзагообразной формы из платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку, поверхностью в 1 см², одновременно служил для перемешивания электролита; электролит в катодном пространстве перемешивался воздухом, предварительно пропущенным через очистительные колонки. Катодом служила платиновая сетка.

Электролиз проводился током в 2 а в течение 3—4 час. Так как в процессе электролиза у анода происходит подкисление раствора, анолит через короткие промежутки времени корректировался добавлением щелочи, растворенной в тяжелой воде, до заданного для данного опыта значения pH. В этих условиях область изменения pH ограничивалась диффузионным слоем у поверхности электрода. Образующаяся в катодном пространстве щелочь периодически нейтрализовалась концентрированной серной кислотой.

Полученный электролизом кристаллический персульфат калия отделялся от анолита и промывался на стеклянном фильтре насыщенным раствором персульфата калия (в обычной воде) для удаления примеси сульфата калия и раствора, содержащего избыток O^{18}. Промытая таким образом соль сушилась в течение 15 час. в эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре, а затем в вакууме при 80° до постоянного веса. Отмытая и высушенная соль анализировалась на содержание в ней $K_2S_2O_8$, которое колебалось в пределах 96—99%.

Пользуясь тем, что персульфат калия разлагается с выделением кислорода при сравнительно невысокой температуре, мы проводили термическое разложение персульфата в твердой фазе. Для этого образец соли помещался в пробирку, присоединенную на шлифе к напускной системе масс-спектрометра, при помощи которого производилось определение изотопного состава кислорода. Образец дополнительно прогревался до 100° в течение 2 час. при давлении $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. для удаления сле-

дов влаги, после чего быстро нагревался до 200—250°. Выделившийся при этом кислород анализировался на содержание O^{18}. Относительная погрешность анализа составляла около $\pm 1\%$.

Таким образом был исследован изотопный состав кислорода из нескольких образцов персульфата, полученного электролизом как щелочного, так и кислого раствора сульфата калия в воде, отличавшейся различным процентным содержанием O^{18}. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что ни в одном из исследованных образцов персульфата не обнаружено кислорода с повышенным содержанием тяжелого изотопа O^{18}. Это дает основание утверждать, что кислород воды не участвует в окислении сульфат-иона в персульфат на платиновом аноде.

Результаты настоящей работы находятся в согласии с результатами исследования кинетики электровосстановления персульфата на платиновом катоде, которое также привело к выводу об электронном механизме этого процесса ([7]).

Необходимо, однако, указать, что следующие механизмы анодного образования $K_2S_2O_8$, хотя и менее вероятны, также совместимы с нашими экспериментальными данными: можно себе представить, что на аноде первично образуется содержащий кислород продукт окисления воды, например OH, который затем окисляет ион SO_4^{2-} в объеме раствора путем электронного перехода (без передачи кислорода):

$$SO_4^{2-} + OH \rightarrow SO_4^{-} + OH^{-}.$$

Окисление могло бы происходить также путем передачи атома водорода от иона HSO_4^- поверхности анода с последующим соединением этого атома с адсорбированным кислородом. Реальность последнего механизма можно проверить на примере процесса окисления SO_3^{2-} в $S_2O_6^{2-}$, который, в отличие от окисления SO_4^{2-}, может быть реализован при щелочной реакции околоэлектродного слоя, когда раствор не содержит ионов HSO_3^-.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3 Aufl., 1922; О. А. Есин, Zs. Elektrochem., **32**, 367 (1926); О. А. Есин, Е. Алфимова, ЖФХ, **3**, 436 (1932); **6**, 779 (1935); Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, ЖФХ, **24**, 881 (1950). [2] С. Глестон, А. Хиклинг, Усп. хим., **10**, 308 (1941). [3] К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27** 1163 (1953). [4] J. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3055 (1951). [5] J. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **63**, 873 (1941). [6] N. Hall, O. Alexander, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3455 (1940); E. Winter, M. Carlton, H. Briscoe, J. Am. Chem. Soc., **62**, 131 (1940); S. C. Datta, C. K. Ingold, J. N. Day, J. Chem. Soc., **1937**, 1968. [7] Н. В. Николаева, А. А. Гроссман, ДАН, **95**, 1013 (1954).