

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ХОДА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ОТ КАТИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ*

В предшествующих исследованиях Н. А. Изгарышева и сотрудников уже было изучено не мало примеров зависимости течения электродных процессов от влияния тех ионов, которые совсем бы не должны были участвовать в этих процессах с точки зрения основ классического учения об электролизе. Так, катионы не должны бы оказывать влияния на анодные процессы, а анионы — на катодные. Однако такого рода влияния существуют для большинства изученных электродных процессов и во многих случаях имеют закономерный характер [1].

В данной статье приводятся результаты исследований анодных процессов при электролизе хлоридов и сульфатов.

А. ЗАВИСИМОСТЬ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ПЕРХЛОРАТОВ ОТ КАТИОНА ИСХОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

К настоящему времени довольно глубокому изучению подверглись лишь анодные процессы получения перхлоратов натрия и калия из их хлоридов, взятых в качестве исходных веществ. Результаты электролиза с целью получения перхлоратов Са и Ва описаны в литературе лишь мимоходом и весьма поверхностно.

Настоящее исследование было предпринято нами [2] с целью изучения хода процесса, начинающегося с разряда Cl^- , переходящего в том же электролизере в ClO_4^- через последовательный непрерывный ряд превращений $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$. При этом предметом особого внимания служили особенности влияния катионов на ход процесса при подборе одинаковых режимов электролиза для каждой из солей: для CaCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , NH_4Cl , RbCl , KCl и NaCl .

Последние две соли никогда не использовались для последовательного превращения в перхлораты; сперва получились хлораты при одном режиме, а затем их переводили в перхлораты при другом режиме. Чаще всего при помощи электролиза получали NaClO_3 , чтобы затем превратить его в KClO_3 при помощи химической реакции



Поэтому весьма интересным является выяснение возможности применения этих и других хлоридов для непосредственного получения соответствующих перхлоратов.

Исследование процессов непрерывного электролиза хлоридов вплоть до образования перхлоратов

Данная группа экспериментов производилась с растворами хлоридов кальция, натрия, калия, бария, магния, лития и рубидия с использованием обычной аппаратуры для электросинтеза без (диафрагмы) и специального аппарата (фиг. 1) для получения поляризационных кривых.

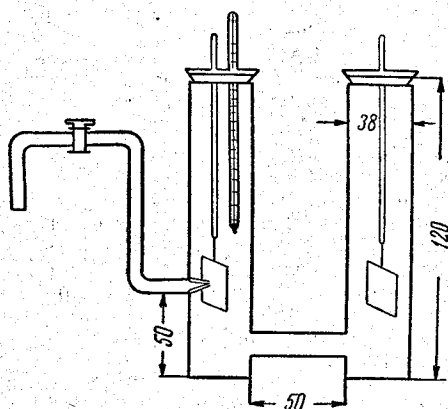
* Доложено на заседании июльской сессии Отделения химических наук в 1949 г.

Электролизером служил стаканчик с крышечкой из пластмассы. Анодом служила платиновая пластинка с общей поверхностью 12 см^2 , помещенная между двух катодов тех же размеров; они также были из платины. В стаканчик вводилось 70 см^3 раствора. Начнем с электролиза CaCl_2 .

В самом начале электролиза CaCl_2 происходило выделение хлора; вслед затем появлялся гипохлорит и хлорат и лишь спустя некоторое

время наш реактив (метиленовая синь) обнаруживал по зеленому окрашиванию первые признаки перхлората, концентрация которого после этого быстро нарастала, причем получалось уже фиолетовое окрашивание. После прохождения через систему соответствующего количества электричества (12—20 Аh-часов, в зависимости от условий) CaCl_2 практически нацело были переведен в $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. Количество ампер-часов определялось медным кулометром. Биохромат вводился в раствор, чтобы воспрепятствовать катодному восстановлению продукции.

Количественный анализ на Cl^- , ClO_3^- и ClO_4^- выполнялся общепринятыми способами.



Фиг. 1

Таблица 1

Условия и результаты электросинтеза $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ из CaCl_2 при силе тока 6 А и анодной плотности тока $D_a = 0,5 \text{ А/дм}^2$

№ концентрации (норм).	Температура электролита в °С	Продолжительность электролиза в часах	Общее число Аh	Среда в электролизере	Добавка в раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Число Аh, соответствующее первым признакам ClO_4^-	Результаты анализа продукта в %			Выход в % по тону
							хлорида	хлората	перхлората	
4	70	5	30	Слабокислая	Нет	18	0,59	25,23	74,18	52,5
4	70	5,5	33	»	»	17	0,63	27,0	72,37	50,7
4	65	5	30	»	»	17	0,60	25,0	74,4	53,8
4	70	5	30	»	0,2%	16	—	20,0	80,0	57,0
4	45	4,5	27	Слабощелочная	Нет	14	0,21	1,45	98,34	70,1
4	43	4	24	Слабокислая	»	13	—	1,3	98,7	72,3
4	42	4,5	27	»	0,2%	14	—	0,7	99,3	76,5
4	25	4	24	Слабощелочная	Нет	16	—	0,8	99,2	79,0
4	28	4,5	27	»	»	15	—	0,9	99,1	87,8
4	22	5	30	Слабокислая	0,2%	12	—	0,4	99,6	89,0
4	23	4	24	Слабощелочная	Нет	15	—	0,7	99,3	88,0
4	21	4,5	27	Нейтральная	»	13	—	0,3	99,7	85,0
4	23	7	42	»	»	18	0,7	0,4	98,9	84,0
6	70	7,6	45	Слабощелочная	»	20	0,7	26,4	72,9	54,7
6	65	8	48	Слабокислая	0,2%	20	1,5	25,0	73,5	53,2
6	69	7,5	45	»	0,2%	20	—	27,0	73,0	55,1

В табл. 1 приведены необходимейшие данные для характеристики более типичных примеров выполненных нами электросинтезов.

Из данных табл. 1 видно следующее: образование перхлората кальция может, при подборе благоприятных условий, протекать весьма гладко

с практически полным использованием хлорида; 2) наибольший выход перхлората по веществу (от 98,7 до 99,7%) имеет место в довольно широких пределах изменений температуры (от 24 до 42°), а по току (88—89%) — в пределах от 22 до 28°. Первоначальная величина pH имела в наших условиях мало значения, однако щелочная реакция все же снижает выход, т. е. вредит процессу; 3) повышение концентрации хлорида не компенсирует вредного действия (на выход) большого увеличения температуры — до 65—70°.

Электролиз хлоридов калия и натрия

Электролиз был проведен совершенно аналогично тому, как он был выполнен в вышеописанных опытах с растворами хлористого кальция. При этих последних экспериментах выяснилось, что электролиз идет в основе аналогично тому, что наблюдалось для растворов хлористого кальция, но с совершенно другими количественными результатами, как видно из табл. 2.

Таблица 2

Условия и результаты электросинтеза перхлоратов из 3,6N KCl, NaCl и CaCl₂ при силе тока $i = 6A$ и анодной плотности тока $D_a = 0,5 A/дм^2$

Исходное вещество	Температура электролиза в °C	Продолжительность электролиза в часах	Общее число Ah	Среда в электролизере	Добавка K ₂ C ₂ O ₄ в раствор	Число Ah, соответствующее первым признакам ClO ₄ ⁻	Результаты анализа в %			Выход по току
							хлорида	хлората	перхлората	
KCl	25	16	96	Слабокислая	0,2	20	5,0	45,0	50,0	47,3
KCl	24	20	120	Слабощелочная	Нет	18	20,2	40,8	39,0	35,0
NaCl	25	20	120	Слабокислая	0,2%	19	—	53,7	46,3	48,2
NaCl	25	23	138	Слабощелочная	Нет	16	1,0	50,3	48,7	37,5
NaCl	23	18	108	Слабокислая	0,2%	17	—	49,0	51,0	49,7
CaCl ₂	25	5,5	33	»	Нет	12	—	0,8	99,2	89,3
CaCl ₂	25	4,5	27	Слабощелочная	»	13	—	0,6	99,4	88,5
NaCl	70	23	138	Слабокислая	0,2%	20	12,2	48,7	39,1	35,3

Постоянными условиями для данных опытов были те же концентрация электролита, плотность и сила тока; в качестве «низкой» температуры поддерживалась температура, в среднем 24°, а примером высшей температуры служила температура в 70°.

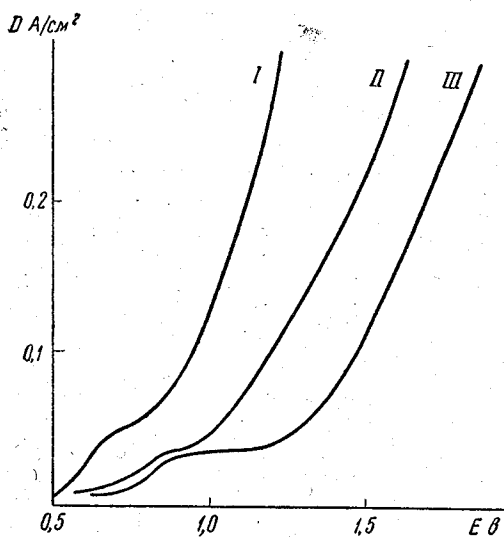
Разбор числового материала табл. 2 дает возможность сделать следующие выводы: 1) при электролизе хлоридов калия и натрия получаются не только гипохлориты и хлораты, но и перхлораты, образующиеся несмотря на то, что в растворе существуют ионы хлора; к концу опытов они оставались в большем количестве, когда в качестве исходного раствора был KCl, и в значительно меньшем — для раствора NaCl.

Это наблюдение опровергает то ходячее мнение, встречавшееся в немецкой литературе [3], которое утверждало, что перхлораты не могут получаться из хлоратов, пока присутствуют Cl⁻; 2) различие CaCl₂ от KCl и NaCl заключается в том, что переход первой соли в перхлорат совершается практически полностью и в значительно более короткий срок. Так, после введения 120 Ah электроэнергии осталось неиспользованным 20,2% хлористого калия, между тем как при тех же условиях 27 Ah (при постоянной i) вызвали образование 99,4% перхлората кальция, причем сохранились неокисленными 0,6% KClO₃. Очевидно, выход по току и веществу для CaCl₂ несравненно благоприятнее; 3) показано, что

кислая среда чаще тоже более благоприятна для синтеза, чем щелочная;
4) повышение температуры до 70° сильно ухудшило выход перхлората.

Получение поляризационных кривых для растворов хлористого кальция

Кривые получались достаточно воспроизводимо при перемешивании анолита воздухом, причем наблюдалось удовлетворительное совпаде-



Фиг. 2

ние кривых при возрастании силы и плотности тока и их уменьшении. Первые следы перхлората обнаруживались по зеленой окраске индикатора уже при $D = 0,084-0,091$ А/см²; фиолетовая окраска появлялась при $D = 0,240-0,275$ А/см². Появление зеленой окраски соответствовало наиболее характерным изломам кривых, указывающим, вероятно, на условия образования первых следов перхлората на аноде; фиолетовая окраска отвечает плавной восходящим ветвям кривых, лежащим выше района диаграмм, характеризуемого упомянутыми изломами кривых. Фиг. 2 характеризует ход процесса для хлоридов: калия I, натрия II, кальция III при $t = 25^\circ$ и для 3,6N растворов в присутствии бихромата и калия.

Таблица 3

Продолжительность опыта в часах	Общее количество электр. в Ah	Температура в °C	Результаты в г				Результаты в %			Выход по току в %	Число Ah, после которого появляется перхлорат
			всего сухого вещества	в том числе			хлорида	хлората	перхлората		
				хлорида	хлората	перхлората					

а) Электролиз LiCl (концентрация 152,6 г на 1 л)

3	20	27	7,97	0,54	1,517	5,915	6,77	19,03	74,2	60,2	10
3	18	26	8,01	0,05	0,15	7,81	0,625	1,875	97,5	94,09	9
3	18	26	8,05	0,02	0,17	7,86	0,24	2,10	97,66	94,7	10
4	24	60	7,43	—	0,98	6,45	—	13,2	86,8	57,2	15
3	18	25	8,12	—	0,09	8,03	—	1,18	98,82	96,7	9

б) Электролиз $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (концентрация 215,3 г на 1 л)

8	48	26	10,49	0,08	1,669	9,35	0,76	10,19	89,05	37,4	25
9	54	25	11,35	0,01	0,95	10,39	0,07	8,4	91,53	37,0	28
9	54	27	10,95	—	0,83	10,12	—	7,6	92,4	36,1	26
12	72	71	11,8	0,10	1,75	9,95	0,85	14,8	84,35	26,9	52

в) Электролиз $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (концентрация 374 г на 1 л)

8,3	50	70	11,25	0,01	0,17	11,07	0,1	1,5	98,4	22,6	25
9,2	55	70	12,05	—	0,20	11,85	—	1,7	98,3	28,02	28
10	61	70	13,32	—	0,17	13,15	—	1,3	98,7	28,34	25
6,6	40	25	14,41	0,03	0,22	14,16	0,2	1,5	98,3	45,7	16
6	35	25	14,72	0,01	0,33	14,38	0,1	2,8	97,1	52,6	14
5	30	25	15,17	0,03	0,31	14,83	0,3	2,0	97,7	66,47	18

Дальнейшие опыты по электролизу хлоридов магния, лития и бария проводились в 3,6 *N* растворах, при $D_a = 0,5$ А/см² в слабокислой среде.

Результаты электролиза этих опытов помещены в табл. 3.

В табл. 3 уже не содержится сведений о влиянии щелочности, так как на основании данных первых таблиц внимание было обращено на электролиз в слабокислой среде. Чтобы более конкретно подчеркнуть особенности течения электролиза, выразим эти различия числом грамм-эквивалентов перхлоратов на 1 Аh для каждого из хлоридов (табл. 4) при температуре около 25°.

Таблица 4

Соли 3,60 <i>N</i>	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂
Среднее число * г-экв. на 1 Аh	0,0041	0,00105	0,0011	0,00195	0,0047	0,0022
Выход по току в %	94,4	48,9	47,3	36,8	89,3	54,7
Энергия гидратации катиона в ккал по Берналю	136 эксп. 131 выч.	114 эксп. 116 выч.	94 эксп. 92 выч.	490 эксп. 495 выч.	410 эксп. 410 выч.	346 эксп. 350 выч.
Число вольт и ампер для первых точек перегиба поляризационных кривых	0,77— 1,08 V 0,096— 0,112 A	0,9 V 0,5 A	— —	1,0— 1,2 V 0,022— 0,060 A	0,7— 0,72 V 0,015 A	1,31— 1,5 V 0,17— 0,22 A
Радиусы катионов, по Гольдшмидту, в Å	0,78	0,98	1,33	0,78	1,06	1,43

* К тому времени, когда течение реакции практически прекратилось, согласно аналитическим данным.

Табл. 4 показывает, что наибольшее количество продукта высшей степени окисления (перхлората) на 1 Аh получается для первой группы при электролизе LiCl, повидимому, в связи с тем, что Li⁺ обладает наименьшим радиусом, наибольшим потенциалом и наибольшей энергией гидратации. Это последнее свойство, повидимому, способствует наибольшему дегидратированию Cl⁻(H₂O)_{*n*} ионами лития, что в свою очередь способствует образованию высшей степени окисления.

Для других катионов можно тоже признать энергию гидратации одним из важнейших факторов, влияющих на катодный процесс Cl⁻ — ClO⁻ — ClO₂⁻ — ClO₄⁻, но этот фактор, видимо, далеко не единственный.

В случае металлов второй группы наибольшее количество перхлората (на 1 Аh) приходится для Ca⁺⁺, занимающего среднее положение между Mg⁺⁺ и Ba⁺⁺ и по энергии гидратации и по радиусу. Следовательно, для данного катиона, а потому и для других катионов второй группы нельзя отдать первое место ни влиянию энергии гидратации, ни ионного радиуса, а следовательно, потенциала. Свойство Ca⁺⁺, вероятно, определяется двумя причинами, а может быть, и большим их числом. При электролизе RbCl образуется лишь хлорат, который выпадает в оса-

док вследствие своей нерастворимости, а потому не превращается в перхлорат.

В табл. 5 помещены результаты электролиза хлоридов лития, натрия, калия и рубидия (3,6 *N* и температура около 60°), причем в качестве характерного признака каждого процесса являлись не только выходы по току, но также время появления первых следов перхлората. Количественный анализ на Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- производился после прохождения 150 Аh.

Таблица 5

Опыты при постоянном количестве ампер-часов (150 Аh)

Хлориды	Появление первых следов ClO_4^- в минутах после включения тока	Результаты анализа в %			Радиусы ионов, по Гольдшмидту, в Å
		хлорида	хлората	перхлората	
LiCl	90	0,96	15,25	83,79	0,78
NaCl	162	15,5	37,7	46,8	0,98
KCl	200	16,2	43,7	40,1	1,33
RbCl	Не появился	0,8	99,2	Не образовался	1,49

Число часов 25; $i = 6\text{A}$

Данные табл. 5 более резко подчеркивают, что условия для образования перхлоратов тем благоприятнее, чем меньше радиус катиона. В присутствии самого небольшого иона Li^+ хлорат возникает через наиболее короткий срок после включения тока и в конце опыта оказывается сильно преобладающим по процентному содержанию. В присутствии самого большого иона Rb^+ перхлорат совсем не возникает, но Rb^+ почти нацело превращается в хлорат. Таким образом, для катионов первой группы периодической системы на первый план выдвигается влияние радиусов, их потенциалов и электрических полей, ими создаваемых. Эти последние данные влияют на «активность» ионов, участников анодного процесса.

При использовании графитового катода для электролиза CaCl_2 , при всех других вышеупомянутых условиях и при $t = 25^\circ$, содержание перхлората достигает 99,84% в течение 8 час. Следует отметить, что из крепких растворов перхлората кальция можно легко получать хлорную кислоту, если в такой раствор ввести серную кислоту, так как $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HClO}_4$.

При электролизе NH_4Cl (тоже без диафрагмы) и при равных прочих условиях общий процесс имел совершенно иное направление. В начале же при разряде NH_4^+ из него и хлора возникал хлористый азот, воспламенявшийся в контакте с воздухом. Анализ после электролиза показал отсутствие NH_4^+ , наличие сильноокислой реакции и ClO_4^- . Поэтому полученные данные не могли быть использованы для сравнения с предыдущими.

Б. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СУЛЬФАТОВ

Другой группой анодных процессов, изученных нами в данном направлении, было образование персульфатов из сульфатов. До настоящего времени хорошо изучен был лишь синтез персульфатов аммония и калия

из их сульфатов; об анодных превращениях других сульфатов не имелось определенных сведений.

В наших исследованиях мы ознакомились с результатами электролиза ряда сульфатов, катионами которых служили представители первой и второй групп периодической системы, а также сульфата алюминия, при совершенно одинаковых условиях.

Ближайшей целью исследования было выяснение того, как влияют различные катионы на количество пересульфатов, образовавшихся в определенное количество времени, и на выходы по веществу.

Электролиз проводился в аппарате, представленном на фиг. 3, на котором изображены: анод *A*, состоящий из платиновой проволоки, вставленной в стеклянную трубку со ртутью; фарфоровая диафрагма *D* (диаметром в 3 см) для отделения анолита от католита и катода *K*, состоящего из свинцового змеевика, изнутри охлаждаемого потоком холодной воды для поддержания низкой и постоянной температуры ($t = 20^\circ \text{C}$). Католит помещался в стеклянный стакан. Объем анолита 50 см³, объем католита (раствор H_2SO_4 500 г в 1 л воды) 250 см³. Растворы применялись 2,5 *N* или 1,25 мол.

Так как растворимость сульфата калия меньше, чем других сульфатов, то электролиз этой соли мог быть выполнен лишь для ее меньшей концентрации, т. е. для 1,2 *N* раствора, а также для 0,5 *N* раствора. Кроме того, был проведен хорошо изученный электролиз насыщенного раствора сульфата аммония, чтобы испытать правильность работы аппарата.

Соли очищались многократной кристаллизацией и высушивались при соответствующих температурах.

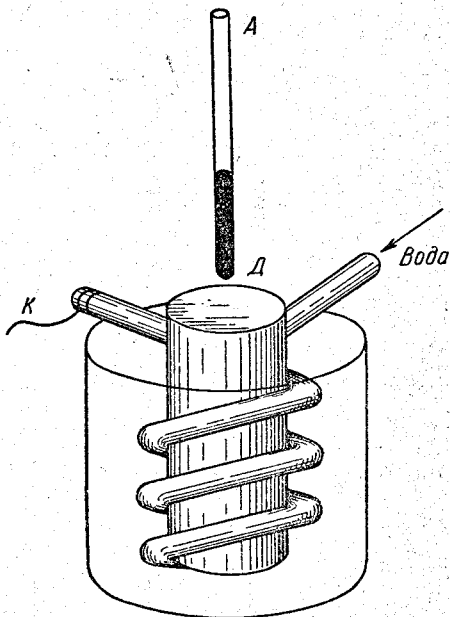
За единицу сравнения влияния катионов принималось количество пересульфата в молях, образовавшееся при электролизе в одинаковых условиях в течение 1,5 час. при силе тока в 1 А [$D = 1 \text{ А/см}^2$], так что через электролизер протекало 1,5 Ач. При нашей объемной плотности тока характер процесса вполне определялся за этот период времени.

Анализ получаемых пересульфатов выполнялся двумя способами: по вытеснению иода из иодистого калия с последующим титрованием гипосульфитом натрия; по окислению сульфата закисного железа с последующим титрованием оставшегося FeSO_4 перманганатом. Количество протекшего электричества устанавливалось при помощи медного кулометра.

Результаты опытов собраны в таб. 6, в которой приведены также величины, характеризующие следующие особенности катионов изучаемых солей: энергию их гидратации и их радиусы (по Гольдшмидту).

Концентрации солей были подобраны таким образом, чтобы исходные вещества и продукты электролиза были целиком растворимы в данном объеме воды.

Ряд 4 табл. 6 показывает, что наибольшие выходы пересульфата на 1 Ач имеют место при электролизе сульфата аммония, т. е. в присутствии NH_4^+ . Это обстоятельство вполне гармонирует с тем, что методом электросинтеза получается на практике лишь пересульфат аммония. Этому



Фиг. 3

способствует также и весьма большая растворимость его сульфата. Однако для выяснения тех особенностей, которые обуславливают наличие такого благоприятного влияния NH_4^+ на синтез персульфата, нельзя было провести сравнения с другими катионами ни по величинам их радиусов, ни энергий гидратации, так как эти величины не известны для NH_4^+ .

При сравнении между собой влияния других катионов чистых сульфатов (ряд 4) можно видеть, что K^+ , обладающий наибольшим радиусом, способствует наибольшим выходом $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$, даже несмотря на то, что концентрация K_2SO_4 была меньше, чем у других солей, вследствие его сравнительно малой растворимости.

Таблица 6

Результаты изучения анодных процессов при электролизе сульфатов

Катионы	NH_4	K (1,2N)	Na	Li	Mg	Al	Zn	Ряд I
Энергия гидратации в ккал по Берналю и Фаулеру	—	92	116	131	495	1149	528	2
Радиусы катионов в Å	—	1,33	0,98	0,78	0,78	0,57	0,83	3
Число молей возникшего персульфата на 1 Ач в 2,5 N растворе (1,25 мол.)	0,0045	0,00256	0,00076	0,002	следы	0	0	4
Число молей возникшего персульфата на 1Ач в 2,5 N растворе в присутствии 1%-ного NH_4F	0,0094	0,0068	0,0027	0,00061	0,00036	0	следы	5
То же в присутствии 0,2%-ного NaF	0,0091	0,0059	0,00098	0,0004	0,00024	0	следы	6
То же в присутствии 0,2%-ного NH_4F	0,0094	0,0072	0,0016	0	0,00029	0	следы	7

Для других солей выходы уменьшаются по мере уменьшения радиуса r , их катионов и отношений заряда иона e к r ; потенциалы $\varepsilon = \frac{e}{r}$ для K^+ , Na^+ , Li^+ ; $\frac{2e}{r^-}$ для Mg^{++} , Zn^{++} ; $\frac{3e}{r^-}$ для Al^{+++} . Особенно показательно,

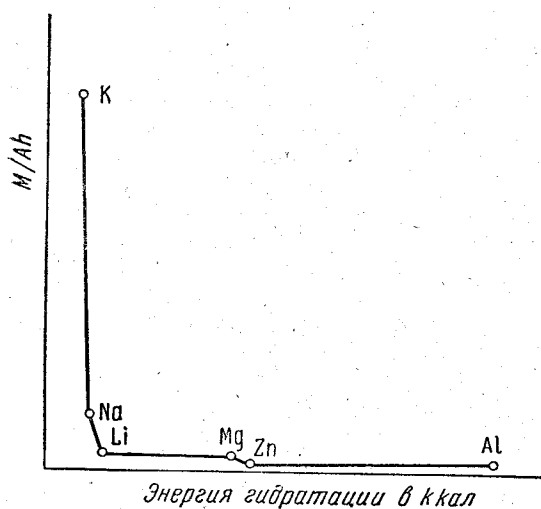
что для катионов с особенно высоким потенциалом, начиная с Mg^{++} , персульфаты почти совсем не получались. Эту особенность приведенных катионов можно связать также с энергией их гидратации, которая является наименьшей для самого большого из ионов — K^+ и большей — для Li^+ ; для сульфатов катионов с наибольшей энергией гидратации, т. е. Mg^{++} , Zn^{++} и Al^{+++} , персульфаты совсем не получались и процесс заключался лишь в выделении кислорода.

В рядах № 5, 6 и 7 приведены результаты электролиза тех же растворов, но в присутствии указанных количеств примесей ионов фтора, введенных в составе солей NH_4F и NaF . Эти последние ионы (F^-) были введены с целью повышения выходов персульфатов, так как такое их действие было установлено для электролиза $NH_4SO_4^-$.

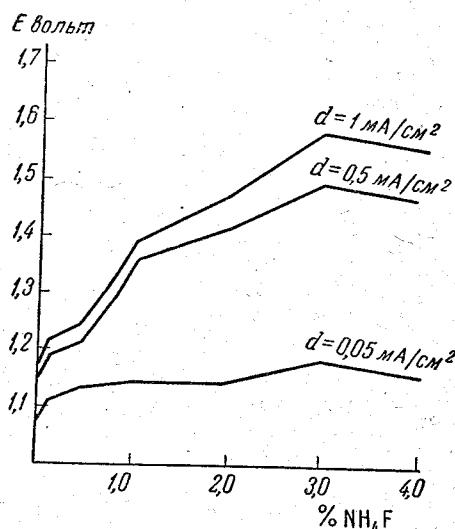
Действительно, в присутствии F^- выходы сильно повысились, причем даже из сульфата магния в этом случае удалось получить небольшие количества его персульфата. Последовательность в расположении солей, в зависимости от скорости образования их персульфатов, вполне сохранилась. Однако из сульфатов цинка и алюминия персульфаты все же не получились.

Для объяснения этих особенностей $Al_2(SO_4)_3$ и $ZnSO_4$ сперва возникло предположение, что катионы Zn^{++} и Al^{+++} каталитически разлагают нестойкие персульфаты. Однако это предположение было опровергнуто следующими опытами. Когда эти катионы вводились в заранее приготовленные растворы персульфата аммония, то изменения концентрации $S_2O_8^{--}$ не замечалось даже при продолжительном наблюдении.

Фиг. 4 иллюстрирует зависимость выходов $S_2O_8^{--}$ от катионов в связи с энергией их гидратации.



Фиг. 4



Фиг. 5

Если придать наиболее решающее значение именно этой связи, то нужно сделать следующий вывод: чем более гидратированным является катион, тем менее гидратирующей воды приходится на долю анионов. Отсюда, в свою очередь, следует, что получение $[S_2O_8 \cdot (H_2O)_n]^-$ из $[SO_4(H_2O)_m]^-$ протекает более благоприятно (по схеме $2SO_4^{--} = S_2O_8^{--} + 2O$) для более сильно гидратированных SO_4^{--} .

Остановимся несколько на объяснении влияния ионов фтора на выходы при электролизе сульфатов.

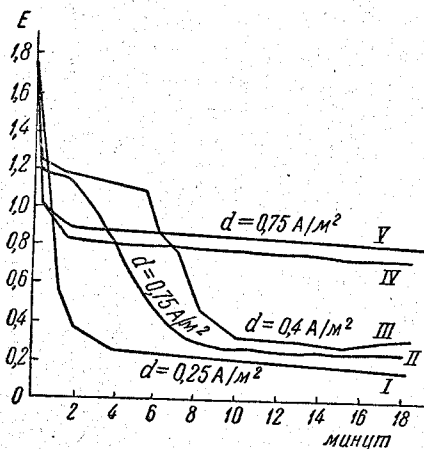
Оксидная теория анодного перенапряжения дает возможность объяс-

нить сильное, но загадочное явление фтор-иона, увеличивающего перенапряжение.

Из экспериментального исследования Н. А. Изгарышева [4] и Степанова следует, что фтор-ион действует, увеличивая перенапряжение на платине, пропорционально своей концентрации, но до известного предела. Так, при введении 0,75% NaF для щелочных растворов и 3,5% NH_4F для кислых растворов (1N NaOH и 1N H_2SO_4) наблюдаются максимумы перенапряжения, как это показано на фиг. 5, где на абсциссе отложены концентрации NH_4F , а на ординате — величины перенапряжения, причем низшая кривая соответствует постоянной плотности тока $D = 0,05 \text{ A/cm}^2$, средняя $D = 0,5 \text{ A}$, а верхняя $D = 1 \text{ A}$. Причиной перенапряжения следует считать изменения, вызываемые фтор-ионом, именно на аноде, а не в растворе, потому что после электролиза работавшие аноды сохраняют приобретенные ими потенциалы, если электроды перенести в свежий раствор, и, наоборот, новые не работавшие электроды в старом растворе не дают никаких признаков изменения среды.

Аналогичные явления максимума действия F^- была найдены также для серебряных и золотых анодов.

Чтобы выяснить причины такого действия фтор-иона, нужно учесть, что основной причиной поляризации на платиновых анодах при выде-



Фиг. 6

нии кислорода являются пленки окислов типа PtO , PtO_2 и PtO_3 . Эти окислы сообщают довольно устойчивый заряд на платиновом аноде, служащем как бы анодом аккумулятора. Если такой анод соединить через сопротивление с незаряженной платиновой пластинкой, то можно наблюдать постепенное падение потенциала во времени, как это показано на кривых I, II и III фиг. 6. (без F^-)

Кривая I получена для электрода, заряженного при $D = 0,4 \text{ mA/cm}^2$, кривая II иллюстрирует ход разряда при $D = 0,75 \text{ mA/cm}^2$, а кривая III соответствует зарядке при $D = 2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Включая платиновые аноды, поляризованные при D , равной 4 mA/cm^2 и $2,5 \text{ mA/cm}^2$ в присутствии F^- , в цепь с неполяризованной платиной через сопротивление в $20\,000 \, \Omega$, и откладывая на абсциссе время в часах, а на ординате изменения потенциалов, мы получили кривые IV и V, фиг. 6. Они имеют совершенно иной вид, чем полученные в отсутствие F^- , причем основной их особенностью является быстрое в течение нескольких минут падение потенциала до некоторой средней величины $\epsilon = 0,9 \text{ V}$, приблизительно, которая и сохраняется неизменной в течение более 20 час., т. е. в последнем случае мы имеем значительно большую емкость поляризации, большую устойчивость соединений на аноде, что и является причиной повышенного перенапряжения. Иной вид кривых IV и V говорит, что и соединения, вызывающие поляризацию, должны быть иными, т. е. включать в свой состав фтор, который, повидимому, выделяясь на аноде в виде примеси к кислороду, образует нерастворимые оксифториды платины, так как известно, что фтор реагирует с платиной и ее соединениями. Что касается причины существования максимального увеличения перенапряжения, именно при определенных процентах, то это объясняется тем, что получаемые оксифториды растворяются в избытке фтористых солей, образуя растворимые

комплексы, каковые существуют для ряда металлических фторидов. Это последнее объяснение непосредственно вытекает из наших опытов-показавших, что платина поляризованных анодов переходит в значительных количествах в раствор в присутствии некоторого избытка фтористых солей. Растворение оксифторидов, вызывающих перенапряжение, естественно должно уменьшить величину последнего.

В полном согласии с результатами описанных опытов по электросинтезу персульфатов стоят эксперименты, проведенные Н. А. Изгарышевым и Н. М. Груздевой [1], следующим образом.

При электролизе раствора сульфата аммония (3,5 N) при $D = 1 \text{ А/см}^2$ измерялась скорость образования персульфата по увеличению количества кубических сантиметров раствора перманганата калия, идущих на титрование нарастающего количества персульфата. Эти измерения проводились как для раствора одного сульфата аммония, так и в присутствии сульфатов различных катионов.

Из числовых величин табл. 7 следует, что наибольшее ускоряющее действие принадлежит иону калия, за которым следуют, в порядке уменьшения ускоряющего влияния, Na^+ и Li^+ .

Таблица 7

Добавленные соли в 1 N концентрации

Минуты	K_2SO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4	MgSO_4	CdSO_4	MnSO_4	CoSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	ZnSO_4	Без добавки соли
Кубические сантиметры 0,1N KMnO_4										
20	5,30	4,09	3,92	3,73	3,33	2,95	3,75	2,85	2,47	3,52
40	10,57	8,26	8,25	7,28	7,23	6,96	6,85	5,39	4,25	7,59
60	15,82	12,41	11,92	11,28	10,65	10,50	9,66	7,50	6,47	11,23
80	20,43	16,02	15,57	14,28	13,57	12,67	11,64	9,59	7,64	14,13
100	24,64	18,94	18,27	16,78	15,76	15,60	14,80	11,25	8,25	16,79

Другие катионы замедляют процесс накопления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ в следующем порядке увеличения замедляющего действия: Mg^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} в согласии с нашими вышеописанными опытами по электролизу сульфатов.

ВЫВОДЫ

1. Было выполнено сравнительное изучение анодных процессов при электролизе хлоридов магния, кальция, бария, лития, натрия, калия, рубидия и аммония.

2. Течение процесса изучалось как методами химического анализа так и методом поляризационных кривых.

3. Была установлена возможность проведения непрерывного электролиза в одном и том же электролизере при постоянных условиях, вплоть до образования перхлоратов для всех указанных хлоридов, за исключением хлористого рубидия и хлористого аммония. Из RbCl и NH_4Cl перхлораты совсем не образовывались.

На поляризационных кривых отмечались точки перегиба, характерные для отдельных солей.

4. При электролизе других хлоридов наиболее быстрое и практически полное превращение хлоридов в перхлораты имело место для солей лития, кальция, бария.

Наиболее медленное и неполное превращение в перхлораты свойственно хлористому калию и хлористому натрию.

5. Из сопоставления результатов опытов для солей первой группы следует, что катион меньшего радиуса оказывает более благоприятное влияние на процесс образования перхлората, чем катионы большего радиуса.

Из катионов второй группы наиболее благоприятно влияние Ca^{++} .

6. Аналогичные исследования были выполнены в целях изучения анодного процесса получения персульфатов из сульфатов калия, натрия, аммония, лития, магния, цинка и алюминия.

7. Наиболее быстрое и полное превращение сульфатов в персульфаты имеет место для солей аммония и калия. Персульфаты для солей цинка и алюминия, вообще, не получались и весь анодный процесс заключался лишь в выделении кислорода.

8. Скорость образования персульфатов и величины выхода по веществу на один ампер-час возрастали в связи с увеличением радиуса катионов и, следовательно, с уменьшением их потенциалов и их влияния на гидратацию.

9. Было подтверждено наличие весьма благоприятного действия фтор-иона на процесс образования персульфатов.

10. Были сравнены результаты электролиза сульфатов различных катионов с теми результатами, которые получались нами ранее при электролизе сульфата аммония в присутствии некоторых добавляемых катионов.

11. Из этих данных выяснилось, что и в этом случае влияние катионов было аналогично тому эффекту, который наблюдался при электролизе сульфатов различных катионов.

12. Были приведены основы ранее разработанной нами теории влияния ионов фтора на анодное перенапряжение при электролизе сульфатов.

Институт физический химии
Академии Наук СССР

Поступило
20.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее технические применения, Москва — Ленинград, 1931; Н. А. Изгарышев и С. С. Беркман, *Z. Elektrochem.*, **37**, 4 (1922); Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, *ЖОХ* **6**, 1207 (1935); Н. А. Изгарышев и Н. М. Груздева, *ЖРХО* **62** (1930).
2. Н. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян, *ДАН* **56**, № 9, 929 (1947); **59**, № 6, 1125 (1948).
3. F. Förster, *Elektrochem. wässriger Lösungen* (1922); E. Blau и R. Weigand, *Z. Elektrochem.* **27**, 1 (1921).
4. Н. А. Изгарышев и Д. В. Степанов, Сборник работ по чистой и прикладной химии. Изд. Хим. инст. им Карпова, № 2, 1924, стр. 36. *Z. Elektrochem.* **30**, 138 (1924).
5. Grube, *Z. Elektrochem.* **24**, 237 (1918); Wöhler, *Z. Elektrochem.* **15**; 769 (1909); Lorenz, *Z. Elektrochem.* **15**, 10, 17 (1909).