

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. Г. КРУНЧАК, Т. В. ЛЬВОВА,  
В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, Р. И. СОСНОВСКИЙ

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Хотя растворы гипохлорита и хлорноватистой кислоты давно привлекают внимание, механизм их саморазложения остается спорным. Из комплекса вопросов, касающихся механизма этого процесса доказанным является лишь образование хлорида, хлората и кислорода (1-6). Это объясняется несовершенством применяемого химического анализа растворов, содержащих наряду с исходными веществами продукты их разложения (1, 7, 8). В настоящей работе приводятся результаты спектрофотометрического исследования процесса разложения гипохлорита и хлорноватистой кислоты, и на основании полученных данных производится обсуждение возможных механизмов процесса разложения.

Известно, что из всех кислородных соединений хлора характерные максимумы поглощения в ультрафиолетовой области имеют только  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_2^-$  (9-12). Так как в литературе нет надежных экспериментальных данных по спектрам всех веществ, предположительно появляющихся при разложении растворов гипохлорита, мы измерили электронные спектры поглощения водных растворов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  в у.-ф. области, начиная со 195 мк. В более глубоком ультрафиолете на спектры указанных веществ накладывается поглощение кислорода воздуха. На основании полученной информации по спектрам указанных веществ были идентифицированы продукты разложения чистых растворов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{HClO}$  при разных исходных значениях pH растворов.

Чистые растворы модельных веществ готовились по методике, изложенной в (13), разложение их производилось в специальных герметических ячейках, предусматривающих возможность перемешивания. Продукты разложения растворов  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  изучались спектрофотометрически на спектрофотометре «Spectromom 202».

На рис. 1 представлены спектры поглощения чистых водных растворов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{HClO}$  и  $\text{OH}^-$ . Для всех веществ закон Ламберта — Бера соблюдается, начиная с длины волны  $\lambda = 195$  мк. На рис. 2 даны спектры поглощения растворов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{HClO}$  в процессе их саморазложения.

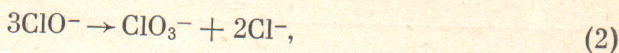
Известно, что оптическая плотность раствора определяется суммой оптических плотностей поглощающих веществ на длине волны  $\lambda$

$$D_\lambda = \sum E_{i\lambda} l C_i, \quad (1)$$

где  $E_{i\lambda}$  — молярный коэффициент поглощения  $i$ -го вещества,  $C_i$  — его концентрация, а  $l$  — толщина кюветы.

Предположив в разложившихся растворах  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  наличие, помимо исходных веществ, ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$  и  $\text{OH}^-$ , для определения концентрации последних по уравнению (1) необходимо произвести шесть независимых измерений оптической плотности при шести различных длинах волн. Таким образом, можно получить систему линейных уравнений, решением которой будут искомые концентрации. Найденные концентрации продуктов разложения представлены в табл. 1.

Если исходить из предположения, что процесс разложения идет по реакции



то отношение  $C_{\text{Cl}^-} / C_{\text{ClO}_3^-}$  должно равняться двум. Однако, как видно из данных табл. 1, это условие не соблюдается. Этот факт свидетельствует о наличии других реакций, идущих одновременно с реакцией (2). Действи-

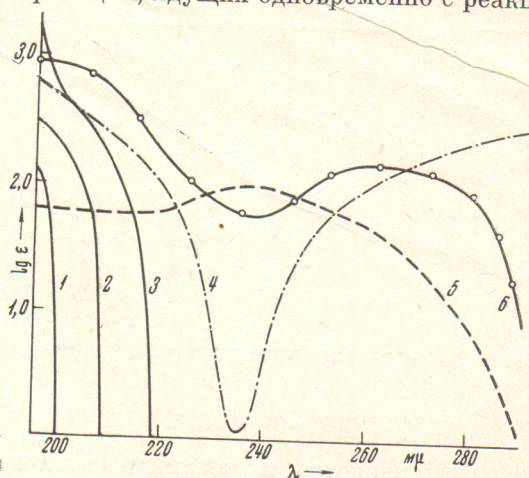


Рис. 1. Спектры поглощения чистых водных растворов: 1 —  $\text{Cl}^-$ , 2 —  $\text{ClO}_3^-$ , 3 —  $\text{OH}^-$ , 4 —  $\text{ClO}^-$ , 5 —  $\text{HClO}$ ; 6 —  $\text{ClO}_2^-$

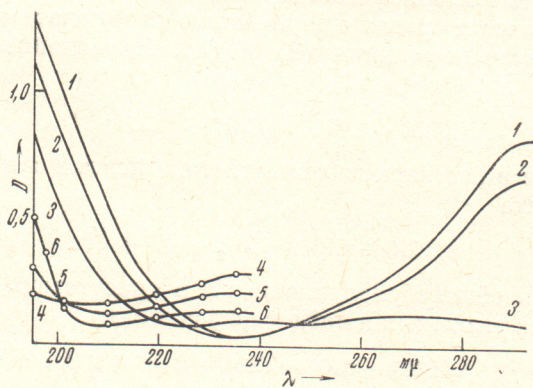


Рис. 2. Спектры поглощения растворов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{HClO}$  в процессе их саморазложения. 1 — исходный раствор  $\text{ClO}^-$ , 2 — раствор  $\text{ClO}^-$  через 7 суток, 3 — тот же раствор через 15 суток, 4 — исходный раствор  $\text{HClO}$ , 5 — тот же раствор через 8 суток, 6 — через 23 дня

тельно, начиная с pH 8,3 в растворах гипохлорита наблюдается появление хлорит-иона. Однако отклонение значений указанного отношения вызывается не только появлением ионов  $\text{ClO}_2^-$ , так как количество иона  $\text{Cl}^-$ , связанного с появлением хлорита, эквивалентно концентрации  $\text{ClO}_2^-$  и может быть учтено. Отклонение отношения  $C_{\text{Cl}^-} / C_{\text{ClO}_3^-}$  от 2 при различных pH можно объяснить дополнительно протекающей реакцией разложения с образованием кислорода. Ввиду наличия подкисления раствора, наблюдаемого в процессе разложения исходных растворов, кислородное разложение, по-видимому, протекает по реакции

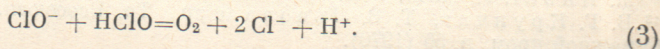


Таблица 1

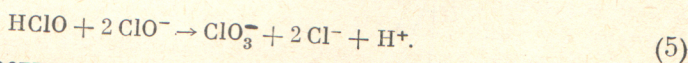
Продолжит. (сутки)	рН	Концентрация, г-экв/л						% разложе- ния	$C_{Cl^-}/C_{ClO_3^-}$	$\frac{C_{Cl^-}/C_{ClO_2^-}}{C_{ClO_3^-}}$	Сумма всех ионов
		$ClO^-$	$Cl^-$	$ClO_3^-$	$ClO_2^-$	$HClO$	$OH^-$				
0	11,20	0,2420									
3	10,16	0,2350					0,079				
4	10,10	0,1960	0,0050	0,0022							
7	9,40	0,1820	0,215	0,0095				3	2,27	2,27	0,242
9	8,33	0,1460	0,0422	0,0182				19	2,30	2,30	0,236
15	7,20	0,0337	0,0700	0,0200	0,012			25	2,34	2,34	0,242
			0,0920	0,0221	0,022	0,078		40	3,50	2,90	0,248
0	4,25							54	4,10	3,12	0,247
1	4,20					0,340					
4	4,18		0,0220	0,0086		0,342					0,340
8	4,12		0,0420	0,0160		0,281		8	2,26		0,340
115	4,00		0,0700	0,0279		0,251		17	2,64		0,339
28	3,51		0,1060	0,0400		0,197		26	2,60		0,343
3	2,81		0,1220	0,0450		0,169		42	2,65		0,343
			0,2340	0,0850		0,028		50	2,70		0,331
								92	2,75		0,347

Постоянство рН в сильнощелочных растворах, очевидно, связано с реакцией

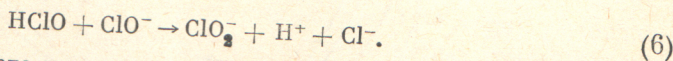


В зависимости от рН меняется и механизм разложения: появление с подкислением  $ClO_2^-$ , переход диссоциированной формы  $ClO^-$  в недиссоциированную  $HClO$ . С учетом данного явления и приведенных выше расчетов, можно предложить следующий механизм саморазложения растворов гипохлорита и хлорноватистой кислоты.

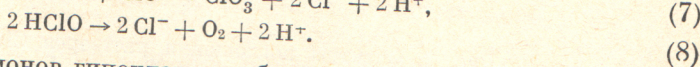
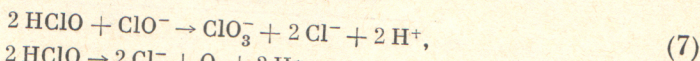
В сильнощелочных средах одновременно протекают реакции (2) и (4), а по мере подкисления реакции (2) и (3). Накопление  $HClO$  приводит к реакции:



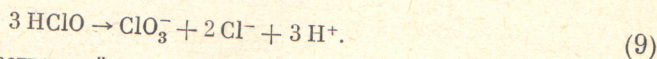
С появлением в растворе хлорноватистой кислоты связан и процесс образования хлорита



По мере дальнейшего уменьшения рН в присутствии малых количеств иона  $ClO$  процесс разложения пойдет по реакциям



При отсутствии ионов гипохлорита образованию хлората соответствует реакция



Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
3 XI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Ю. Прокопчик, Каталитическое разложение гипохлоритов и хлоритов, Вильнюс, 1964. <sup>2</sup> Н. Kaufman, Zs. anal. Chem., 44, 104 (1931); 65, 179 (1932). <sup>3</sup> И. Е. Флис, ЖПХ, 36, 1669 (1963). <sup>4</sup> К. W. Young, Canad. J. Res., 271, 318 (1949). <sup>5</sup> Г. С. Гликман, ЖОХ, 11, 190 (1941). <sup>6</sup> F. Foerster, J. Prakt. Chem., 59, 53 (1899). 63, 1111 (1901). <sup>7</sup> P. Louis, Anal. Chem., 36, 663 (1964). <sup>8</sup> И. Е. Флис, М. К. Быняева, ЖАХ, 11, 453 (1956). <sup>9</sup> С. М. Осипова, М. К. Быняева и др., ЖПХ, 36, 1242 (1963). <sup>10</sup> М. Копорик, Monatsch. Chem., 84, 214 (1953). <sup>11</sup> M. Anbar, J. Chem. Soc., 1954, 1105. <sup>12</sup> R. Buck, Anal. Chem., 26, 1240 (1954). <sup>13</sup> В. Г. Крунчак, Т. В. Львова и др., Тр. Всесоюз. н.-и. инст. целлюлозно-бумажной пром., в. 56 (1970).