

中国科学院 应用化学研究所集刊

第十六集

科学出版社

1966 年

中国科学院应用化学研究所集刊

第十六集

中国科学院应用化学研究所集刊编审委员会编

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

65 年 6 月第一版 开本：787×1092 1/16

6 年 6 月第一次印刷 印张：5 1/2 插图：1

印：0001—2,100 字数：127,000

统一书号：13031·2312

本社书号：3500·13—4

定价：0.95 元

54.7
144
16:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第十六集

目 录

铂电极上高氯酸离子的阳极形成机构 I. 中性氯酸钠溶液·····	
·····朱荣昭、金世雄、罗国钦、张蕴珊、李明纲 (1)	
铂电极上高氯酸离子的阳极形成机构 II. 酸性氯酸钠溶液·····	
·····朱荣昭、王宝忱、胡德强、苏秀君 (8)	
铂电极上高氯酸离子的阳极形成机构 III. 某些阴离子和温度的影响··	
·····王宝忱、朱荣昭、成凤英 (18)	
高氯酸离子在光滑二氧化铅电极上的阳极形成机构 I. 反应动力学··	
·····朱荣昭、金世雄 (25)	
光滑二氧化铅电极上氧的阳极发生机构··金世雄、朱荣昭、金长文、袁国栋 (34)	
燃烧过程中催化现象的研究 I. 水在燃烧过程中的作用····廖世健、秦惠珠 (44)	
乙烯-丙烯共聚物 X 射线衍射的研究····卢云锦、莫志深、张 杰、李斌才 (51)	
硝酸铜-硝酸钠-水体系溶解度相图 (10℃, 25℃, 50℃, 90℃) ·····	
·····顾 浩、纪恩瑞、鍾焕邦 (54)	
在大量汞和碱土金属存在下稀土元素和钇的整合滴定····董绍俊 (61)	
顺 1,4-聚丁二烯的若干基本性质及工艺特点····刘亚东、陈忠汉 (68)	

实 验 技 术

氢的提纯·····项培英、王朝珩 (78)	
高低温自控自记式橡胶应力松弛仪····张延寿、冯之榴、田 禾 (83)	

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. XVI

CONTENTS

- The Mechanism of Anodic Formation of Perchlorate Ions on Platinum Electrode
I. In Neutral Sodium Chlorate Solutions CHU Yung-Chao,
JIN Shih-Hsung, LO Guo-Chin, ZHANG Yün-Shan & LEE Ming-Gan (1)
- The Mechanism of Anodic Formation of Perchlorate Ions on Platinum Electrode
II. In Acid Sodium Chlorate Solutions.....
.....CHU Yung-Chao, WANG Bao-Cheng, HU De-Qiang & SU Xiu-Jün (8)
- The Mechanism of Anodic Formation of Perchlorate Ions on Platinum Electrode
III. The Influence of Some Anions and the Effect of Temperature.....
..... WANG Bao-Cheng, CHU Yung-Chao & CHENG Fung-Ying (18)
- The Mechanism of Anodic Formation of Perchlorate Ions on Smooth Lead Dioxide
Electrode I. Reaction Kinetics.....CHU Yung-Chao & JIN Shih-Hsung (25)
- The Mechanism of Anodic Evolution of Oxygen on Smooth Lead Dioxide Electrode
...JIN Shih-Hsung, CHU Yung-Chao, JIN Chang-Wen & YUAN Guo-Dong (34)
- Studies on Catalytic Phenomena in Combustion Processes I. The Role of Water
in Combustion Processes.....LIAO Shih-Chien & CHIN Hui-Zhu (44)
- X-Ray Diffraction Studies of Ethylene-Propylene Copolymers
.....LU Yün-Chin, MO Zhi-Sheng, ZHANG Jie & LEE Bin-Tsai (51)
- Solubility Isotherms of the System $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 10°C, 25°C, 50°C
and 90°C KU Haw, JHI En-Jui & CHUNG Hwan-Pang (54)
- Chelatotitration of Rare Earth Elements and Yttrium in the Presence of Large
Amounts of Mercury and Alkali Earth Elements.....TUNG Shao-Chün (61)
- Some Basic Properties and Technological Characteristics of cis-1,4-Polybutadiene
.....LIU Ya-Dong & CHENG Chung-Han (68)

Experimental Techniques

- Purification of Hydrogen.....HSIANG Pei-Ying & WANG Chao-Heng (78)
- A Self-Recording Relaxometer for Rubbery Polymers.....
.....ZHANG Yen-Shou, VOONG Tse-Lieu & TIEN Huo (83)

铂电极上高氯酸离子的阳极形成机构

I. 中性氯酸钠溶液

朱荣昭 金世雄
罗国钦* 张蕴珊* 李明纲*

用电解法生产高氯酸盐是重要的电化学工业之一,并且有悠久的历史。早期的研究者们^[1-3]只限于研究各种因素对于高氯酸盐的阳极形成电流效率的影响,还没有可能从近代电化学动力学的观点来研究过程的机构。近来,某些作者们^[4,5]用微铂电极和“阳极极谱法”来测量 NaClO_3 溶液中的极化曲线即 $i-\varphi$ 关系。但是,如所周知,在 ClO_4^- 的阳极形成的高电位下,已经有氧的发生相伴随,仅测量总的电流 i 还不能知道个别的反应速度,因而对个别反应的动力学以及各种因素的影响也无从得出正确的结论,甚至在某些方面还可以导致错误的结论。

在我们的实验室中,用“分解极化曲线法”研究过硫酸离子的阳极形成和氧的发生这两个平行反应的动力学^[6-8]获得了成功。现在,我们用同一方法来研究高氯酸离子的阳极形成和氧的同时发生的动力学。这一方法的原理是:在测量很稳定的阳极极化曲线的同时,在每一给定的电流密度或稳定电位下,测量氧的发生速度;根据法拉第定律,从总的电流密度 i 中,减去相应于氧的发生的电流密度 i_1 ,这样便得到 ClO_4^- 的阳极形成反应速度或电流密度 i_2 。用这样的方法,不仅可以得到工业上有意义的电流效率的数据和个别反应的完整的极化曲线,而且还可以研究各种不同因素(例如电极表面状态的变化、溶液组成、温度、添加剂等)对个别反应的影响,从而对反应历程和机构有更深刻的理解。

实 验 方 法

实验设备与以前用的^[6]相同。电解槽是一全部用磨砂玻璃连接的玻璃器皿,阴极室和阳极室用烧结玻璃分开。阳极室是一平底的上部缩尖的容器,在正上方的气体出口处,通过三通活塞的磨砂口水平地连接着一根校正的玻璃刻度管,视管径而定,每 1 厘米的长度相应于 0.06—0.1 厘米³ 的体积。从阳极室的两侧由磨砂口分别插入阳极和连向参考电极的鲁金毛细管,后者的尖端与阳极表面紧密地相接触。阳极是直径 1 毫米的光滑铂丝,表面积约为 1 厘米²。用饱和甘汞电极作参考电极。为了尽量减少溶液浓度变化时液体接界电位的误差,用饱和 NH_4NO_3 溶液将参考电极和鲁金毛细管相连接。整个仪器放在恒温槽内,槽的下方是一磁转子,必要时可使溶液搅拌。

在气体测量时,在水平刻度管中放一粒水珠**,由水珠的运动速度可以测出氧的发生速度,经过简单的换算(水蒸气分压的校正包括在内)得到某一电位下相应于氧的发生的

* 吉林大学 1961 年毕业同学。

** 在陈天英同志后来的设计中,这一水平管被放在与电解槽同一温度的恒温槽内。

电流密度 i_1 。由 i_1 和外加的总的电流密度 i 可以得到 i_2 和氧的发生以及 ClO_2^- 形成的分别的电流效率 $R_1 = i_1/i$ 和 $R_2 = i_2/i_0$ 。

电极处理 实验前,先用浓硝酸和蒸馏水将铂电极洗净,然后将电极在本生灯的氧化焰中灼烧数分钟,最后再用热的 KOH 溶液、硝酸和蒸馏水洗净。在测量极化曲线之前,先用 10^{-3} 安/厘米² 的电流密度将电极在实验的溶液中阳极极化一夜,以获得较稳定的电极表面状态,然后从 10^{-4} 安/厘米² 开始由下而上地(“上行测量”)测量稳定的极化曲线。在每一电流密度下,一直等待到电位达到稳定值(每 30 分钟之内的变化 < 2 毫伏)以后才测量氧的发生速度,直到数次测量的数值相同为止。

所用的 NaClO_3 是将化学纯试剂三次重结晶以后得到的。所用的水是三次蒸馏水。实验温度 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。文中的电极电位均换算至相对于标准氢电极的值。

实 验 结 果

在本工作的进行中,由于未曾得到高氯酸,电解是从中性的 NaClO_3 溶液开始的。但是,由于电解的结果,溶液中不可避免地会产生一些氢离子和 ClO_2^- 离子,所以在电解过程中,溶液实际上是微酸性的,并含有少量的 ClO_2^- 离子。如下一文中将要表明的那样,这些离子并不影响 ClO_2^- 阳极形成的动力学,虽然它们对氧的发生有一些影响。由于实验的条件相当一致,并且这些离子的相对含量是如此之少,它们的影响可以略而不计,因而所得到的不同浓度 NaClO_3 溶液中的极化曲线的数据是可以互相比对的。

图 1 表示在 1N NaClO_3 中得到的极化曲线之一例。从图中可见,从总的极化曲线 A

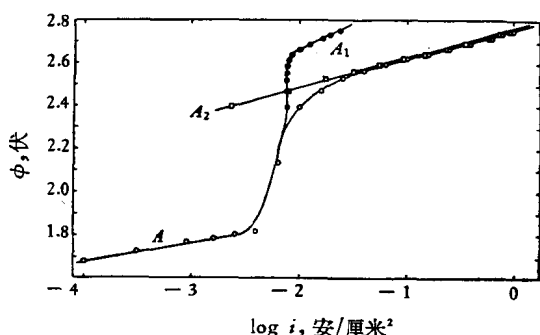


图 1 1N NaClO_3 溶液中的阳极极化曲线

A . 总的极化曲线; A_1 . 氧发生的极化曲线; A_2 . ClO_2^- 形成的极化曲线。

对反应的动力学并不能得出任何结论。分解出的氧的极化曲线 A_1 和 ClO_2^- 的阳极形成极化曲线 A_2 有着完全不同的进程: 尽管 A_1 的形状有着复杂的变化, A_2 在宽广的电流密度范围内 (2—3 个数量级) 是一直线。顺便指出, 如果不是采取特定的电极表面处理和测量稳态的极化曲线, 得到这样有规律的实验结果是不可能的。

与以前的工作^[6]相类似, 氧的极化曲线有三个区域: (1) 低电流密度下的线性区域(“低电位区”), 这里直线的斜率是

$2.303 RT/\beta F (0 < \beta < 1)$, 并且氧的发生是通过水分子的放电, 控制步骤是^[9-12]:



(2) 电位的“突跃区”, 在这里, 由于在铂表面上形成了吸附得特别牢固的氧层^[11,12], 使 OH 基的吸附热 q_{OH} 强烈地降低并使反应 $[\text{A}]$ 的速率急剧地减慢。近年来, Фрумкин 等^[13]对电位突跃的原因提出了略有不同一些的假设, 即认为在突跃区, “表面氧化物的分解”(照我们的看法, 更确切地说, 应该是吸附的 OH 复合为氧原子的步骤) 已成为氧发生的控制步骤。照我们看来, 这两个假设并不矛盾, 而可以互相补充, 因为, 吸附氧的键能的加强或表面活性中心的减少既可以使 q_{OH} 降低, 也可以使 OH 的复合速度减慢。但是氧层的加

固^[13]应该是没有疑问的; 同样没有疑问的是, 某些阴离子在氧层中的吸附^[8](见下)以及某些阳离子的吸附^[8,13]可以使氧的发生进一步减慢, 从而使电位的突跃在更低的电流密度下便可以发生。这一点对实际应用有重要的意义。(3)高电流密度下的第二线性区域(“高电位区”), 在这里氧的极化曲线的斜率重新降低, 并且氧的发生机构有可能发生重要的变化, 即至少部分地通过 ClO_3^- 离子的放电(见下面的讨论)。

从分解的极化曲线(图 1)显然可以得到任一电流密度或电位下的电流效率 R_2 。

在图 2 中给出了在不同浓度(1—6.5N) NaClO_3 中得到的总的极化曲线; 图 3 则给出了相应的分解的极化曲线。

从图 3 可以清楚地看出, 在低电位区, 随着 ClO_3^- 浓度的增加, 氧发生的电位也随着升高, 并且电位的突跃也提前在较低的电流密度下发生。换句话说, ClO_3^- 浓度的增加阻滞了氧的发生, 使 ClO_4^- 的形成在较低的电流密度下便达到较高的电流效率。但是, 在突跃区以后的高电位区, 氧的极化曲线(A_1, B_1, C_1, D_1)又重新获得了直线的进程, 其斜率是 $b_1 = 0.20 - 0.24$ 。在这里, 与低电位区和突跃区的情况相反, 随着 ClO_3^- 浓度的增加, 氧发生的速度有加速的趋势(这一趋势在酸性溶液中更为显著, 参看下一报)。

在所有的溶液中, ClO_4^- 阳极形成的极化曲线(A_2, B_2, C_2, D_2 , 图 3)在宽广的电流密度范围内有着直线的进程, 其斜率是 $b_2 = 0.14$ 。 ClO_4^- 形成的速度随着 ClO_3^- 浓度的增加而增加, 这时极化曲线向电位较负的方向平行地移动, $(\partial \varphi / \partial \log [\text{ClO}_3^-])_i = -0.17$; 换句话说,

$$\left(\frac{\partial \log i_2}{\partial \log [\text{ClO}_3^-]} \right)_\varphi = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \log [\text{ClO}_3^-]} \right)_i / \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \log i_2} \right)_{[\text{ClO}_3^-]} = 0.17/0.14 = 1.2$$

亦即 ClO_4^- 阳极形成的反应级数(对 ClO_3^-)接近于 1 (这一数值不正好等于 1, 可能的原因或者是实验条件的某些不一致, 或者是阴离子浓度的变化对铂电极表面性质的影响)。

这样, 在所有浓度的 NaClO_3 溶液中, 全部的实验数据可用如下的动力学方程式来表达:

$$\varphi = a + 0.14 \log i_2 - 0.17 \log [\text{ClO}_3^-] \quad (1)$$

或

$$i_2 = k [\text{ClO}_3^-]^{1.2} \exp \beta \varphi F / RT \quad (2)$$

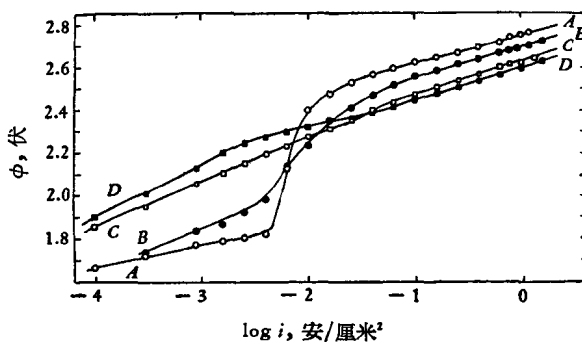


图 2 不同浓度 NaClO_3 溶液中的总的极化曲线
 NaClO_3 浓度: A, 1N; B, 2N; C, 5.5N; D, 6N。

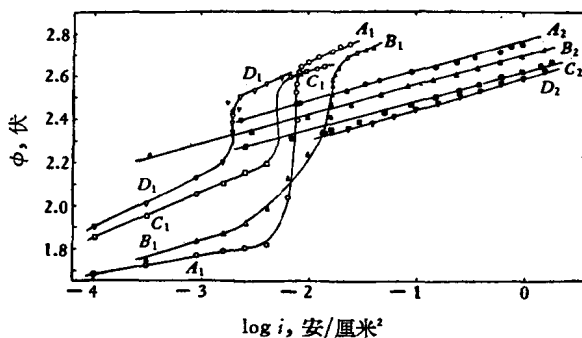


图 3 不同浓度 NaClO_3 溶液中的分解的极化曲线
 A_1, B_1, C_1, D_1 , 氧发生的极化曲线; A_2, B_2, C_2, D_2 , ClO_4^- 形成的极化曲线。 NaClO_3 浓度: A_1, A_2 , 1N; B_1, B_2 , 2N; C_1, C_2 , 5.5N; D_1, D_2 , 6N。

其中

$$\beta = 0.42.$$

由此可见,随着 ClO_3^- 浓度的增加, ClO_4^- 形成的电流效率是增加的;在高电位区,这主要是 ClO_4^- 阳极形成速度增加的结果[式(2)],在突跃区,这还由于氧的阳极发生强烈地受到阻碍的结果。可见,对实际应用说来,任何因素(例如在溶液中加入添加剂),只要能使氧发生的电位升高,并使电位的突跃提前发生,同时又不影响 ClO_4^- 形成的动力学(这样的情况是存在的,见下一报),都能使 ClO_4^- 形成的电流效率增加(更确切地说,在较低的电流密度下便达到较高的电流效率)。相反的情况将导致电流效率的降低。

讨 论

在低电位区,氧发生的电位随着 ClO_3^- 浓度的增加而上升。由于这时 ClO_4^- 形成的速率可以略而不计,上述现象表明 ClO_3^- 离子,在所给电位下,可以在氧化的铂表面上特性地被吸附,使 q_{OH} 降低,从而使氧过电位升高,并使电位的突跃提前在较低的电流密度下发生,与某些其他阴离子的情况^[8]相似。在高电位区,情况正好相反,氧发生的速度随着 ClO_3^- 浓度的上升而增加,表明氧的发生有可能至少部分地通过 ClO_3^- 的放电。

ClO_4^- 阳极形成的反应级数 1 和极化曲线斜率的数值一致地表明了, ClO_4^- 是通过 ClO_3^- 离子的直接放电形成的,并且失去一个电子的第一步骤是过程的控制步骤:



过程的理论动力学方程式是:

$$i_2 = k_2[\text{ClO}_3^-] \exp \beta \varphi F / RT \quad (3)$$

与实验式(2)相符。

随后的快速步骤以及氧发生的中间步骤是不容易完全确定的,但是,在平行反应的情况下,如果有一个步骤是两个反应所共有的,便有可能从两个过程的动力学规律性的比较,对它们的中间步骤作出某些推断^[7]。

在沒有动力学数据的支持下,某些作者们认为 ClO_4^- 的形成是通过 ClO_3^- 的直接放电^[1,3],另一些作者们则认为是通过“活性氧”的氧化作用^[2]。如果 ClO_4^- 是通过 OH (或其他形式的水分子放电中间产物)的氧化作用形成,那末对 ClO_4^- 的阳极形成过程,在某些情况下将得不到正确的塔菲尔斜率,在另一些情况下虽也能得到正确的斜率值,但得不到正确的反应级数值(除去少数的例外,对 ClO_3^- 的反应级数或等于零,或等于分数)*。在 PbO_2 电极上,我们确实证实了 OH 以某种方式参加 ClO_3^- 的氧化,这一情况下的动力学分析将在另一文中详细报道。现在只拟举一个例子来表明,在铂电极上, ClO_3^- 通过“活性氧”氧化的机构是不可能的,这一例子类似于[7]中所作的分析。

设:



由于假设了随后的产生 O_2 和 ClO_4^- 的步骤是快速的反应,可以不考虑 $(\text{O})_{\text{吸}}$ 和 $(\text{ClO}_3)_{\text{吸}}$ 在

* 详见以后发表的文章。

表面上的覆蔽度,而只考虑 $(\text{OH})_{\text{吸}}$ 的覆蔽度 θ_{1c} 。又由于上列反应步骤的强烈不可逆性,它们的逆反应可以略而不计。

$$v_A = k_A^0(1 - \theta_1)\exp\beta\varphi F/RT = k_A(1 - \theta_1) \quad (4)$$

$$v_{A1} = k_{A1}\theta_1^2 \quad (5)$$

$$v_{A2} = k_{A2}^0[\text{ClO}_3^-]\theta_1 = k_{A2}\theta_1 \quad (6)$$

则由

$$k_A(1 - \theta_1) - k_{A1}\theta_1^2 - k_{A2}\theta_1 = 0 \quad (7)$$

得到

$$\theta_1 = \frac{2k_A}{(k_A + k_{A2}) + \sqrt{(k_A + k_{A2})^2 + 4k_Ak_{A1}}} \quad (8)$$

当

$$k_A \ll k_{A1} < k_{A2} \quad (9)$$

$$\theta_1 \approx k_A/k_{A2} \quad (10)$$

由式(10),(5),(6)和(4)得到:

$$i_1(\text{O}_2) = k_{A1} \left(\frac{k_A^0}{k_{A2}^0[\text{ClO}_3^-]} \right)^2 \exp \frac{2\beta\varphi F}{RT} \quad (11)$$

和

$$i_2(\text{ClO}_4^-) = k_A^0 \exp\beta\varphi F/RT \quad (12)$$

这些结果显然与实验结果[式(2); O_2 的塔菲尔斜率; ClO_3^- 浓度的影响]不符。

类似地,如果假设

$$k_A < k_{A2} \ll k_{A1} \quad (13)$$

将得到

$$\theta_1 \approx \sqrt{k_A/k_{A1}} \quad (14)$$

以及

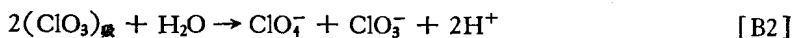
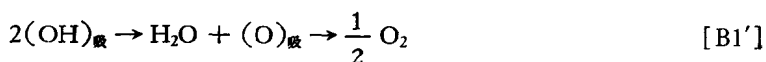
$$i_1 = k_A^0 \exp\beta\varphi F/RT \quad (15)$$

和

$$i_2 = k_{A2}^0[\text{ClO}_3^-] \left(\frac{k_A^0}{k_{A1}} \right)^{1/2} \exp \frac{\beta\varphi F}{2RT} \quad (16)$$

这些结果也显然与实验不符。

现在回过来讨论直接放电机构。设:



由于假设了 $[\text{B1}']$ 是快速的反应步骤,可以只考虑 $(\text{ClO}_3)_{\text{吸}}$ 在电极表面上的覆蔽度 θ_2 。

$$v_B = k_B^0[\text{ClO}_3^-](1 - \theta_2)\exp\beta\varphi F/RT = k_B(1 - \theta_2) \quad (17)$$

$$v_{B1} = k_{B1}\theta_2 \quad (18)$$

$$v_{B2} = k_{B2}(\theta_2)^2 \quad (19)$$

则由

$$k_B(1 - \theta_2) - k_{B1}\theta_2 - k_{B2}(\theta_2)^2 = 0 \quad (20)$$

得到

$$\theta_2 = \frac{2k_B}{(k_B + k_{B1}) + \sqrt{(k_B + k_{B1})^2 + 4k_Bk_{B2}}} \quad (21)$$

当

$$k_B < k_{B1} \ll k_{B2} \quad [\text{或 } (k_B + k_{B1})^2 \ll 4k_B k_{B2}] \quad (22)$$

$$\theta_2 \approx \sqrt{k_B/k_{B2}} \quad (23)$$

由式(23), (18), (19)和(17)得到:

$$i_1(\text{O}_2) = k_{B1} \left(\frac{k_B^0 [\text{ClO}_3^-]}{k_{B2}} \right)^{1/2} \exp \frac{\beta \varphi F}{2RT} \quad (24)$$

和

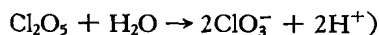
$$i_2(\text{ClO}_4^-) = k_B^0 [\text{ClO}_3^-] \exp \beta \varphi F / RT \quad (25)$$

式(25)完全与实验相符。按照式(24), O_2 发生的塔菲尔斜率 $b_1 = 2 \times 2.303RT/\beta F$ 应该是 ClO_4^- 阳极形成的斜率 b_2 的 2 倍, 并且 O_2 的发生应该随着 $[\text{ClO}_3^-]$ 的增高而加速, 与低电位区的情况和式(11)中考虑的情况正好相反。实验中观察到, 在高电位区, $b_2 = 0.14$, $b_1 = 0.20-0.24$, 并且随着 ClO_3^- 浓度的增高, i_1 有加速的趋势。可见, 在这一区域, O_2 的发生至少部分地通过 ClO_3^- 放电的中间产物进行。完全定量的符合性也是不可能的, 因为: (1) O_2 的发生仍然有可能部分地通过水分子的放电; (2) O_2 的发生还通过一系列的中间步骤, 这些表面反应强烈地依赖于电极表面上的吸附氧层以及阴离子的性质, 使反应速度的变化不能用简单的式子[式(24)]充分地表达。

但是还必须考虑另一种情况。在不同一些的实验条件下(含有一定量的 HClO_4 的 NaClO_3 溶液; 比较强烈的阳极预极化), 我们得到与(2)完全类似的关于 ClO_4^- 的动力学方程式; O_2 的发生更显著地随着 $[\text{ClO}_3^-]$ 的增高而加速, 可是 i_1 的塔菲尔斜率却与 b_2 几乎相等, 即 $b_1 \approx 2.303RT/\beta F$ 。我们将在下一报(朱荣昭、王宝忱等)中详细讨论这一情况, 这里只需指出, 对于反应机构无须作原则性的改变, 只要在细节方面, 在 O_2 发生的中间步骤中, 用如下的反应



(继之以



来代替与[B2]相平行的步骤[B1], 便可以得到与上述结果相符的动力学方程式。

关于 Яковлева 等^[4]和 Sugino 等^[5]所设想的机构将在下一文中讨论。

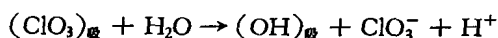
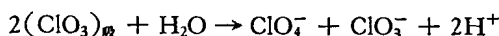
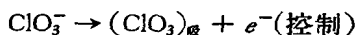
摘 要

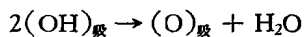
(1) 用“分解极化曲线法”和稳态极化曲线的测量首次得出了中性 NaClO_3 溶液中 ClO_4^- 在铂电极上阳极形成的真实的动力学数据, 它们可用如下的方程式来表达:

$$\varphi = a + 0.14 \log i - 0.17 \log [\text{ClO}_3^-]$$

同时得到了平行的氧的阳极发生的动力学数据, 在高电位区, 这一反应的速度随着 $[\text{ClO}_3^-]$ 的增加有加速的趋势, 与低电位区的情况相反。

(2) 证明了在光滑铂电极上, ClO_4^- 是通过 ClO_3^- 直接放电形成的, 并且 O_2 的发生有可能(至少部分地)通过 ClO_3^- 吸附基与水的作用形成。反应步骤是:





(按照本工作中的实验结果所得到的高电位区的氧的阳极发生机构,根据下一报中的实验结果,将有部分的修改。)

参 考 文 献

- [1] W. Oechsli, *Z. Elektrochem.*, **9**, 807 (1903).
- [2] C. W. Bennett, E. L. Mack, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **29**, 323 (1916).
- [3] N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman, *Trans. Far. Soc.*, **15**, 134 (1920).
- [4] Е. И. Яковлева, К. Е. Розенталь, Т. С. Филиппов, *ЖФХ*, **30**, 937 (1956).
- [5] Kiichiro Sugino, Shigero Aoyagi, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 166 (1956).
- [6] 朱荣昭、糜天英, 科学纪录, 新辑 **2**, 495 (1958).
- [7] 朱荣昭, 科学纪录, 新辑 **2**, 502 (1958).
- [8] 糜天英、朱荣昭, 科学纪录, 新辑 **3**, 66 (1959).
- [9] J. O. M. Bockris, S. Huq, *Proc. Roy. Soc.*, **A237**, 277 (1956).
- [10] 朱荣昭、徐正炎、黄楚宝、林兆勤, 科学纪录, 新辑 **2**, 431 (1958).
- [11] 朱荣昭、徐正炎、金世雄、王振武, 科学纪录, 新辑 **2**, 439 (1958).
- [12] М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. М. Вергелесов, Л. Н. Горохов, *ДАН СССР*, **114**, 1049 (1957).
- [13] A. Frumkin, *Electrochim. Acta*, **5**, 265 (1961).

铂电极上高氯酸离子的阳极形成机构

II. 酸性氯酸钠溶液*

朱荣昭 王宝忱 胡德强** 苏秀君**

在前报^[1]工作中,已经确定了光滑铂电极上 ClO_4^- 离子的阳极形成机构。但由于从中性溶液出发,在电解过程中在电极表面附近不可避免地会产生一些 H^+ 和 ClO_4^- 离子。为了使实验条件更加稳定,在本工作中,在 NaClO_3 溶液中特添加一定量的 HClO_4 ,并考察了 HClO_4 的浓度变化对反应历程的影响。实验表明在含有 HClO_4 的溶液中, ClO_4^- 的阳极形成规律与以前得到的几乎完全一致,但氧的发生规律与以前观察到的有一些不同,即在高电位区,氧的极化曲线几乎同 ClO_4^- 的极化曲线相平行;此外还观察到,当电位大于 2.6 伏时, ClO_4^- 和氧的极化曲线的斜率都有随着 ClO_3^- 浓度的增加而下降的趋势。

实 验 方 法

实验方法与以前^[1]几乎完全相同,但用一根直接焊在电解槽上部的垂直量气管^[2]来测量氧的发生速度。铂电极的前处理也与上一文中描述的相同。在“上行”测量时,将电极在被研究的电解液中用 10^{-3} 安/厘米² 的电流密度(简称 c. d.) 阳极预极化 8—10 小时,然后不断电地将 c. d. 降至 10^{-5} 安/厘米²,由下而上地测量极化曲线。在“下行”测量时,将电极在另一电解槽中在与被研究溶液同一组成的溶液中用 10^{-1} 安/厘米² 的 c. d. 阳极预极化 2 小时,然后将电极移入极化测量用的电解槽,由上而下地测量极化曲线。所测的电位是稳定值,即 30 分钟之内的变化不超过 2 毫伏。电极电位均换算至相对于标准氢电极的值。实验温度为 25℃。

实验用的 NaClO_3 是将工业二级品除去杂质后经五次重结晶得到的。 NaClO_4 由分析试剂经三次重结晶得到。 HClO_4 是保证试剂。

实 验 结 果

图 1 表示了在 $3N \text{ NaClO}_3 + 0.5N \text{ HClO}_4$ 溶液中测得的上行的和下行的分解的极化曲线的比较。可以看出,在氧的上行的(曲线 1)和下行的(曲线 2)极化曲线之间存在着一个滞后环,表明了相应的电极表面状态有一些不同。上行的(曲线 1')和下行的(曲线 2') ClO_4^- 的极化曲线很接近,彼此只相差不到 10 毫伏。与以前结果的不同之处在于:(1)在高 c. d. 区,氧的极化曲线与 ClO_4^- 的极化曲线几乎平行,对曲线 1,斜率 $b_1 = 0.12$;对曲线 2, $b_1 = 0.090$ 。(2)虽然 ClO_4^- 的极化曲线(1', 2')在宽广的范围内是一直线,并且斜率与上一文中报道的很相近, $b_2 = 0.13$,但是,在大于 2.6 伏的很高的电位下, b_2 的值下降

* 金世雄同志参加了工作讨论;成凤英同志参加了部分工作。

** 吉林大学 1963 年毕业同学。

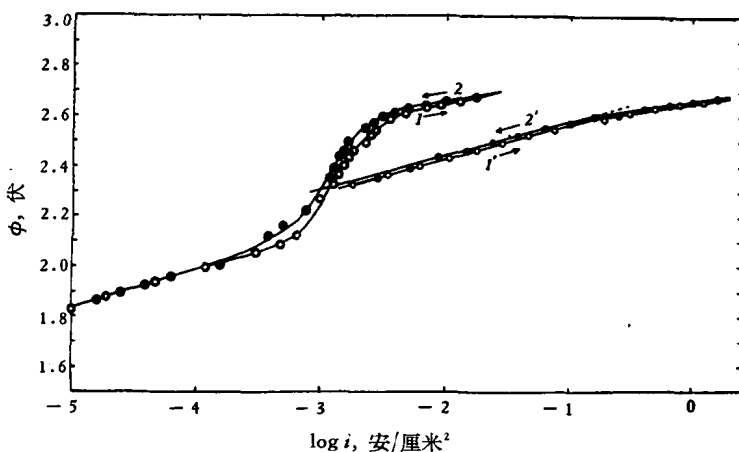


图1 上行的(1, 1')与下行的(2, 2')分解的极化曲线的比较
溶液组成: $3N \text{ NaClO}_3 + 0.5N \text{ HClO}_4$. 1, 2. 氧的极化曲线;
1', 2'. ClO_4^- 的极化曲线。

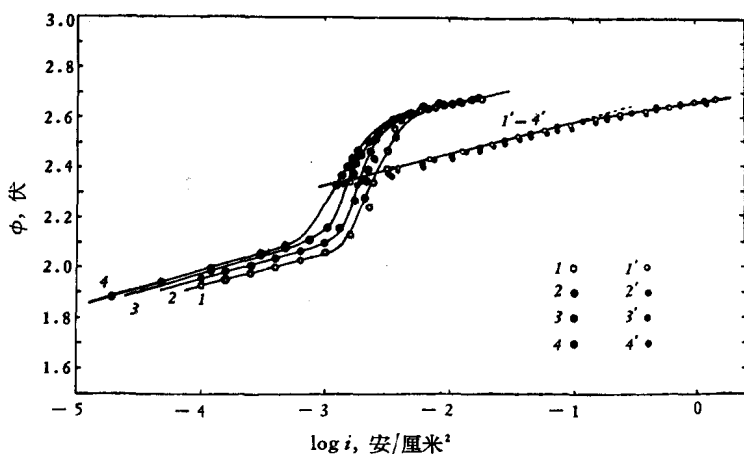


图2 酸度的变化对分解的极化曲线(上行测量)的影响
1—4. 氧的极化曲线; 1'—4'. ClO_4^- 的极化曲线。溶液组成:
 $3N \text{ NaClO}_3 + xN \text{ HClO}_4 + (0.5 - x)N \text{ NaClO}_4$. HClO_4 浓
度: 1, 1'. 0.05 N; 2, 2'. 0.2N; 3, 3'. 0.3N; 4, 4'. 0.5N。

为 0.090; 随着 NaClO_3 浓度的增长, 这种下降的趋势便越显著(见下)。

图2(上行测量)表示在 $3N \text{ NaClO}_3 + 0.5N \text{ ClO}_4^-$ 溶液中改变溶液酸度的影响。可以看出, 当 ClO_4^- 的浓度保持恒值时, 酸度的增加(由 0.05N 至 0.5N)使低电位区氧的过电位有规律地上升并使电位的突跃提前发生, 亦即使氧的发生减慢, 但对高电位区的氧的发生速度几乎没有影响(曲线 1—4); 后一现象也可以帮助说明, 在 NaClO_3 中, 氧的阳极发生机构在高电位区和在低电位区是有所不同的。在宽广的 c. d. 范围内, 酸度的变化对 ClO_4^- 的阳极形成极化曲线(曲线 1'—4')不发生影响; 与图 1 中相应的曲线(曲线 1')几乎完全相符, 同样也出现 2.6 伏以上的斜率降低的现象。

图 3 和图 4 分别表示在不同浓度 NaClO_3 中添加 HClO_4 和 H_2SO_4 的影响。由图可见, 在不太浓的(2N, 图 3) NaClO_3 溶液中, 添加 0.5N 的 HClO_4 (曲线 1) 比添加 0.5N 的

H_2SO_4 (曲线 2) 使氧的过电位更为升高。但是 ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 在宽广的 c. d. 范围内对 ClO_4^- 的极化曲线 (曲线 1', 2') 并不表现任何不同的影响; 仅在 2.6 伏以上斜率降低的区域才表现一些差别, 其次序与对氧的产生的影响相同, 即添加 ClO_4^- (曲线 1') 比添加 SO_4^{2-} (曲线 2') 使 ClO_4^- 阳极形成的电位略为升高 (相差 20 毫伏), 但在程度上比对氧过电位的影响小得多。在较浓的 NaClO_3 (4N, 图 4) 中也发生类似的现象, 但在高电位区, ClO_4^- 和 SO_4^{2-} 对氧过电位的影响 (曲线 1, 2) 与低电位区和突跃区相反; 在同一电位区, 它们对 ClO_4^- 的阳极形成电位的影响 (曲线 1', 2') 也按照同一次序。这些现象说明, 上述阴离子只在大于 2.6 伏的电位下才对 ClO_4^- 的阳极形成过程表现某些吸附效应的差别。

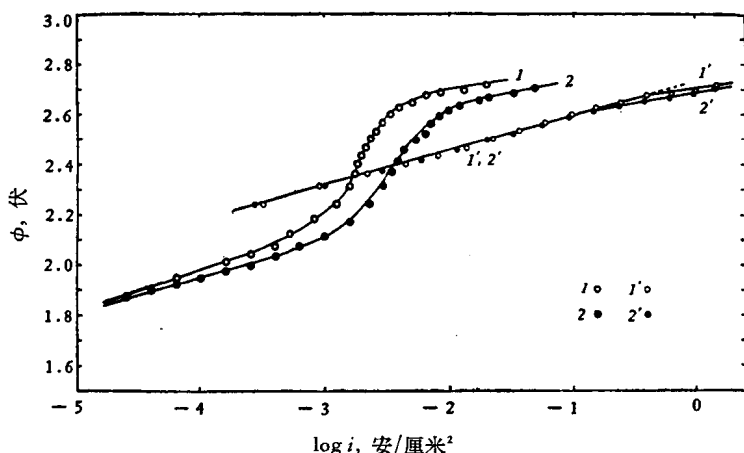


图 3 在 2N NaClO_3 中添加 HClO_4 和 H_2SO_4 的影响
1, 2. 氧的极化曲线; 1', 2'. ClO_4^- 的极化曲线 (上行测量)。
1, 1'. 添加 0.5 N HClO_4 ; 2, 2'. 添加 0.5 N H_2SO_4 。

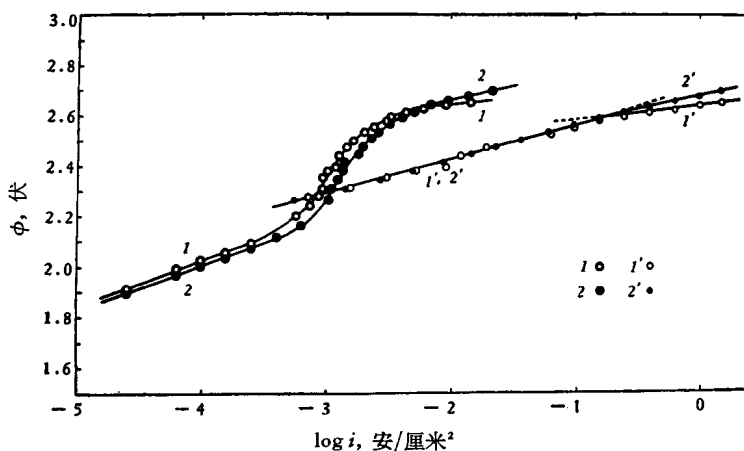


图 4 在 4N NaClO_3 中添加 HClO_4 和 H_2SO_4 的影响
其他说明与图 3 相同。

图 5 表示在含有 0.5 N HClO_4 的不同浓度 (1—6N) NaClO_3 溶液中取得的总的极化曲线 (下行测量); 图 6 则表示相应的分解极化曲线 (为了清楚, 略去了氧的极化曲线上的实验点)。从这些曲线可以得到任一组成的溶液中的电流效率的数据。与以前的结果相

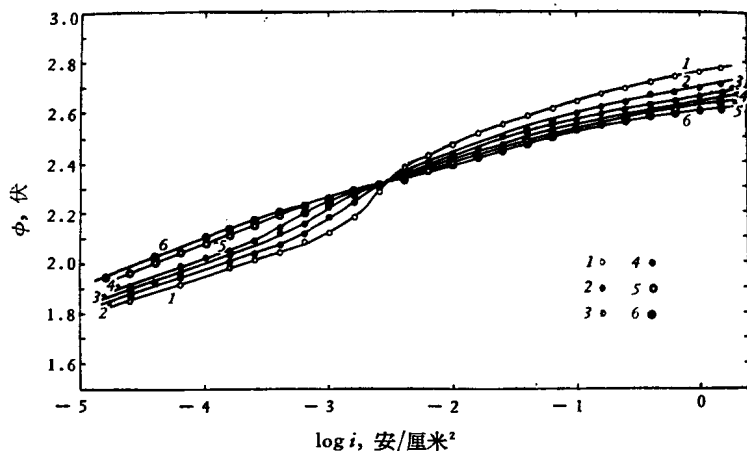


图5 含有 0.5N HClO₄ 的不同浓度 NaClO₃ 溶液中的总的极化曲线(下行测量)
NaClO₃ 浓度: 1. 1N; 2. 2N; 3. 3N; 4. 4N; 5. 5N; 6. 6N。

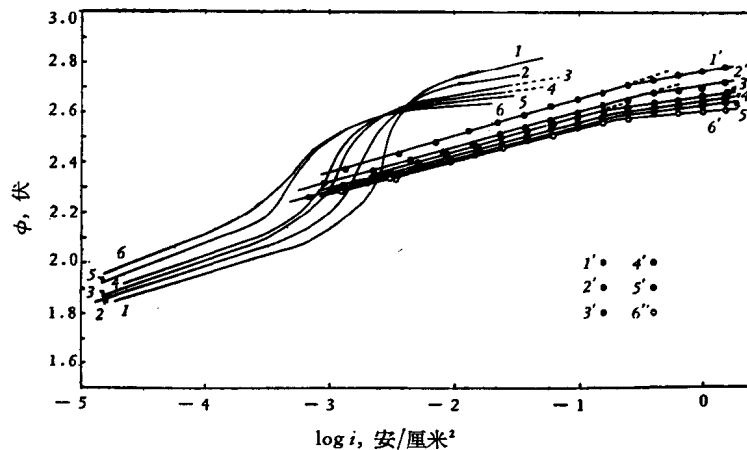


图6 相应于图5的分解的极化曲线
1—6. 氧的极化曲线; 1'—6'. ClO₄⁻ 的极化曲线。NaClO₃ 浓度:
1, 1'. 1N; 2, 2'. 2N; 3, 3'. 3N; 4, 4'. 4N; 5, 5'. 5N; 6, 6'. 6N。

同,在 10^{-3} — 2.5×10^{-1} 安/厘米² 的 c. d. 范围内, ClO₄⁻ 的极化曲线(图6曲线 1'—6')是一组平行的直线,斜率平均是 $b_2 = 0.14$; 它们随着 NaClO₃ 浓度的上升平行地向下推移, $(\partial\varphi/\partial \log [\text{ClO}_3^-])_{i_2} = -0.136$ 。因此, $i_2 \sim [\text{ClO}_3^-]^n$, $n = 0.136/0.14 = 0.97$, 即反应级数等于 1。全部实验数据可以用下式表示:

$$\varphi = a + 0.14 \log i_2 - 0.136 \log [\text{ClO}_3^-] \quad (1)$$

与以前得到的结果很接近,并与理论方程式

$$i_2 = k[\text{ClO}_3^-] \exp \beta \varphi F / RT \quad (\beta = 0.42)$$

相符。

但是,当 c. d. $> 2.5 \times 10^{-1}$ 安/厘米², 亦即在电位大于大约 2.6 伏(从 2.56 伏至 2.7 伏)的区域,发生了上面已经提到的曲线斜率降低的现象, NaClO₃ 溶液越浓,降低的程度便越大,在 6N 溶液中 b_2 的值可降至 0.072 (见表 1)。这时,表观反应级数大于 2, 即

ClO_3^- 浓度的增加对 ClO_4^- 阳极形成反应的加速作用远大于理论所要求的。与这一现象相平行,在同一电位区,氧的极化曲线(曲线 1—6)的斜率 b_1 也随着 $[\text{NaClO}_3]$ 的增长而下降,直至 6N 溶液中的 0.055 值,这时氧的阳极发生的表观反应级数(对 ClO_3^- 而言)也接近于 2 (见表 1)。低电位区和突跃区氧的发生规律与以前描述过的相同。

表 1 不同浓度 NaClO_3 溶液中极化曲线的斜率和表观反应级数

NaClO ₃ 浓度, N	极 化 曲 线						表观反 应级数
	1	2	3	4	5	6	
$b_2, \varphi < 2.6$ 伏	0.15	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	1
$b'_2, \varphi > 2.6$ 伏	0.098	0.072	0.080	0.080	0.080	0.072	~2.3
$b_1, \varphi > 2.6$ 伏	0.10	0.085	0.090	0.082	0.078	0.055	~2

b_1 : O_2 ; b_2, b'_2 : ClO_4^- ; 表观反应级数对 $[\text{ClO}_3^-]$ 而言。

斜率降低的现象看来同高电位时 ClO_3^- 离子在电极表面上的吸附有关,关于这一点下面还要讨论。与前报^[1]工作结果的某些差别,原因可能是电极表面状态稳定程度的不同;在这里,溶液中预先加有较多的 HClO_4 , 并且电位的测量可能更稳定一些。

讨 论

在本工作中,基本结果与前报^[1]是一致的,即:(1)关于 ClO_4^- 的阳极形成动力学(在小于 2.6 伏的电位区);(2)在高电位区,氧的发生速度随着 $[\text{NaClO}_3]$ 的增长而增长,可是在程度上比前报^[1]中大得多。因此, ClO_4^- 的阳极形成机构与前报^[1]中应该是一致的;在高电位区,氧的发生也应该,至少部分地通过 ClO_3^- 的放电。现在只讨论 2.6 伏以上斜率降低的原因以及氧的发生机构的某些差别。

与前报^[1]结果的比较可见,在本工作中,由于溶液中预先添加了较多的 HClO_4 , 氧发生的电位一般地比前报^[1]要高得多(比较图 6 和前报^[1]中的图 3),在同一浓度的 NaClO_3 中约高出 0.2 伏,并且电位的突跃在较低的 c. d. 下便开始发生,虽然 ClO_4^- 的阳极形成的电位与前报^[1]中的数值仍然是很接近的(>2.6 伏的区域除外)。由于上述原因,可能还由于测量的条件更加稳定,在突跃区以后,氧的发生的电位已经超过了 2.6 伏,即相应于 ClO_4^- 的极化曲线的斜率降低的区域,在这里两个过程的极化曲线已经几乎平行(参看表 1)。

ClO_4^- 的极化曲线斜率降低的原因可以解释如下: 在 2.6 伏以上的很高的电位下, ClO_3^- 离子有可能排斥掉一部分铂电极表面上吸附的氧原子,使 ClO_3^- 基的吸附热 q 增加,从而使 ClO_3^- 的放电反应加速;又由于这一效应随着电位的上升而增加,结果便出现了斜率 b_2 降低的现象。既然在这一区域,氧的发生主要地已经是通过 ClO_3^- 的放电,平行地也应该出现斜率 b_1 降低的现象。2.6 伏以下的 $b_2 = 0.14$ 的区域正相应于氧的极化曲线的突跃区,在这里氧的发生主要地仍然是通过水分子的放电,因而表观上便观察不到氧的极化曲线的平行的斜率区。

斜率 b_1, b_2 降低的程度随着 NaClO_3 浓度的增长而增加(图 6, 表 1)的事实以及添加 HClO_4 和 H_2SO_4 的影响的差别(图 3, 图 4)都证明了上述的看法是正确的。因为, ClO_3^-

离子的吸附程度自然应该随着 $[\text{ClO}_3^-]$ 的上升而增加;此外, ClO_4^- 和 HSO_4^- 离子的行为的差别也只在 >2.6 伏的电位区才表现出来,表明这些活性较弱的离子只在这一区域才能排斥掉一部分表面上吸附得很牢固的氧。在吉林大学进行的工作(待发表)中,曾表明活性较强的离子,例如 Cl^- , I^- ,使 2.6 伏以上的极化曲线的斜率(b_1 和 b_2)更加强烈地降低,同样证明上述的看法是正确的。

在前报^[1]中,在突跃区以后,氧的极化曲线有着较大的斜率($b_1 = 0.20-0.24$);鉴于氧的发生的电位比本工作中的数据低得多,可以假设,在这一区域,斜率较高的原因是由于氧的发生仍然有很大一部分是通过水分子的放电,即实际上是 H_2O 和 ClO_3^- 放电的总的结果。设相应于突跃区的电流密度是 H_2O 放电的极限值* $i_l(\text{H}_2\text{O})$,则在突跃以后的电位区, $i_1 = i_l(\text{H}_2\text{O}) + i'_1(\text{ClO}_3^-)$,其中 $i'_1(\text{ClO}_3^-)$ 表示通过 ClO_3^- 放电形成的氧的发生的电流密度。由 i_1 减去 i_l 便可以得到校正的 i'_1 。对 1N 和 6.5N NaClO_3 溶液中的数据(前报^[1]图3)进行这样的校正,便可以得到真实的 $i'_1(\text{ClO}_3^-)$ 与电位的关系,如图7中的曲线 A'_1 , D'_1 所示。校正后的斜率 $b'_1 = \partial\varphi/\partial\log i'_1$ 的数值如下:

在 1N NaClO_3 中, $b'_1 = 0.11$;

在 6.5N NaClO_3 中, $b'_1 = 0.12$ 。

并且 $\Delta\varphi(\text{O}_2)/\Delta\log[\text{ClO}_3^-] = -0.105$ 。因此, $i'_1 \sim [\text{ClO}_3^-]^n$,其中 $n = 0.105/0.115 \approx 1$ 。这样看来,在前报^[1]中,通过 ClO_3^- 放电形成的氧的极化曲线实际上也应该同 ClO_4^- 的极化曲线相平行,并且反应级数 n (对 ClO_3^- 而言)等于1。

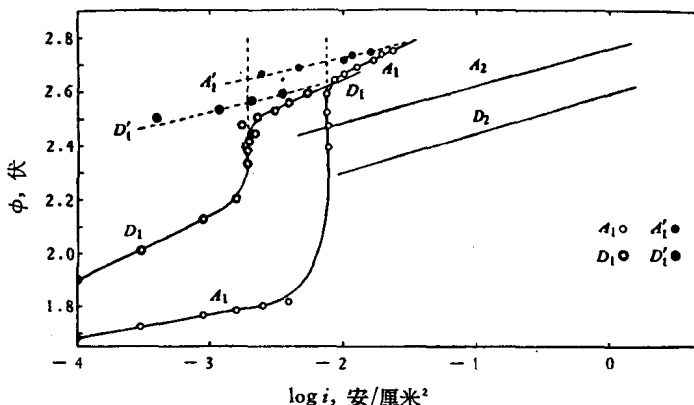


图7 校正的(通过 ClO_3^- 放电形成的)氧的极化曲线
溶液组成: A_1 , A'_1 , A_2 . 1N NaClO_3 ; D_1 , D'_1 , D_2 . 6.5N NaClO_3 .
 A'_1 , D'_1 . 校正的氧的极化曲线($\varphi-\log i'_1$); A_1 , D_1 . 未校正的氧的极化曲线; A_2 , D_2 . ClO_4^- 的极化曲线。所取的 i_l 的值(安/厘米²):
 A_1 . 7.586×10^{-3} ; D_1 . 1.905×10^{-3} 。

如果对本工作中图6的数据也进行类似的校正,并取相应于突跃区的转折点的电流密度作为水分子放电的极限值 i_l ,也可以得到类似的 $i'_1(\text{ClO}_3^-)$ 与电位的关系,如图8中的曲线 $2''$, $4''$, $5''$ 所示。可以看出,这些曲线都有着 $b'_1 = 0.14$ 的斜率,与相应的 ClO_4^- 的

* 应该注意到,这里的极限值指的是由于电极表面状态的变化,例如活性中心的减少,而引起的动力学的极限电流,参看[1]。