

Д.В. Гиренко, А.А. Пилецкая, А.Б. Величенко

ЭЛЕКТРОЛИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С РАЗДЕЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОДНЫМ ПРОСТРАНСТВОМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

При электролизе разбавленных растворов хлорида натрия (9–27 г/л) на платиновом электроде в электролизере с диффузионной мембраной в анодном пространстве образуется молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и хлорат натрия. Сделано предположение, что образование хлорноватистой кислоты протекает с участием адсорбированных на электроде кислородсодержащих частиц радикального типа $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$ или $\text{O}_{\text{ads}}^{\bullet}$, а образование хлоратов протекает через стадию образования хлористой кислоты.

В последние два десятилетия существенно повысился интерес к водным растворам гипохлорита натрия (ГХН) в качестве медицинских и ветеринарных препаратов. Растворы гипохлорита натрия практически не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а их компоненты не накапливаются в организме человека и животных. В клинической практике растворы гипохлорита натрия нашли широкое применение в качестве дезинфицирующих средств, антисептических и антибактериальных препаратов [1], также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [2]. При этом к растворам ГХН предъявляются высокие требования: рН 7,5–8,5 и отсутствие других кислородсодержащих соединений хлора, особенно хлоритов и хлоратов, которые являются ядами крови. Необходимо отметить, что получение высокочистых растворов ГХН является достаточно сложной задачей, которая может быть реализована только за счет применения электрохимических методов [3]. Электролиз растворов хлорида натрия может проводиться в электролизерах с разделенным и не разделенным электродным пространством. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки. Отсутствие ион-селективной или диффузионной мембраны упрощает и удешевляет конструкцию электролизера, однако, при этом происходит частичное восстановление гипохлорита на катоде и подщелачивание раствора, что способствует образованию хлоритов и хлоратов [4].

При электролизе водного раствора хлорида натрия в нейтральных и кислых средах на аноде и в объеме могут протекать такие основные реакции [4,15,16]:

Реакция выделения кислорода:



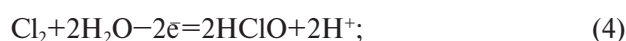
Реакция выделения хлора:



Реакция образования хлорноватистой кислоты:



Хлорноватистая кислота может образовываться из молекулярного хлора, как путем анодного окисления (4), так и по реакции диспропорционирования (5):



В данной работе мы рассмотрим основные кинетические закономерности электролиза разбавленных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенным электродным пространством.

Методика эксперимента

Все исходные растворы были приготовлены на бидистиллированной воде и хлориде натрия марки «х.ч.»

Кинетические измерения проводили в ячейке из полиметилметакрилата, в которой электродные пространства отделены друг от друга диффузионной полиэтиленовой мембраной Daramic HP 200 с пористостью 60% и удельным сопротивлением $55 \cdot 10^{-3}$ Ом·см². В электродных пространствах находилось по 200 см³ электролита. Перемешивание осуществляли с помощью компактной электрической мешалки.

Анодом служила платиновая пластина общей площадью 4,4 см², катодом — никелевая фольга площадью 15 см².

В данной работе для удобства анализа ре-

зультатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия. Подобный подход применяется в водоподготовке, где суммарное содержание хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорита определяют в виде концентрации «активного хлора» (АХ), т.е. массу хлора, которая способна выделить из раствора KI такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества [5]. При этом, $C(AX)=1,05C(NaClO)$. Концентрацию гипохлорита натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии [6]. В колбу для титрования вносили 5 см³ исследуемого раствора, 10 мл 0,6 моль/л раствора йодида калия, 10 мл 1 моль/л раствора уксусной кислоты. После перемешивания раствор накрывали часовым стеклом и выдерживали в темном месте 3 мин. Выделившийся в результате реакции йод быстро титровали 0,01 моль/л раствором натрия тиосульфата в присутствии 1 см³ 0,5% раствора крахмала. Содержание гипохлорита натрия (w) в г/л рассчитывали по формуле:

$$w = \frac{C\left(\frac{1}{2}Na_2S_2O_3\right)V(Na_2S_2O_3)M\left(\frac{1}{2}NaClO\right)}{V_{\text{проб.}}}$$

где $M(1/2NaClO)$ – молярная масса эквивалента гипохлорита натрия 37,25 г/моль; $V(Na_2S_2O_3)$ – объем тиосульфата натрия пошедшего на титрование пробы объемом $V_{\text{проб.}}$

Концентрацию хлоратов и хлоритов определяли также по методике, приведенной в [6].

Выход по току (ВТ) гипохлорита натрия рассчитывали по уравнению:

$$ВТ(NaClO) = \frac{2 \cdot 60 \cdot F \cdot V \cdot w_1}{M_1 \cdot I \cdot t} 100\%$$

где w_1 – концентрация гипохлорита натрия в растворе, г/л; t – время электролиза, мин; V – объем электролита в анодном пространстве, л; $F=26,8$ А·ч; M_1 – молекулярная масса гипохлорита натрия 74,5 г/моль; I – сила тока электролиза, А.

Выход по току (ВТ) хлората натрия определяли по формуле:

$$ВТ(NaClO_3) = \frac{6 \cdot 60 \cdot F \cdot V \cdot w_2}{M_2 \cdot I \cdot t} 100\%$$

где w_2 – концентрация хлората натрия в растворе, г/л; M_2 – молекулярная масса хлората натрия 106,5 г/моль.

Результаты и обсуждение

Как следует из рис. 1,а, при поляризации электрода током плотностью 40 мА/см² в растворе 9 г/л NaCl в течение первых 30 мин наблюдается линейное увеличение концентрации гипохлорита натрия (активного хлора в пересчете на ГХН) с постоянным его выходом току (ВТ) 46%. Далее скорость накопления в растворе уменьшается (рис. 1, кривая 4) и ВТ(ГХН) начинает симбатно уменьшаться с 46 % до 24% в течение последующих 120 мин электролиза (рис. 2, кривая 1). Пунктирная линия на рис. 1 показывает тенденцию изменения концентрации ГХН в начальный момент времени на всю продолжительность электролиза для раствора 9 г/л NaCl при плотности тока 40 мА/см². Повышение концентрации хлорида натрия с 9 до 18 г/л сопровождается увеличением концентрации натрия гипохлорита (рис. 1, кривые 1,2,4,5). Дальнейшее увеличение концентрации NaCl до 27 г/л приводит только лишь к незначительному росту концентрации ГХН (рис. 1, кривые 2,3,5,6). Необходимо отметить, что в первый час электролиза проведение процесса в условиях перемешивания практически не оказывает влияния на концентрацию ГХН, а после 60 мин заметно уменьшает ее (рис. 3). При этом электролиз, как в условиях перемешивания, так и в его отсутствие сопровождается выделением газообразного хлора, который обнаружен в отбираемых пробах газа из анодного пространства. Анодный газ имеет сильный запах хлора (качественно наличие хлора установлено также методом йодометрии). Заметное выделение газообразного хлора наблюдается после первых 60 мин электролиза. В течении первых 30–60 мин происходит насыщение раствора хлором, который практически не обнаруживается в выделяющемся на аноде газе. Перемешивание, вероятнее всего, способствует удалению хлора из раствора и, таким образом, концентрация определяемого активного хлора во времени уменьшается. При повышении анодной плотности тока с 20 мА/см² до 40 мА/см² наблюдается рост концентрации гипохлорита натрия в два раза в течение первых 60 мин электролиза. С течением электролиза динамика дальнейшего повышения концентрации замедляется (в 1,8 раза через 90 мин, в 1,75 раза через 120 мин и в 1,7 раза через 150 мин от начала электролиза). При этом во времени, соответственно, уменьшается выход по току ГХН. Чем выше плотность тока, тем существенней уменьшается ВТ во времени. Для всех концентраций хлорида натрия (9, 18 и 27 г/л) до 60 мин $ВТ(40 \text{ мА/см}^2) > ВТ(20 \text{ мА/см}^2)$, а после 60 мин электролиза наоборот $ВТ(40) < ВТ(20)$. За 150 мин электролиза $ВТ(ГХН)$ уменьшается практически в два раза. Такое существенное падение ВТ нельзя объяснить с точки зрения превращения гипохлорита в хлорат, который образуется при электролизе и обна-

ружен в анолите. Максимальная концентрация хлората составляет всего 3–5% от концентрации гипохлорита, таким образом, протекание этого параллельного процесса не может объяснить столь существенное понижение ВТ(ГХН). Необходимо отметить, что хлориты и перхлораты не обнаружены в анолите. Обеднение раствора по хлорид-иону также не может быть причиной данного эффекта, так как подобная закономерность наблюдается и для более высоких концентраций хлорида натрия. Столь существенное понижение выхода по току ГХН может быть следствием увеличения скорости десорбции хлора после достижения определенной концентрации его в растворе, чему также способствует отдувка выделяющимся на аноде кислородом.

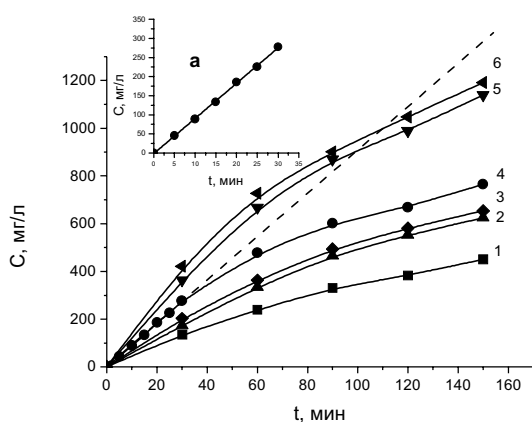


Рис. 1. Кинетические кривые содержания активного хлора в анолите при электролизе раствора NaCl концентрацией: 9 г/л (кривые 1,4), 18 г/л (кривые 2,5) и 27 г/л (кривые 3,6). Анодная плотность тока 20 мА/см² (кривые 1,2,3) и 40 мА/см² (кривые 4,5,6). Температура 20°C. Рис. 1.а. Начальный участок кривой (4)

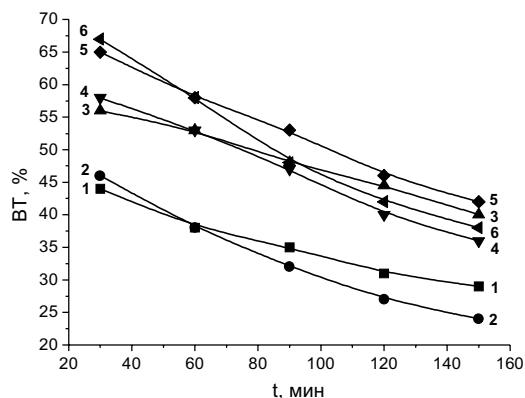


Рис. 2. Кинетические кривые выходов по току активного хлора при электролизе раствора NaCl концентрацией: 9 г/л (кривые 1,2), 18 г/л (кривые 3,4) и 27 г/л (кривые 5,6). Анодная плотность тока 20 мА/см² (кривые 1,3,5) и 40 мА/см² (кривые 2,4,6). Температура 20°C

Для ответа на вопрос о причинах образова-

ния газообразного хлора в процессе электролиза необходимо рассмотреть химические равновесия, которые могут иметь место в анолите. Кислотно-основные взаимодействия в растворах гипохлоритов подробно исследованы [7,8,9,10]. Среди кислородсодержащих кислот хлора хлорноватистая кислота является самой слабой ($pK_a=7,30$), что объясняется относительно большой прочностью связи между атомами водорода и кислорода. В водном растворе она диссоциирует с образованием гипохлорит-иона:

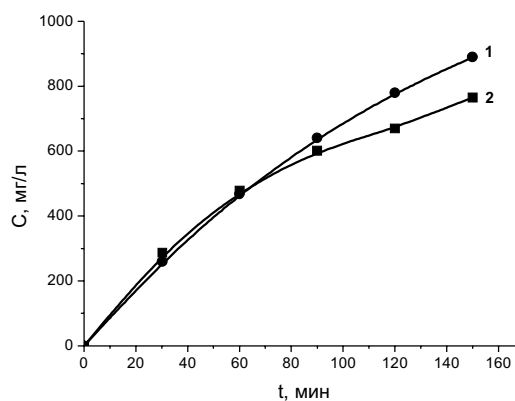


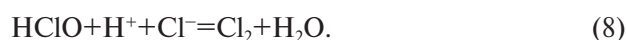
Рис. 3. Кинетические кривые содержания активного хлора при электролизе раствора 9 г/л NaCl в условиях: без перемешивания (кривая 1); с перемешивания анолита (кривая 2). Плотность тока 40 мА/см². Температура 20°C

Доказано [8], что совместно с процессом диссоциации в растворах хлорноватистой кислоты устанавливается равновесие дегидратации HClO:



при котором образуется монооксид хлора. Константа равновесия этой реакции при 0°C составляет $1 \cdot 10^{-3}$ и с ростом температуры уменьшается. Поэтому содержание оксида Cl₂O даже в концентрированных растворах хлорноватистой кислоты относительно мало и его присутствие, как правило, не учитывают [8].

При подкислении растворов, содержащих хлорид-ионы, концентрация хлорноватистой кислоты быстро уменьшается, что обусловлено протеканием реакции межмолекулярного окисления-восстановления (конпропорционирования):



По способности к конпропорционированию хлорноватистая кислота значительно отличается от остальных кислородсодержащих кислот хлора. В отличие от них концентрация HClO при подкислении растворов, содержащих даже относитель-

но небольшие количества ионов хлора, быстро уменьшается. Константа равновесия реакции (8) относительно велика и при комнатной температуре составляет $2 \cdot 10^3$ [10,11].

Таким образом, анализ возможных химических превращений в растворах гипохлоритов, протекающих при явном или косвенном участии протонов, показывает, что зависимость их составов от кислотности раствора описывается преимущественно равновесиями процессов (6) и (8). Равновесием (7) в практических расчетах можно пренебречь, поскольку допускаемая ошибка не превысит величины погрешности, связанной с варьированием используемых в расчетах значений констант равновесий по причине изменений, например, температуры или ионной силы растворов.

Результаты расчетов составов растворов хлорноватистой кислоты в зависимости от рН для концентрации хлорид-ионов 9 г/л представлены на рис. 4.

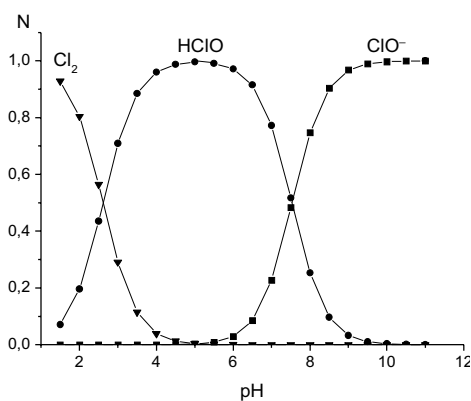


Рис. 4. Диаграмма распределения мольных долей хлора, молекул хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов при $C(\text{NaCl})=9$ г/л (0,15 M)

Согласно этим данным, с увеличением содержания хлорид-ионов в растворах с фиксированными значениями рН наблюдается закономерное увеличение содержания молекулярного хлора и одновременное пропорциональное уменьшение содержания хлорноватистой кислоты. Эта закономерность обусловлена установлением в растворах динамического равновесия реакций межмолекулярного окисления-восстановления HOCl и диспропорционирования Cl_2 . Увеличение концентрации хлорид-ионов обуславливает закономерное смещение равновесия реакции (8) вправо и в растворе относительно резко повышается содержание свободного хлора.

Измерение кислотности анодного пространства электрохимической ячейки показало, что с самого начала электролиза рН раствора начинает уменьшаться. Как следует из рис. 5, при электролизе раствора 9 г/л натрия хлорида при анодной плотности тока 40 mA/cm^2 в течение первой минуты рН раствора скачкообразно уменьшается с

5,7 до 3,0 и далее постепенно в течение первого часа до 1,75, а к 150-й минуте электролиза становится равным 1,4. Подкисление анодного пространства обусловлено, в основном, протеканием реакции выделения кислорода (1), которая является основным источником протонов, а также реакций образования кислородсодержащих соединений хлора (3–5). Для реакции (1) один электрон генерирует один протон, в то время как в реакциях (3,4,5) для образования одного протона необходимо затратить 2 электрона. Процесс (2) не оказывает прямого воздействия на изменение рН анолита, но при взаимодействии молекулярного хлора с водой может происходить подкисление за счет протекания реакции (5). Повышение концентрации хлорид-ионов в растворе приводит к некоторому увеличению рН раствора в течение всего электролиза (рис. 6). Это происходит за счет увеличения выхода по току реакции образования активного хлора (рис. 2) и, соответственно, уменьшения выхода по току реакции выделения кислорода.

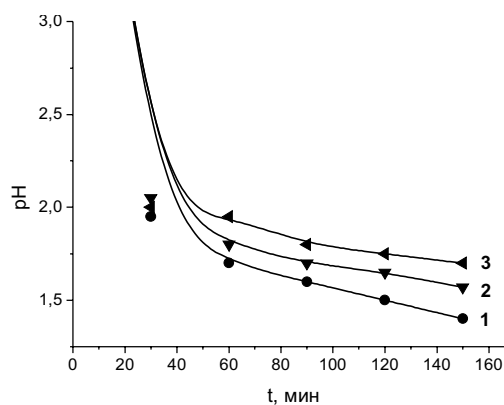


Рис. 5. Изменение рН анодного пространства в процессе электролиза раствора NaCl , концентрацией: 9 (кривая 1), 18 (кривая 2) и 27 г/л (кривая 3). Анодная плотность тока 40 mA/cm^2 . Температура 20°C

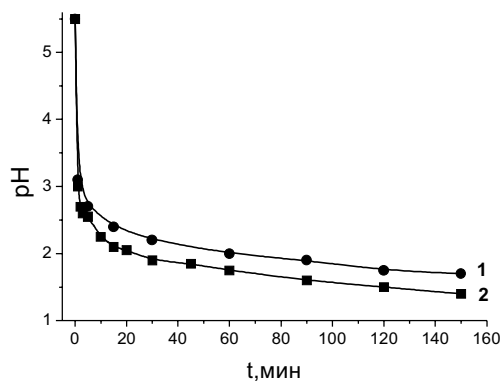


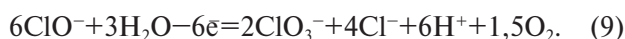
Рис. 6. Изменение рН анодного пространства в процессе электролиза раствора NaCl , концентрацией 9 г/л при анодной плотности тока 20 mA/cm^2 (кривая 1) и 40 mA/cm^2 (кривая 2). Температура 20°C

Уменьшение анодной плотности тока с 40 до 20 мА/см² не влияет на общую динамику изменения рН во времени, однако, приводит к менее существенному уменьшению рН раствора в среднем на 0,3 единицы, что обусловлено уменьшением скорости всех электрохимических процессов.

Таким образом, при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия в электролизере с разделенными электродными пространствами происходит быстрое смещение рН до 1,4–2,0. При таких значениях рН определяемый в растворе активный хлор представлен на 75–90% растворенным молекулярным хлором и на 10–25% хлорноватистой кислотой, а существование гипохлорит-иона является термодинамически невозможным (рис. 4).

Кроме хлора и хлорноватистой кислоты в анолите обнаружены хлораты. Необходимо отметить, что хлориты и хлористая кислота не обнаружены в количествах, превышающих чувствительность применяемой аналитической методики, составляющей 2 мг/л [9]. При более низкой плотности тока (20 мА/см²) образование хлората в начальный период электролиза происходит с некоторой задержкой (индукционным периодом), причем это эффект максимально выражен при концентрации хлорида натрия 9 г/л. Повышение плотности тока приводит к заметному сокращению времени индукционного периода с 50–60 мин (20 мА/см²) до 5 мин (40 мА/см²). При этом зависимость концентрации ClO₃⁻ во времени начинает носить линейный характер. Наличие индукционного периода может говорить о необходимости накопления в растворе некоторого промежуточного вещества, которое принимает участие в образовании хлората. Если сопоставить рис. 1 и рис. 7, то можно отметить схожие качественные закономерности влияния концентрации хлорид-ионов и анодной плотности тока на кинетику образования активного хлора и хлоратов. Учитывая также наличие индукционного периода при образовании ClO₃⁻, можно предположить, что синтез хлората протекает с участием Cl₂ и (или) HClO и, вероятно, HClO₂ для накопления, которых в растворе необходимо определенное время.

Хлорат является побочным продуктом при выделении хлора [4,12,13], а электрохимический процесс в целом может быть описан суммарным уравнением:



Уравнение (9) является отображением сложного многостадийного процесса, включающего не только стадии переноса заряда, но и вторичные химические реакции.

Помимо этого, хлораты в объеме раствора могут накапливаться в результате протекания ре-

акций диспропорционирования:

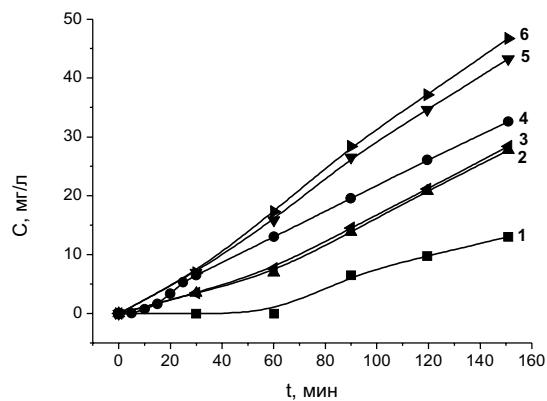
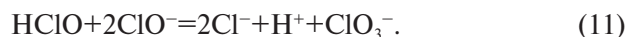
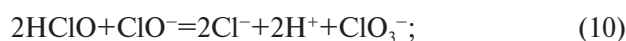
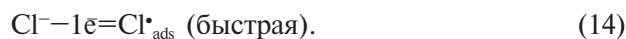


Рис. 7. Кинетические кривые содержания ClO₃⁻ в анолите при электролизе раствора NaCl концентрации: 9 г/л (кривые 1,4), 18 г/л (кривые 2,5) и 27 г/л (кривые 3, 6). Анодная плотность тока 20 мА/см² (кривые 1,2,3) и 40 мА/см² (кривые 4,5,6). Температура 20°C

Однако, протекание этих процессов с оптимальной скоростью возможно только при высоких температурах и присутствии в растворе одновременно гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты. Реакция (10) возможна при рН 4–6, а (11) – при рН 5–8 [12,14]. Низкие значения рН анолита и невысокие температуры делает протекание реакции (9) маловероятной.

Как показано выше, при проведении электролиза разбавленного раствора хлорида натрия в ячейке с разделенными пространствами наблюдается резкое уменьшение рН раствора, а образование хлората по реакциям (9–11) является маловероятным из-за отсутствия в растворе свободных гипохлорит-ионов.

Основными процессами, протекающими в данных условиях, являются реакции выделения кислорода (ВТ=30–70%) и окисление ионов хлора. Согласно общепринятым представлениям [15,16,17], при высоких анодных потенциалах процессы анодного окисления протекают через стадии образования адсорбированных на электроде частиц радикального типа:



Образование хлора может протекать по двум основным механизмам [18]. По механизму поверхностной рекомбинации:



По механизму электрохимической десорбции [16,19]:



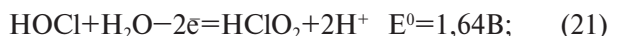
Образование молекулы кислорода протекает по механизму поверхностной рекомбинации (17) или электрохимической десорбции (18):



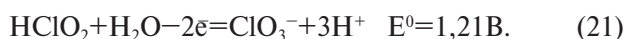
Таким образом, на поверхности анода присутствуют активные частицы радикального типа, которые могут принимать непосредственное участие в образовании кислородсодержащих соединений хлора. Одной из наиболее вероятных реакций является реакция образования хлорноватистой кислоты по механизму поверхностной рекомбинации (19) или электрохимической десорбции (20):



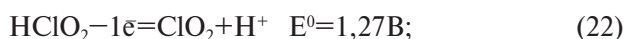
Накопление в растворе примесей ионов ClO_3^{-} наиболее вероятно протекает через стадию образования хлористой кислоты или хлорит-иона (при $\text{pH}=1,96$ молекулы HClO_2 и ионы ClO_2^{-} присутствуют в растворе в примерно равных соотношениях [12]):



Дальнейшее превращение хлористой кислоты в хлорат является быстрой стадией:



Образование хлората из хлористой кислоты может осуществляться через образование диоксида хлора по стадийному механизму с последовательным переносом двух электронов:



Вследствие того, что реакции (21–23) являются быстрыми при высоких анодных поляризациях мы не обнаруживаем в процессе электролиза накопления в растворе хлористой кислоты и хлорит-ионов.

Выводы

Таким образом, при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия в электролизере с диффузионной мембраной в анодном пространстве образуется молекулярный хлор, хлорноватистая кислота и хлорат натрия. Такие растворы непосредственно не могут применяться даже в качестве дезинфицирующих растворов без повышения pH до уровня 7–8 путем подщелачивания раствором NaOH или раствором из катодного пространства.

Показано, что растворы, содержащие 300–450 мг/л гипохлорита натрия можно получить проводя электролиз исходного раствора 9 г/л NaCl в течении 90 мин при анодной плотности тока 20 мА/см² и объемной плотности тока 450 мА/л. После окончания электролиза pH раствора необходимо довести до значения 7,5–8,5. При этом ВТ(NaClO) будет составлять 37%. Однако, более целесообразным является электролиз раствора NaCl концентрацией 18 г/л при плотности тока 40 мА/см² и 900 мА/л в течении 60–90 мин. Выход по току будет составлять 50%, а общая производительность электролизера по конечному раствору в этом случае будет в два раза выше. Полученный раствор необходимо разбавить в два раза водой и довести pH до 7,5–8,5. При этом концентрация хлората будет составлять 7–14 мг/л. Такая концентрация ClO_3^{-} уже является допустимой для применения в медицине и ветеринарии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства // Эфферентная терапия. – 1996. – Т.2. – № 4. – С.28-31.
2. Гостищев В. К., Федоровский Н. М. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии // Хирургия. – 1994. – № 4. – С.48-50.
3. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. Электролиз особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С.624-628.
4. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений / М.: Химия, 1994. – 158 с.
5. Ягов Г.В. Мониторинг остаточного хлора в питьевой воде // Вода: Химия и экология. – 2010. – № 5. – С.30-36.
6. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия / А.Б. Величенко, И.Л. Плаксиенко, Т.В. Лукьяненко и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С.14-18.
7. Попова Н.В. Энергетика некоторых процессов в растворах гипохлоритов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.01. –

Л., 1957. – 150 с.

8. Флис И.Е., Быняева М.К. О процессах самоокисления в растворах гипохлорита // Журн. прикл. химии. – 1957. – Т.30. – № 3. – С.339-345.

9. Флис И.Е., Мищенко К.П., Пахомова Н.В. Термодинамика диссоциации серной и хлорноватистой кислот в водном растворе // Журн. неорган. химии. – 1958. – Т.3. – Вып.8. – С.1772-1780.

10. Троицкая Н.В. Термодинамическая характеристика некоторых равновесий в растворах хлора, гипохлоритов и двуокиси хлора: Дис...канд. хим. наук: 02.00.01. – Л., 1960. – 155 с.

11. Спектрофотометрическое определение констант диссоциации хлорноватистой кислоты при различных температурах / С.М. Осинска-Таневска, М.К. Быняева, К.П. Мищенко, И.Е. Флис // Журн. прикл. химии. – 1963. – Т.36. – Вып.6. – С.1212-1217.

12. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. Підручник / Ред. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор». – 2002. – 254 с.

13. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* / Kazari-nov V.E., Andreev V.N., in Yeager E., Bockris J.O'M., Con-way B.E., Sarangapani S. – New York: Plenum Press, 1984. –

Vol.9. – 363 p.

14. Гринберг В.А., Скундин А.М., Тусева Е.К. Электрохимическое получение особо чистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения. Вольтамперометрия платинового электрода в разбавленных хлоридных растворах // Электрохимия. – 1998. – Т.34. – № 10. – С.1195-1199.

15. *Trasatti S.* Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol. 29. – № 11. – P.1503-1512.

16. *Trasatti S., Lodi G.* Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides // *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B.* – Amsterdam: Elsevier. – 1981. – P.521-626.

17. Кришталик Л.И., Кокоулина Д.В., Эренбург Р.Г. Кинетика и механизм анодных реакций на окисных электродах // Итоги науки и техники ВИНТИ. Электрохимия. – М.: Наука. – 1982. – Т.20. – С.44-76.

18. *Modern Aspects of Electrochemistry* / White R.E., Bockris J.O'M., Conway B.E. (eds.). New York: Plenum Press. –1986. –Vol.18. – 374 p.

19. Кришталик Л.И., Эренбург П.Г. Кинетика сложных электрохимических реакций // М.: Наука, 1981. – 166 с.

Поступила в редакцию 20.02.2013