

МАТЕРИАЛЫ К ЭЛЕКТРОХИМИИ ХРОМА.

Статья 2.¹

Электролиз хлорида.

А. В. Памфилов, В. А. Грекк и А. А. Троицкая.

Лаборатория аналитической химии и технической электрохимии Иваново-Вознесенского химико-технологического института.

В дополнение к исследованию электрохимического выделения хрома из растворов сульфата мы провели по такому же плану работу с хлоридом. Методика работы в общем прежняя. Для уменьшения влияния анодных продуктов опыты ставились с двойной диафрагмой. Катодная ячейка пористой глины диаметром 4,3 см и высотой 7,5 см помещалась во вторую такую же ячейку диаметром 5,4 см. В эту вторую ячейку наливался также катализ, разводившийся для концентрированных растворов водой. Обычный объем катализатора 50 см³, междудиафрагменного слоя 30 см³. Обе ячейки вставлялись в стакан, служивший анодным пространством, который в свою очередь находился в термостате. Анализ в опытах таблиц 3—11 как и раньше медная проволока диаметром 1,2-2 мм, вращающаяся со скоростью 400—450 оборотов в минуту.

1. Проверка метода определения выхода.

За исключением небольшого числа опытов, в которых выход определялся по привесу катода, выход рассчитывался по количеству водорода, выделенного при растворении осевшего на катоде хрома в эвдиометре, наполненном соляной кислотой, обычно концентрации около 12%. Для проверки метода мы поставили опыты растворения предварительно взвешенного с электродом осадка. Осаждение в этих опытах велось из щелочной ванны Либрейха,² дающей сравнительно плотный светлосерый однородный осадок, не содержащий заметной примеси окислов. Это лучший из испытанных в нашей лаборатории рецептов ванн трехвалентного хрома. Состав электролита: 225 г хромовых квасцов, 112 см³ воды, 22 см³ 3,5-н. едкого кали. Как видно из табл. 1, совпадение обоих способов достаточно хорошо.

Применение этого метода к осадкам, полученным из ванн шестивалентного хрома, дает гораздо более плохие результаты. Количество выделяющегося водорода занимает среднее положение между количествами, соот-

¹ А. В. Памфилов и Г. Ф. Филиппычев, Ж. Р. Х. О. 61, 2221 (1929).

² Er. Liebreich, Zts. Elektr. 27, 109 (1921).

ветствующими вычисленным по расчету на его растворение в двух- или трехвалентной форме (табл. 2).

ТАБЛИЦА 1.¹

Сравнение выходов по взвешиванию осадка и по объему выделенного водорода из растворов трехвалентного хрома. Ванна Либрейха. $D_k = 0,2$ ампер на $см^2$ $v = 20-22$ вольт $t = 23-25^\circ$.

№	Вес осадка в г	Выделено $см^3$ H_2 (приведенного)	B	B_n
1	0,0052	2,53	5,40	5,69
2	0,0053	2,35	5,48	5,29
3	0,0183	7,98	18,93	17,96
4	0,0450	19,14	21,23	21,53
5	0,0061	3,0	6,31	6,48

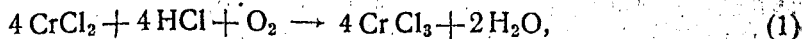
ТАБЛИЦА 2.

Растворение с HCl хрома, осажденного из раствора хромовой кислоты. Состав ванны: 250 г CrO_3 , 3 г $Cr_2(SO_4)_3$ в л.

№	Вес осадка в г	Выделено в $см^3$ H_2 (приведенного)	Должно выделиться по расчету	
			на 2-валентный хром в $см^3$	на 3-валентный хром в $см^3$
1	0,0249	15,7	10,7	16,1
2	0,1190	63,1	51,2	76,8
3	0,0492	47,3	42,6	63,9
4	0,0452	21,5	19,4	29,1
5	0,0370	17,8	16,0	24,0
6	0,0550	27,9	23,6	35,4
7	0,0292	14,4	12,6	18,9

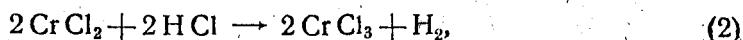
Обозначения в таблицах. D_k — катодная плотность тока в амперах на $см^2$; v — напряжение ячейки в вольтах. B — выход металлического хрома. В таблице 1 B — выход в процентах по току, вычисленный по весу осадка, а B_n — выход, рассчитанный по объему водорода, выделяемого при растворении осадка. В остальных таблицах выход, определенный последним путем, обозначен просто через B . Сила тока в зависимости от размера электродов для $D_k = 0,1$ равна 0,24—0,35 ампера; для $D_k = 0,5 = 1,2-1,38$ ампера.

Дерингом¹ было показано, что алюминотермический хром растворяется в соляной кислоте сразу в трехвалентной форме, что обусловлено каталитическим действием его примесей и специально окисью кремния. С этой точки зрения легко представить, что следы хромовой кислоты электролита, которые удерживаются в порах хорошо промытого осадка, являются таким катализатором, приводящими к изменению хода процесса растворения. И при растворении осадка хрома, полученного из трехвалентных растворов, раствор представляет собою в значительной степени хлорид трехвалентного хрома. Но это окисление имеет, повидимому, вторичный характер по реакции:



¹ Th. Döring, J. pr. Ch. 66, 65 (1902).

которая протекает за счет растворенного в воде эвдиометра кислорода, а не по уравнению:



как этого следовало бы ожидать. Подсчеты показывают, что для небольших осадков количество этого кислорода соизмеримо с потребным по приведенному уравнению (1). В специальных пробах количество дополнительно выделяющегося из раствора водорода составляло не больше 10—15% выделенного первоначально, обычно же меньше, а не 50%, как требует реакция (2). Нередко и через сутки раствор давал с сулемой реакцию на двухвалентный хром. Часто же она давала отрицательный результат и непосредственно после растворения. Во всяком случае данные таблицы первой говорят за то, что для учета выходов при электролизе раствора трехвалентного хрома способ может применяться с достаточной точностью. Он является единственным сравнительно несложным и быстрым, который может быть применен к осадкам, содержащим примесь окислов.

2. Опыты с концентрацией хрома от 100 до 5 г в л (табл. 3-9).

Опыты ставились с препаратом хлорного хрома Кальбаума с содержанием 21,27% хрома и 36,54% хлора, т. е. имеющего избыток металлического хрома в круглых цифрах 6%, считая на общее количество хлорного хрома. В первой статье мы рассчитывали избыток CrO_3 на общее его количество. Опыты каждой таблицы велись в одном и том же растворе таким образом, что, когда во включенном в цепь щелочном кулометре

ТАБЛИЦА 3.

ТАБЛИЦА 4.

100 г Cr в л			Характер осадка	80 г Cr в л			Характер осадка
D_k	v	B		D_k	v	B	
0,05	4 4 4,4 перерыв	0 0 0	Осадок нет	0,1	6,5 6,5 6,5 перерыв	0 0 0	Темный налет
0,1	5,7 6 6,4	0 0 0	" "	0,2	10,7 10,6	0,2 0,2	Черный осадок на конце электрода
0,2	9,2 8 8,5 перерыв	1,4 1,6 1,7	Черный налет	0,5	10,5 15 15 15	0,2 0,5 0,5 0,5	Черный металл Темный металл
0,5	14 14 14,2	2,1 2,5 2,8	Черный осадок				

с платиновыми электродами набиралось 100 см³ гремучего газа, электрод быстро вынимался и заменялся другим. Там, где отмечено словом „перерыв“, опыты таблицы проводились в два дня, в остальных — в один день под ряд. На время перерыва катализ переливался в закрытый сосуд. Как показывают таблицы, выход металлического хрома во всех почти случаях очень мал и при малых плотностях тока большей частью равен или близок к нулю. Эти результаты мало согласуются с данными других авторов и особенно

ТАБЛИЦА 5.

60 г Сг в л			Характер осадка
D_k	v	B	
0,1	6,6	0	Осадка нет
	6,4	0	" "
	6,3	0	" "
	перерыв		
0,2	10,9	0	Осадка нет
	10,6	9	" "
0,5	15	0,6	Черный осадок
	15	0,9	" "
	15	0,8	" "

ТАБЛИЦА 6.

40 г Сг в л			Характер осадка
D_k	v	B	
0,1	7	0	Осадка нет
	11,8	0	" "
0,2	10,3	0	" "
	9,2	0,1	Слабый серый налет
0,5	15	2,8	Серый металл с чернью
	15	4,5	" "
	15	4,5	" "
	15	5,4	Серый металл
	15	6,3	Светлосерый блестящий осадок

ТАБЛИЦА 7.

20 г Сг в л			Характер осадка
D_k	v	B	
0,2	12	0,3	Черный металл с одной стороны электрода
	10,3	0,6	Слабосерый металл
	9,8	0,6	Слабый черный металл
0,5	15	0,3	Неплотн. черный металл
	15	0	Осадка нет
	15	0	" "

ТАБЛИЦА 8.

10 г Сг в л			Характер осадка
D_k	v	B	
0,1	6,9	0	Осадка нет
	6,8	0,1	Слабый серый налет металла
	6,8	0,1	" "
	перерыв		
0,2	12,8	0	Слабый зеленый налет
	11,4	0	" "
	11,1	0	Слабый зеленый налет
0,5	15	0	Зеленый осадок
	26	0	Электрод почти чист
	28	0	" "
0,75	45	0	Осадка нет *

ТАБЛИЦА 9.

5 г Сг в л			Характер осадка
D	v	B	
0,1	10—15	0	Местами слабый зеленый налет
	10	0	На катоде большой зеленый осадок
	11	0	" "
	перерыв		
0,2	25	0	Осадка нет
	20—25	0	" "
	20	0	" "
0,5	30	0	" "
	30	0	" "
	25	0	" "
0,75	30	0	" "

* Катализ в течение опыта кипит и к концу желатинируется.

с данными Неймана,¹ по которым выход достигает 90% и которые особенно часто приводятся в литературе, как показатель условий электролиза трехвалентного хрома.²

¹ В. Neumann, Zts. Elektr. 7, 656 (1901).

² См., например, К. A. Begg, Fr. Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. IV. 1 Abt. 2 Hälfte (1921) стр. 27-28 статья Коппеля; К. Kremann und Rob., Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Colorisation (1931), стр. 231 [C. Wabden, C. Drusku, Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. VII. Fl. 2].

3. Опыты с варьирующей щелочностью (табл. 10—20).

Сравнительно небольшое изменение кислотности ванны в опытах табл. 10 и особенно 11, которые проведены в условиях и с препаратом

ТАБЛИЦА 10.

60 г Cr в л

Избыток Cr = 5%.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	8	0,7	Неплотный черный металл
	7,5	2,5	Плотный блестящий металл
	6	2	Слабо заметный блестящий металл
0,2	10	1,4	Слабый блестящий налет металла
	10	1,3	Слабый блестящий осадок с черн. пятнами
	9	0,9	Слабый темный металл
0,5	пере рыв		
	20	10,9	Зеленовато-серый осадок
	19	10,4	
	16	9,5	Плотный осадок металла
0,75	18	11,5	Серый металл
	20	12,3	Плотный черный металл
	18	11,6	
	16	10,7	Неплотный черный металл
	20	8,2	Неплотный черный металл, легко сдирающийся

ТАБЛИЦА 11.

80 г Cr в л.

Избыток Cr = 5%.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	9	0	Зеленый налет ¹
	8,5	0,3	Зеленый налет под ним слабый
	7,5	1,4	Сероватый налет металла
0,2	Пере рыв		
	9	2,1	Сероватый налет металла
	12	1,4	Слабый сероватый металл
	10	1,6	Темносерый металл
0,5	10	1,4	Черный металл
	16	2,5	Плотный черный металл
	16	9,2	" " "
	16	6,6	" " "
	16	9,2	" " "
0,75	16	6,6	" " "
	20	14,7	Плотный серый блестящий металл
	20	17,2	" " "
	20	17,7	" " "

предыдущей серии, дает заметное повышение выхода. Но при систематическом варьировании щелочности от 0,001 до 0,3-н. прибавляемого едкого натра с концентрацией хрома 80 г в л (табл. 12—20) не удалось наметить

¹ Зеленый налет покрывает всю поверхность электрода, он растворяется при погружении в воду. Зеленый раствор дает реакцию на хлорид.

ТАБЛИЦА 12.

Исходный препарат № 2

D_k	v	B	Характер осадка
0,5	11	0	Осадок нет
	10,5	0	" "
	10,5	0	" "
0,1	10,5	0	" "
	10,5	0	" "
	10	1,1	Черный металл
0,2	11	0,7	" "
	11	0,2	" "
	11	1,1	" "
0,5	10,5	5,5	" "
	10	3,2	" "
	10,2	5,4	" "

ТАБЛИЦА 13.

Избыток $\text{Cr} = 1,6\%$.

D_k	v	B	Характер осадка
0,05	6,2	0	Осадок нет
	6,5	0	" "
0,1	7,5	0	" "
	6,2	0	" "
0,2	16	1,4	Серый металл
	14	1,8	блестящ. металл
	12,5	1,6	" "
0,5	15,5	3	Блестящий серебрист. осадок
	11,2	3,4	" "
	11	13,7	" "
0,75	14,7	3	Серый металл

ТАБЛИЦА 14.

Щелочность 0,001-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,05	5,1	0	Осадок нет
0,1	5,2	0,2	Слабый светлый металл
	8	0,2	" "
	8	1,1	Светлый металл
0,2	6	1,6	Блестящий серебристый металл
	6	1,4	" "
	7,5	1,1	" "
0,5	16,5	1,8	Темносерый металл
	17	1,4	Черный металл
	16	0,9	" "

ТАБЛИЦА 15.

Щелочность 0,005-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	6,7	0	Осадок нет
	6,2	0	" "
0,2	8	0	" "
	7,5	0	" "
0,5	13	1,8	Плотный белый серебристый металл
	11	1,4	
	11	2	
1,0	11	8,1	Светлый металл, но с одной стороны черный

ТАБЛИЦА 16.

Щелочность 0,01-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,05	4,8	0	Осадок нет
0,1	5,6	0	" "
	5,7	0,5	Слабый светлый металл
0,2	7,5	0,7	Серебристый плотный осадок
	6	1,8	" "
	6	1,6	Светлый металл, но небольшая часть его покрыта чернью
0,5	15,5	3,4	" "
	14,5	2,7	" "
	14	3,4	" "

ТАБЛИЦА 17.

Щелочность 0,05-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	6,1	0	Осадок нет
0,2	7	0	" "
	7	0,2	Слабый светлый осадок
0,5	11,5	12,2	Половина осадка светлая, половина черная
	10,5	7,8	" "
	10,5	12	Черный металл
1,0	17	12	" "

ТАБЛИЦА 18.
Щелочность 0,1-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	5,8	0	Легкая чернь
	7,5	1,1	Светл. блестящий осадок
	7,5	0,9	" " "
0,2	6	0,9	" " "
	6,5	1,1	" " "
0,3	15,5	0,9	Светлый осадок, с одной стороны темный
0,5	12,5	2,7	Темносерый
	13	2,7	Неплотный металл
	12	2,3	Темносерый металл

ТАБЛИЦА 19.
Щелочность 0,2-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,1	6	0	Легкая чернь
0,2	9	0	Осадок нет
0,5	15,5	4,7	Серый металл
	15,7	3,6	" "
	16,5	3,4	Черный металл
1,0	16,5	6,8	" "

ТАБЛИЦА 20.
Щелочность 0,3-н.

D_k	v	B	Характер осадка
0,2	7	0	Небольшая чернь
	7	1	Светлый серебристый металл
0,5	15,5	3,4	Серый металл
	14,5	4	" "
	14	3,6	" "

какой-либо определенной правильности и подобрать интервал ясно благоприятной кислотности. Мы не шли здесь в область кислых растворов, так как в согласии с Либрейхом имели случаи убедиться, что кислые ванны дают еще менее устойчивые результаты, чем щелочные. Изменения электролита иного порядка, обусловленные вероятнее всего прохождением через него тока, т. е. влияние других продуктов электролиза, оказывают гораздо большее воздействие на выход и характер осадка. Этим и обусловлена трудная воспроизводимость опытов и значительные расхождения данных разных авторов, пример которого приведен выше.

Препаративно можно отметить, что наблюдавшееся нами и раньше увеличение выхода с повышением плотности тока, а также по большей части и в последовательных опытах, ставившихся при той же плотности тока, имеет место и здесь. Лучшее качество осадка не совпадает с максимальным выходом и чаще всего наиболее чистый осадок получается при плотности тока в 0,2 амп. на $см^2$, независимо от щелочности раствора.

В этой серии опытов, так же как и в следующих, употреблялся другой препарат хлорного хрома Института чистых химических реактивов „Иреа“ с содержанием хрома 21,66% и хлора 37,25% и избытком хрома около 6% и, в отличие от предыдущих опытов, как уже указывалось, анализом служил раствор хлорного хрома по большей части такой же концентрации, как и в катализе.

4. Опыты длительного электролиза (табл. 21—23).

Постепенное нарастание выхода во времени, обнаруживающееся и в опытах Карвет и Мотта,¹ особенно ясно в опытах табл. 21 и 22. В первой из них выходы при постоянной плотности тока определялись через

¹ Н. К. Carveth and W. K. Mott, Journ. of phys. chem. 9, 231 (1905),

ТАБЛИЦА 21.

80 г Cr в л Dk=0,3

№№	Промежутки времени	v	t°	Вес осадка в г	см ³ водорода, выделенный при растворении	B	Характер осадка
1	0,5 часа	23	12—20	—	0	0	Осадок нет.
2	0,5 "	23	20	—	0,5	1,1	Светлосерый металл
3	3 "	27	26	0,0357	—	4,7	Темносерый плотный металл.
4	0,5 "	24	26	—	9,7	22	
5	0,25 "	22	24	—	9,7	22	" " "
6	1 ч. 40 м.	22	24	0,2178	—	33	" " "
7	15 мин.	23	27	—	4,7	(10,6) ¹	Черный неплотный металл лупящийся,
8	25 "	22	25	—	9	20,3	" " "
9	1 ч. 50 м.	27	24—31	0,0534	—	14,5	" " "
10	25 минут	24—80	31	—	—	— ²	" " "

ТАБЛИЦА 22.

96,3 г Cr в л Dk=0,3.

№№	v	t°	B	Характер осадка	№№	v	t°	B	Характер осадка
1	15	12—14	2,7	Светлый плотный металл	11	13,5	28	18	Серый плотный металл
2	14	14—17	3,3	" " "	12	14	28	14,7	металл
3	14	17—30	4	" " "	13	14	28	21,4	
4	12	30—29	11,3	" " "	14	14	28	18	" "
5	11,5	29—28	13,5	" " "	15	14	28—29	22,5	" "
6	12	28	9,7	" " "	16	12	28	15,8	" "
7	11	28	16,9	" " "	17	12	28	29,3	" "
8	11	28	22,5	Серый плотный металл	18	12	28	29,5	" "
9	11	28	15,8	" " "	—	—	—	—	" "
10	11	28	18	" " "	—	—	—	—	" "

сравнительно большие промежутки времени; в отдельных случаях весовым путем. После сильно выраженного максимума в 33% на шестом часу электролиза идет такое же заметное уменьшение выхода. Параллельно с течением времени ухудшается и качество осадка не только по внешнему виду, но он начинает лупиться и в отдельных случаях садится настолько рыхло, что создает при растворении затруднения при определении выхода (опыты 7 и 10 табл. 21). Табл. 23 проведена в несколько иных условиях, приближающихся к прежним опытам, а именно: каждый отдельный опыт велся 15 минут, что соответствовало 93,83 см³ гремучего газа в кулометре (приведенным к нормальным условиям), затем электрод вынимался и заменялся новым. Эта таблица довольно близко подходит к табл. 3 Карвет и Мотта,³ проведенной ими с плотностью тока 0,8 амп./см² и с концентрацией хлорида хрома 100-г металлического хрома в 1 л. У них с десятого опыта устанавливается почти постоянный выход в 28—29%, который держится до последнего двадцать второго опыта. Но у Карвет и Мотта

¹ Выход не точен вследствие плохого качества осадка.

² Выход не мог быть определен, так как осадок осыпался.

³ Цит. статья, стр. 242.

больше концентрация хрома и плотность тока, затем, так как их опыты ставились без перемешивания, то возможно, это обуславливало иной режим у катода в смысле хотя бы концентрации двухвалентного хрома. Поэтому при общей очень плохой воспроизводительности опытов, можно считать совпадение наших данных с данными Карвет и Мотта достаточно удовлетворительными. Для этой последней серии была грубо определена концентрация двухвалентного хрома в катализе осаждением им в пробе каломели из хлорной ртути и взвешиванием последней. Эта концентрация оказалась порядка полупроцента всего хрома катализатора.

Но такие сравнительно большие выходы, тем более соответствующие на всем своем протяжении хорошему и однородному осадку, не являются достаточно устойчивыми и представляют скорее исключение, чем норму. Опыты, проведенные с тем же катализатором через 15 дней, дали уже резко сниженный выход и ухудшенный осадок (табл. 23).

Это расхождение вряд ли можно свести на изменение концентрации.

ТАБЛИЦА 23.

Катализатор после опытов таблицы 22 через 15 дней 80,6 г Cr в л.
Аналит свежий 90,3 г Cr в л $Dk = 0,3$ $v = 1$ г.

№№	°	B	Характер осадка
1	20	6,75	Темносерый металл
2	21	4,5	" " "
3	21	8,6	" " "
4	21	10,1	" " "
5	22—26	11,3	" " "
6	26	9	Черный неплотный металл
7	26,5	7,9	" " "
8	27	6	" " "
9	27,5	4,5	" " "

5. Заключение.

Данные этой и первой работы показывают, что электролиз растворов сульфата и хлорида хрома дает осадки металлического хрома в довольно широком диапазоне варьирования концентрации, кислотности и плотности тока. Но такие покрытия не могут иметь практического интереса. Даже в тех случаях, когда осадки на вид свободны от окислов и имеют достаточно хорошую внешность, они весьма мало плотны и легко отстают от электрода. Кроме того, условия осаждения ненадежны и трудно воспроизводимы. Ванна быстро портится, давая неравномерный или изменяющийся осадок. Сильная зависимость от плотности тока является вообще характерной для ванн трехвалентного хрома, не давая возможности получения однородного осадка на более или менее значительной поверхности.

Впрочем все это в достаточной степени обычно для условий осаждения металлов из растворов их простых солей. Но работа О. С. Федоровой в нашей лаборатории со сложными ваннами также не дала пока благоприятных результатов, а скорее показывает, что трудно рассчитывать на получение результатов, могущих конкурировать с ваннами шестивалентного хрома.

Тем не менее изучение самого процесса не лишено интереса. Широко дискутируемая в литературе теория электрохимического выделения метал-

лического хрома оперирует экспериментально с шестивалентным хромом. Но в механизме процесса уделяется большая или меньшая роль могущим образоваться промежуточно двух- и трехвалентным ионам. Специально совершенно не изучены условия образования и роль в процессе осаждения двухвалентного иона.

Выше уже указывалось, что приводимые обычно в сводках данные по выделению хрома из трехвалентных растворов слишком высоки и относятся к более или менее случайным условиям. Мы считаем, что наш материал ближе характеризует этот процесс.

Работа закончена при материальной поддержке Комитета по химизации народного хозяйства.

Поступило в Редакцию

14 июля 1931 г.