

Димески Методологија

## АНОДНО РАСПАЃАЊЕ НА ВОДОРОДЕН СУПЕРОКСИД ПРИ ТЛЕЕЧКАТА ЕЛЕКТРОЛИЗА

(Примено на 20. IX. 1966 г.)

Испитувано е распаѓањето на водородниот супероксид во разредени водени раствори при употреба на тлеечка електролиза, кога анодата е надвор од растворот.

Распаѓањето на водородниот супероксид е испитувано од повеќе автори<sup>1-7</sup>. Н. Jacobson и G. Smith<sup>1</sup> го испитувале распаѓањето на водородниот супероксид со употреба на катализатор Silikagel. S. Voltz и Weller<sup>2</sup> употребуваат катализатор хром оксид. Брау и Peterson<sup>3</sup> употребуваат катализатор алуминиум импрегниран со манган оксид. Авторите Huntand и Taube<sup>4</sup>, Weeks и Matheson<sup>5</sup> и Volman и Chen<sup>6</sup> го испитувале фотохемиското распаѓање на водородниот супероксид, употребувајќи светлина со  $\lambda = 2537$  Å. Nichling и Wilson го испитувале распаѓањето на водородниот супероксид со примена на тлеечката електролиза. Тлеечката електролиза се разликува од обичната електролиза по тоа што едната електрода (анодата или катодата) е подигната над растворот кој се електролизира. Струјата минува низ гасна фаза, во која и се одвиваат реакциите при тлеечката електролиза.

Задачата која си ја поставивме при отпочнувањето на нашите испитувања беше, да се испита зависноста на распаѓањето на водородниот супероксид од количината на поминатата струја низ растворот, при употреба на тлеечката електролиза, во експериментални услови различни од оние кои се применувани од Nichling и Wilson<sup>7</sup>. Различни се: концентрацијата на водородниот супероксид, материјалот од кој е направена анодата, гасот во келијата, јачината и напонот на струјата.

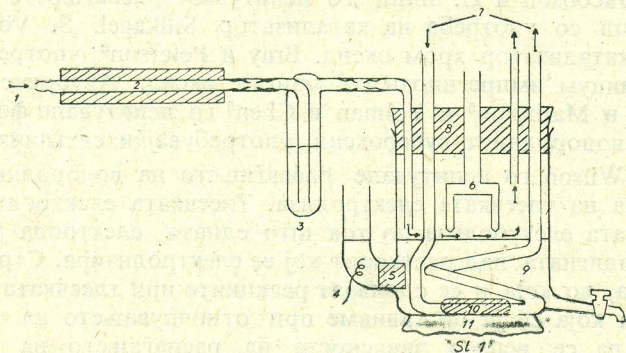
### Експерименталниот дел

Испитувањата се вршени во келија чиј изглед шематски е даден на Сл. 1. Серијата на обиди се вршени при следните услови: концентрацијата на водородниот супероксид кој се електролизира е 0,0508 нормален и е закиселен со  $H_2SO_4$ . Волуменот на растворот кој се испитува е 75 мл и го завзема просторот што на Сл. 1 е означен со бројот (9). Анодата означена со брџот (5) на на Сл. 1 е направена од месинг и за време на електролизата се врти. Брзината на вртењето се регулира со мотор. Таа

е подигната над растворот за 0,5 см. Катодата (4)\* се најдува во растворот, направена е од платинска жица. Анодниот од катодниот простор е одделен со чеп од филтерна хартија со должина од 1 см (5). Растворот за време на течењето на електролизата се меша со малиот магнет (10) кој го врти магнетната мешалка (11). Растворот се лади со змијаст ладилник низ кого тече водоводна вода (7). Електролизата тече во струја од аргон (1). Аргонот се пречистува низ бакарни струготини кој се загреани на 400°C (2) и низ колонка која е наполнета со материја наречена молекулски сита (3). Притисокот во келијата е атмосферски.

Едномерна струја за електролиза се доведува од високонапонски исправувач. Нашите обиди беа вршени со струја од 70 mA и напон од околу 7.500 волти. Сите потребни раствори се приготвувани од хемикалии со чистота р. а.

Концентрацијата на водородниот супероксид кој се распаднал при електролизата ја определуваме од разликата колку  $H_2O_2$  сме имале пред да почне електролизата и колку останал  $H_2O_2$  после електролизата. Концентрацијата на  $H_2O_2$  пред и после електролизата ја определуваме со титрација на растворот од  $H_2O_2$  со 0,02 нормален раствор од  $KMnO_4$  во кисела средина од  $H_2SO_4$ .



Сл. 1. 1) струја од аргон 2) бакарни струготини загреани на 400°C 3) колонка со Molecular sieves 4) платинска катода 5) чеп од филтерна хартија, кој го разделува анодниот од катодниот простор 6) анода од месинг, која се врти 7) ладна вода 8) гумен запушач 9) анодниот и катодниот простор содржат 0,05 N раствор од  $H_2O_2$ , закиселен со  $H_2SO_4$  10) мал магнет завиткан со стакло 11) магнетна мешалка.

Fig. 1. 1) Stream of argon 2) Copper shavings, heated at 400°C. 3) Molecular sieves tube 4) Platinous cathode 5) Filterpaper plug separating the anolyte and the catholyte 6) Rotating brass anode 7) Cold water 8) Rubber stopper 9) The anolyte and catholyte are acidic solutions of 0,05 N  $H_2O_2$  in  $H_2SO_4$  10) Small bar-magnet in a glass envelope 11) Magnetic stirrer

\* Броевите кои се сретнуваат понатаму во текстот се однесуваат на Сл. 1.

### Резултати и дискусија

Количеството електричество кое поминало низ растворот се изразува во фаради.  $10^{-3}$ . Распаднатиот  $H_2O_2$  се изразува во еквив.  $H_2O_2 \cdot 10^{-3}$ .

Како мерка за распаѓањето на  $H_2O_2$  при електролизата ни служи односот помеѓу еквивалентите од распаднатиот  $H_2O_2$  и поминатите фаради струја низ растворот  $\frac{\text{екв. } H_2O_2}{\text{фаради}}$ . Резултатите од испитувањето се изнесени во Таблица 1.

Таблица 1

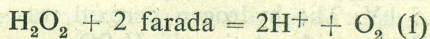
Зависност на распаѓањето на  $H_2O_2$  од количеството електричество поминато низ растворот

минути minute	Количество елек- тричество $10^{-3}\Phi$ Quantity of electricity $10^{-3}F$	Распаднати екв. $H_2O_2 \cdot 10^{-3}$ Decompos. $H_2O_2$ equiv. $10^{-3}$	Нормалност на $H_2O_2$ Normality of $H_2O_2$	%	equiv. far.
—	—	3,81	0,0508	—	—
5	0,218	0,84	0,0396	22,0	3,86
10	0,436	1,25	0,0340	32,5	2,88
20	0,873	1,33	0,0330	34,7	1,52
30	1,308	2,36	0,0190	62,4	1,80

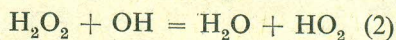
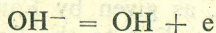
Од експерименталните резултати изнесени во Таблицата 1 може да се заклучи дека со растењето на времетраењето на електролизата се намалува количината на распаднатиот  $H_2O_2$  по farad.

Една од главните одлики на тлеечката елктролиза е таа што се добиваат резултати кои се повисоки от колку што би следувало да се добијат по законот на Faradej.

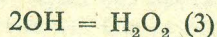
Реакцијата по која се одвива распаѓањето на водородниот супероксид при тлеечката електролиза е доста сложена. Во испитувањата на Hickling и Wilson<sup>7</sup> за распаѓањето на  $H_2O_2$  е дадена следната равенка:



Од оваа равенка се заклучува дека за еден farad се распаѓа еден еквивалент од  $H_2O_2$ . Распаѓањето на  $H_2O_2$  вероватно се одвива и под дејство на OH радикалните кои се образуваат при тлеечката електролиза по добро познатата реакција на Haber Weiss<sup>8</sup>.



Покрај споменатите реакции (1) и (2), според кои доваѓа до распаѓање на водородниот супероксид, може да се верува дека паралелно со распаѓањето на  $H_2O_2$ , иде и до негово повторно образување со сврзување на две OH други.



На последниот заклучок не наведуваат како испитувањата на Davies и Hickling исто така и нашите испитувања<sup>9</sup> дека во кисели раствори од  $H_2SO_4$  иде до образување на водороден супероксид.

## L I T E R A T U R A

- 1) Howard W. Jacobson i Grant W. Smith J. Amer. Chem. Soc. 76, 4494, 1954
- 2) Sterling E. Voltz i Sol W. Weller J. Amer. Chem. Soc. 76, 1586, 1954
- 3) Willaim C. Bray i Sigfrid Peterson J. Amer. Chem. Soc. 72, 4333, 1950
- 4) John P. Huntand i Henry Taube J. Amer. Chem. Soc. 74, 5999, 1952
- 5) Janes L. Weeks i Max S. Matheson J. Amer. Chem. Soc. 78, 1273, 1956
- 6) David H. Volman i June C. Chem. J. Amer. Chem. Soc. 81, 4141, 1959
- 7) Hickling A. i Wilson J. Electrochem. Soc. 98, 425, 1951
- 8) Davies R. i Hickling A. J. Amer. Chem. Soc. 9, 3595, 1952
- 9) M. Dimeski ne publikovani rezultati

*M. Dimeski*

### THE ANODIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE BY GLOW DISCHARGE ELECTROLYSIS

(Summary)

The decomposition of hydrogen peroxide was studied by glow discharge electrolysis from acidic solutions in  $H_2SO_4$ . The brass anode was for about 0,5 cm withdrawn from the solution, and the platinumous cathode was immersed into it.

The investigation was carried out under the atmospheric pressure in a stream of argon. The electrolysis was accomplished using current of 70 mA and voltage of about 7.5 kV. The hydrogen peroxid was determined by titration with 0,02 N  $KMnO_4$  in acid solution in  $H_2SO_4$ .

The quantities of the decomposed  $H_2O_2$  were given as equivalents of decomposed  $H_2O_2$  per faraday  $\frac{\text{equiv. } H_2O_2}{F}$ .

It was concluded that in the course of the glow discharge electrolysis not only decomposition of  $H_2O_2$ , as given by Eqns. (1) and (2), but also formation of hydrogen peroxide, according to the Eqn. (3), is possible.