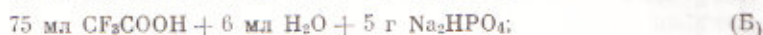


Н. Б. КАЗЬМИНА, Л. С. ГЕРМАН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОКИСЛЕННОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Электролиз солей перфторкарбоновых кислот в значительно большей степени зависит от изменения условий электролиза, нежели электролиз их нефторированных аналогов. Механизм образования разнообразных соединений при электролизе перфторкарбоновых кислот, связанный с рекомбинацией различных радикалов, остается в ряде случаев далеко не ясным.

В работе изучен электролиз водной трифторуксусной кислоты для растворов:

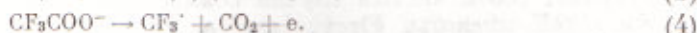


Показано, что при высоких плотностях тока образуется бис-трифторметил-перекись, содержание которой в смеси фторированных продуктов достигает 80%. Неожиданное образование в качестве основного продукта бис-трифторметил-перекиси при электролизе водной трифторуксусной кислоты поставило вопрос о выяснении механизма этого процесса.

В основу обсуждения полученных результатов положено предположение, что образование CF_3OOCF_3 происходит в результате рекомбинации $\text{CF}_3\text{O}^\cdot$ -радикалов. Теоретически возможными казались два пути возникновения $\text{CF}_3\text{O}^\cdot$ -радикала: а) совместный электролиз воды и трифторуксусной кислоты и б) восстановление поверхностной окисной пленки электрода CF_3^\cdot -радикалами.

Поскольку разряд воды начинается до разряда трифторуксусной кислоты, при потенциале разряда CF_3COOH эти конкурирующие реакции происходят одновременно, и в области потенциалов от 0 до 3в E_H на аноде образуются C_2F_6 , CO_2 и O_2 (1). При 3,1в наряду с продуктами реакции Кольбе обнаруживается бис-трифторметил-перекись (менее 5% (2)).

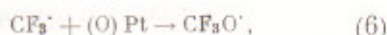
Ранее было показано, что при одновременном разряде воды и трифторуксусной кислоты наблюдается некоторое ингибирование реакции Кольбе (реакции (4), (5)) за счет частичного покрытия поверхности электрода окисной пленкой (реакция (3)) (1):



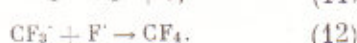
Предполагается, что полное ингибирование реакции Кольбе в этих условиях означает полное покрытие электрода окисной пленкой. Оказалось, что полное покрытие электрода окисной пленкой может быть достигнуто подготовкой электрода в процессе электролиза. Время подготовки зависит от условий электролиза. Так, при одинаковых прочих условиях повышение

плотности тока сокращает время подготовки электрода. Известно, что HPO_3^- -анион облегчает окисление воды в присутствии ацетат-ионов, понижая перенапряжение кислорода (3). Действительно, при замене трифтороацетат-аниона (раствор А) на HPO_3^- -анион (раствор В) также наблюдается более быстрое ингибирование реакции Кольбе (рис. 1). Наибольший эффект, однако, достигается после предварительного электролиза воды, при котором, очевидно, поверхность электрода покрывается окисной пленкой (рис. 1).

При достижении полного покрытия разряд трифторуксусной кислоты и воды должен происходить на поверхности электрода, покрытой окисной пленкой. При этом рекомбинация $\text{CF}_3\cdot$ -радикалов с радикалами кислорода (из воды) либо взаимодействие $\text{CF}_3\cdot$ -радикалов с поверхностной окисью может приводить к образованию $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ -радикалов:



Образующиеся при разряде воды $\cdot\text{OH}$ -радикалы также могут рекомбинировать с $\text{CF}_3\cdot$ -радикалами с образованием HF , CO_2 и CF_4 :



Реакции (10) — (12), по-видимому, действительно имеют место, так как количество образующегося CO_2 больше ожидаемого по реакции (4), в электролите присутствует F^- , а в продуктах электролиза обнаружен тетрафторметан.

Выбор между реакциями (6) и (7) может быть сделан при рассмотрении случая электролиза водного раствора трифторуксусной и серной кислот (раствор В), когда концентрация

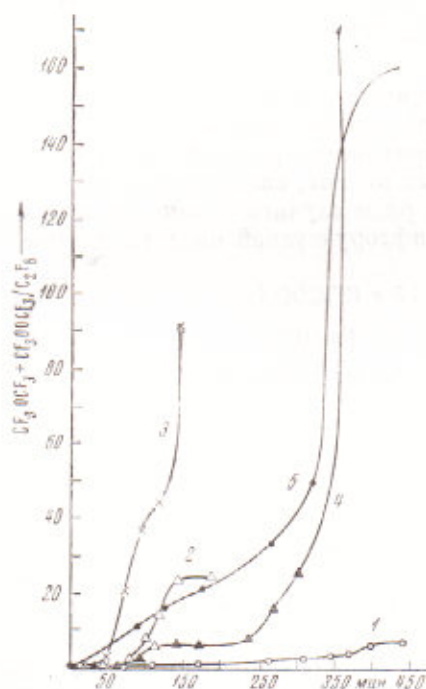


Рис. 1. Изменение соотношения $\text{CF}_3\text{OCF}_3 + \text{CF}_3\text{OOCF}_3 / \text{C}_2\text{F}_6$ во времени. 1—4 — раствор А: плотность тока $5 \cdot 10^{-2}$ а/см² (1), 1 а/см² (2), после электролиза воды 1 а/см² (3), плотность тока растет от $1 \cdot 10^{-2}$ а/см² (разрушение электрода) (4); 5 — раствор В, плотность тока $6,3 \cdot 10^{-1}$ а/см².

CF_3COO^- -аниона мала, а в продуктах электролиза обнаруживаются только O_2 и CO_2 .

Совершенно очевидно, что CO_2 в этом случае образуется не только за счет реакции (4), но также и в результате реакции (10), поскольку образования C_2F_6 не наблюдается. Другими словами, рассматриваемая реакция представляет собой чистый случай совместного электролиза воды и трифторуксусной кислоты. Отсутствие в продуктах реакции CF_3OCF_3 и CF_3OOCF_3 свидетельствует о том, что рекомбинация $\text{CF}_3\cdot$ -радикалов с радикалами кислорода из воды (реакция (7)) в условиях совместного электролиза трифторуксусной кислоты и воды не происходит.

По-видимому, образование $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ -радикалов осуществляется за счет восстановления окисной пленки $\text{CF}_3\cdot$ -радикалами (реакция (6)). Наблюдаемое при этом разрушение поверхности электрода и выделение металлической платины в электролит подтверждает это предположение. В при-

существовании воды одновременно может происходить вторичное образование окиси на поверхности электрода, что приводит к полному разрушению электрода при длительных процессах.

Интересно отметить, что после достижения полного покрытия электрода окисной пленкой размыкание цепи на несколько часов при возобновлении электролиза приводит к появлению гексафторэтана. Как известно, после размыкания цепи при остаточных потенциалах, близких к 0,3 в E_H на электродах имеет место адсорбция водорода (4), в результате которой, вероятно, происходит частичное восстановление поверхностной окиси.

Исходя из сделанных предположений о механизме электролиза водной трифторуксусной кислоты на электроде, покрытом окисной пленкой, и на основании соотношения анодных продуктов можно показать, что $\sim 57\%$ образующихся CF_3 -радикалов взаимодействует с поверхностной окисью (реакция (6)) и $\sim 36\%$ рекомбинирует с $\cdot OH$ -радикалами (реакция (10)).

Таким образом, предполагается, что образование CF_3OCF_3 и CF_3OOCF_3 происходит за счет восстановления поверхностной окиси CF_3 -радикалами, а роль воды сводится к образованию окисной пленки на поверхности металла.

Анализ продуктов осуществлялся с помощью г.ж.х. и масс-спектрометрии. Хроматографический анализ смесей проводился на хроматографе ХТ-7 с детектированием по плотности на сорбенте порapak Q при 20°. Длина колонки 3 м, газ-носитель — азот. Количественные расчеты велись на сумму всех продуктов с использованием поправочных коэффициентов, полученных по формуле $K = \text{м.в.} / (\text{м.в.} - 28)$, где м.в. — молекулярный вес вещества.

Строение CF_3OCF_3 и CF_3OOCF_3 доказано масс-спектрометрически совпадением спектров полученных нами соединений с описанными в литературе (5, 6). Электролиз растворов А, Б и В проводился при 5°.

Раствор А: CF_3COOH (75 мл) + H_2O (6 мл) + CF_3COOK (5 г).

1) Анод — платиновая пластинка (4 см²), катод — две платиновые проволоки (диаметр 0,1 см). Сила тока 0,4 а, плотность тока $5 \cdot 10^{-2}$ а/см², напряжение 15—20 в. В первые 2 часа электролиза образуются только C_2F_6 , CO_2 , CF_4 и O_2 , затем в продуктах обнаруживаются небольшие количества бис-трифторметилового эфира (I). Через 6 час. наблюдается появление бис-трифторметил-перекиси (II), количества которой растут во времени (до 30% в смеси фторированных продуктов через 7 час. после появления) с одновременным падением выхода гексафторэтана до 46% (рис. 1). В состав смеси входят также CF_4 (19%) и (I) (5%).

2) Анод и катод — платиновые проволоки диаметром 0,1 см. Площадь поверхности анода 1,256 см². Сила тока 1,3 а, плотность тока 1 а/см², напряжение 25—40 в. Образование I и II наряду с C_2F_6 , CF_4 , CO_2 и O_2 наблюдается с самого начала электролиза. Через 3 часа в смеси фторированных продуктов содержится около 5% I, 82% II, 4,5% C_2F_6 и 8% CF_4 .

3) Анод — платиновая проволока диаметром 0,1 см, катод — платиновая пластинка (11,2 см²). Поверхность анода 1,256 см². Сила тока 1,3 а, плотность тока 1 а/см², напряжение 25—40 в. Электролиз раствора А проводили после 6-часового электролиза воды. Образование I и II (наряду с C_2F_6 , CF_4 , CO_2 и O_2) наблюдается сразу после начала электролиза. Состав фторированных продуктов через 1 час 15 мин.: 11,6% I, 64,5% II, 20% CF_4 и 3,7% C_2F_6 .

Раствор Б: CF_3COOH (75 мл) + H_2O (6 мл) + Na_2HPO_4 (5 г). Анод и катод — платиновые проволоки диаметром 0,1 см. Поверхность анода 1,256 см². Сила тока 0,8 а, плотность тока $6,3 \cdot 10^{-1}$ а/см², напряжение 6—11 в. I и II, наряду с C_2F_6 , CF_4 , CO_2 и O_2 , образуются на неподготовленном электроде. Увеличение выхода II в процессе электролиза сопровождается уменьшением количества C_2F_6 . Через 6 час. смесь фторированных продуктов содержит: 9% I, 78% II и 13% CF_4 (рис. 1). За последующие 6 час. электролиза (смесь газов пропускали через аскарит для удале-

ния CO_2 и затем конденсировали в ловушке, охлаждаемой до -100°) получено 2 г смеси фторированных продуктов (выходы продуктов по току см. табл. 1).

Таблица 1

Анодные продукты и H_2	Состав смеси, %	Выход по току, %	Состав конденсированной смеси, %
O_2	35,98	27,0	
CO_2	46,93		
CF_2	2,09	0,78	12,9
CF_3OCF_3	1,41	1,06	8,9
CF_3OOCF_3	12,69	14,3	78,2
H_2	0,85		

Раствор В: CF_3COOH (25 мл) + H_2O (2 мл) + H_2SO_4 (0,5 мл). Анод — платиновый цилиндр, катод — платиновая проволока диаметром 0,1 см. Поверхность анода $46,5 \text{ см}^2$. Сила тока 0,2 а, плотность тока $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$, напряжение 8—10 в. Анодные продукты электролиза: CO_2 и O_2 .

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Conway, A. K. Vijh, J. Phys. Chem., 71, 3637 (1967). ² F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belg., 42, 102 (1933). ³ Ю. Б. Васильев, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1962. ⁴ R. Woods, Elektrochim. acta, 15, 815 (1970). ⁵ P. G. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 89, 4316 (1967). ⁶ E. M. Chait, W. B. Askew, C. V. Matthews, Org. Mass Spectr., 2, 1135 (1969).