

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ХРОМА В ХРОМОВУЮ КИСЛОТУ

Н. С. Дроздов

Лаборатория химического отделения Троицкого института

Хромовая кислота широко применяется как окислитель в красочной промышленности, например при окислении антрацена в антрахинон. При этом она восстанавливается в соль трехвалентного хрома, которая может быть регенерирована в хромовую кислоту электрохимическим путем.

Такое электрохимическое окисление солей трехвалентного хрома в хромовую кислоту было предложено Höchster Farbwerke¹ и Fitzgerald.² Последний предложил наряду с окислением Cr^{III} в Cr^{VI} в анодной части ванны использовать катодный процесс, например, для выделения цинка из сульфата цинка, благодаря чему значительно повышается полезное использование тока. В дальнейшем был взят ряд патентов, касавшихся изменений и улучшений в способе регенерации хромовой кислоты.³ Так M. Le-Blanc⁴ предложил с целью устранить необходимость применения диафрагмы способ окисления, при котором подвергаемая окислению жидкость движется мимо свинцовых анодов таким образом, что образующаяся хромовая кислота избегает возможного восстановления при соприкосновении с катодами. Пользуясь такой формой процесса, указанный автор получал при концентрации 95—100 г Cr_2O_3 в 1 л 28% серной кислоты, температуре 30° и плотности тока около 7 ампер/дм², начальный выход тока выше 90% и средний выход тока в 83% при выходе хромовой кислоты 87,5%. В другом случае, при концентрации 80 г Cr_2O_3 в 1 л 24% серной кислоты, температуре 26° и той же плотности тока, средний выход тока составлял 78% при выходе хромовой кислоты 84%—90%. С другой стороны F. Darmstädter⁵ предложил вести окисление соли хрома в хромовую кислоту в присутствии веществ, подвергаемых окислению, как антрацен, нафталин, анилин и др.⁶ Так как образующаяся на аноде хромовая кислота при этом очень быстро восстанавливается, окисляя добавленное в анолит органическое вещество, то получается очень высокий выход тока и избегается применение диафрагмы.

¹ DRP. 103. 860 (1898).

² M. Le-Blanc. Zts. f. Elektroch. 7, 290 (1900—1901).

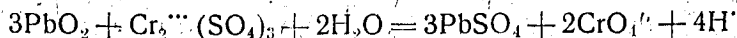
³ См. также: F. Darmstädter, DRP. 117. 949 (1899); 138. 441 (1900); Chem. Fabr. Bukau. DRP. 199, 248 (1906); C. Boehringer, DRP. 251. 694 (1911); P. Goldberg, DRP. 303. 165 (1916).

⁴ DRP. 182. 287 (1905).

⁵ DRP. 109. 012 (1897). См. также: M. Otto. Fr. P. 279. 194 и C. Thatscher A. P. 1. 397. 562; Cbl. 1923, II, 747 и A. P. 1. 544. 357 (1927).

⁶ Этот способ одновременного восстановления окислителя (подвергаемого окислению органическим веществом) и анодного окисления его нашел в дальнейшем применение и для некоторых других окислителей, как соединения церия, марганца и ванадия. См. Höchster Farbwerke DRP. 152. 663 (1902); Boehringer, DRP. 117. 129 (1899) и Höchster Farbwerke DRP. 172. 654 (1903).

Впервые влияние материала анода на течение процесса окисления было обнаружено Regelsberger,¹ который нашёл, что при электролизе кислого раствора хромовых квасцов с свинцовыми анодами получается высокий выход тока, в то время как при употреблении платиновых анодов получается едва десятая часть выхода тока, наблюдаемого с свинцовыми анодами. Эту разницу он объяснял тем, что окисляющее действие свинцового анода должно быть приписано чисто химическому действию перекиси свинца, образующейся на его поверхности:



Таким образом, здесь перекись свинца действует как передатчик анодного кислорода, который непосредственно лишь слабо окисляет Cr^{+++} , т. е. с низким выходом тока. Однако затем К. Elbs сообщил,² что ему удавалось при электролизе с анодами из свежепрокалённой платины получать высокие выходы тока в 70%. С другой стороны М. Le-Blanc³ полагал, что высокое окисляющее действие свинцовых анодов обусловлено тем перенапряжением, которым обладают такие свинцовоперекисные электроды. Объяснение же течения окислительного процесса, данное Regelsberger, он рассматривал как излишне сложное. Наконец Е. Müller и М. Soller⁴ при исследовании влияния платиновых и свинцовоперекисных анодов на течение процесса анодного окисления соли трехвалентного хрома в хромовую кислоту пришли к заключению, что, в то время как на анодах из свинца процесс окисления идет с высоким выходом тока, на анодах из гладкой платины процесс окисления практически почти не идет. Однако, в тех случаях, когда хромовая соль загрязнена хотя бы ничтожными количествами свинца, процесс окисления на платиновых анодах значительно улучшается. Добавка к электролиту свинцовой соли также в значительной степени повышает выход тока для анодного окисления с гладкой платиной. И в том и в другом случае улучшение процесса окисления в присутствии свинца, очевидно, обусловлено образованием на поверхности платинового анода слоя перекиси свинца. Эта последняя участвует в процессе окисления как передатчик анодного кислорода (как это было уже указано Regelsberger). Что же касается влияния потенциала PbO_2 -анодов на процесс окисления, то оказалось, что присутствие в электролите хромовой соли вызывает значительную деполаризацию на таких анодах, в то время как на платиновых анодах в присутствии хромовой соли наблюдается, наоборот, некоторое повышение потенциала. Таким образом потенциал свинцовых анодов оказывается при электролизе хромовой соли более низким, чем потенциал платиновых анодов. Несколько улучшает процесс окисления на анодах из платины также присутствие в электролите Cl^- -иона. На платинированной платине, в противоположность гладкой платине, процесс окисления протекает довольно энергично, хотя и значительно хуже, чем с PbO_2 -анодами. Кроме того указанные авторы нашли, что при электролизе растворов хромовых квасцов в 1,0-н. серной кислоте с свинцовыми анодами выход тока для анодного процесса зависит от концентрации хромовой соли, плотности тока и температуры электролиза. Именно выход тока увеличивается с увеличением концентрации хромовых квасцов и увеличением температуры электролиза и падает с повышением плотности тока. Так как электролиз велся с растворами в нор-

¹ Zts. f. Elektr. 6, 308 (1899).

² Zts. f. Elektr. 6, 388 (1899).

³ Zts. f. Elektr. 7, 290 (1909—1901).

⁴ Zts. f. Elektr. 11, 863 (1905).

мальной серной кислоте, то влияние концентрации кислоты не было исследовано.

Приводимые ниже опыты имели целью выяснить влияние на течение процесса анодного окисления соли трехвалентного хрома: концентрации хромовой соли в электролите, плотности тока, температуры электролиза, концентрации серной кислоты в электролите и чистоты материала анодов. Они велись в условиях несколько отличных от условий опытов E. Müller и M. Soller, именно при более высоких плотностях тока и более высоких температурах. Полученный для каждого отдельного опыта выход тока относился (в отличие от данных E. Müller и M. Soller) к определенному, отвечающему ему выходу хромовой кислоты.

Электролиз велся в стеклянном стакане диаметром 60 мм и высотой 100 мм, по стенкам которого располагался анод из свинцового листа. В середине стакана помещался глиняный цилиндр, служивший диафрагмой, с расположенным внутри него свинцовым катодом. Анодное пространство наполнялось раствором хромовых квасцов в серной кислоте, а катодное пространство — чистой серной кислотой. Электролизер помещался в сосуд, через который протекала горячая или холодная вода для нагревания или охлаждения электролита. Во всех опытах через электролит пропусклось 0,16 ампер-часов на 1 г Cr_2O_3 . В течение электролиза из анодной части прибора через определенные промежутки времени отбирались пробы, в которых определялось количество хромовой кислоты обычным способом: добавлением к подкисленной пробе раствора иодистого калия и оттитрованием выделившегося иода раствором тиосульфата (0,01-н. или 0,05-н. в зависимости от концентрации Cr_2O_3 в электролите). Определенное таким образом количество образовавшейся хромовой кислоты давало возможность определить полезно затраченное количество электричества, а это последнее, отнесенное к израсходованному количеству ампер-часов и умноженное на 100, давало выход тока в процентах. Этим путем для каждого опыта определялся выход тока в конце электролиза, т. е. после пропускания 0,16 ампер-часов на 1 г Cr_2O_3 , и за первую четверть электролиза, т. е. после пропускания 0,04 ампер-часов на 1 г Cr_2O_3 . Последний выход тока носит в дальнейшем название начального выхода тока. Надо заметить, что полученные таким образом выхода хромовой кислоты и выхода тока несколько ниже истинных, так как в течение электролиза наблюдалось проникновение незначительного количества хромовой кислоты через диафрагму в катодное пространство.

Влияние концентрации серной кислоты на процесс анодного окисления хромовой соли видно из опытов таблицы 1. В этих опытах при раз-

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Концентрация Cr_2O_3 г/л	Концентрация серной кислоты	Температура электролиза	D_A амп./дм ²	Окислено Cr_2O_3 в %/о/о	Средний выход тока в %/о/о	Начальный выход тока в %/о/о
1	18,7	20%о	18°	100	20,5	13,5	17,5
2	18,7	6%о	18°	100	28,0	18,5	26,5
3	18,7	20%о	18°	10	42,0	28,0	35,0
4	18,7	6%о	18°	10	53,0	35,0	42,5
5	18,7	20%о	58°	10	72,0	48,0	63,0
6	18,7	6%о	58°	10	77,5	51,5	72,0
7	75,0	20%о	18°	10	69,0	46,0	64,0
8	75,0	6%о	18°	10	73,0	48,5	67,0

личных концентрациях хромовой соли, различных температурах, электролизе и плотностях тока изменение концентрации серной кислоты в электролите вызывает заметное изменение выхода тока и выхода хромовой кислоты. Именно, последние падают с увеличением концентрации серной кислоты, причем это уменьшение особенно заметно при высоких плотностях тока и низких температурах и концентрации хромовой соли.

Следующая таблица 2 дает зависимость результатов электролиза от концентрации хромовой соли в электролите.

ТАБЛИЦА 2
Плотность тока $D_A = \text{амп./дм}^2$

№ опыта	Концентрация Cr_2O_3 г/л	Концентрация серной кислоты	Температура электролиза	Окислено Cr_2O_3 в %/о/о	Средний выход тока в %/о/о	Начальный выход тока в %/о/о
3	18,7	20%/о	18°	42,0	28,0	35,0
7	75,0	20%/о	18°	69,0	46,0	64,0
4	18,7	6%/о	18°	53,0	35,0	42,5
8	75,0	6%/о	18°	73,0	48,5	67,0
5	18,7	20%/о	58°	72,0	48,0	63,0
9	75,0	20%/о	58°	89,0	49,5	91,0
6	18,7	6%/о	58°	77,5	51,5	72,0
10	37,5	6%/о	58°	85,0	57,0	88,0
11	75,0	6%/о	58°	91,0	61,0	98,5

Из приведенных опытов видно, что при различных температурах электролиза и различных концентрациях серной кислоты выход тока и выход хромовой кислоты резко падают с уменьшением концентрации хромовой соли в электролизе.

Изменение плотности тока также вызывает резкое изменение результатов электролиза, что видно из сопоставления опытов, помещенных в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
Концентрация 18,7 г Cr_2O_3 л. Температура 18°

№ опыта	Концентрация серной кислоты	D_A амп./дм ²	Окислено Cr_2O_3 в %/о/о	Средний выход тока в %/о/о	Начальный выход тока в %/о/о
3	20%/о	10	42,0	28,0	35,0
1	20%/о	100	20,5	13,5	17,5
4	6%/о	10	53,0	35,0	42,5
2	6%/о	100	28,0	18,5	26,5

В этих опытах при различных концентрациях серной кислоты увеличение плотности тока сопровождается значительным падением выхода тока и выхода хромовой кислоты.

Не меньшее влияние оказывают на течение анодного процесса и температуры электролиза. С уменьшением температуры наблюдается падение выхода тока и выхода хромовой кислоты, как видно из опытов, приведенных в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4

Плотность тока $D_A = 10$ амп./дм²

№ опыта	Концентрация Cr_2O_3 г/л	Концентрация серной кислоты	Температ. электролиза	Окислено Cr_2O_3 в %	Средний выход тока в %	Начальный выход тока в %
5	18,7	20%	58°	72,0	48,0	63,0
3	18,7	20%	18°	42,0	28,0	35,0
6	18,7	6%	58°	77,5	51,5	72,0
4	18,7	6%	18°	53,0	35,0	42,5
9	75,0	20%	58°	89,0	59,5	91,0
7	75,0	20%	18°	69,0	46,0	64,0
11	75,0	6%	58°	91,0	61,0	98,5
12	75,0	6%	40°	86,0	57,5	88,0
8	75,0	6%	18°	73,0	48,5	67,0

Что же касается влияния чистоты материала анодов на результаты электролиза, то сопоставление опытов таблицы 5 показывает, что течение окислительного процесса не зависит от чистоты свинца, примененного в качестве анода, так как с образцами свинца различной степени чистоты получаются совершенно тождественные результаты.

ТАБЛИЦА 5

Концентрация Cr_2O_3 18,7 г/л. Концентрация серной кислоты 20%. Температура электролиза 18°. Плотность тока $D_A = 10$ амп./дм²

№ опыта	Материал анода	Окислено Cr_2O_3 в %	Средний выход тока в %	Начальный выход тока в %
3	Свинец чистый Kahlbaum'a (предварительно окисленный) . . .	42,0	28,0	35,0
13	Технический свинец с содержанием 99,6% Pb (предварительно окисленный)	42,0	28,0	35,3

Таким образом, приведенные опыты подтверждают найденную E. Mueller и M. Soller зависимость выхода тока для процесса окисления соли трехвалентного хрома от концентрации хромовой соли, температуры электролиза и плотности тока. Действительно, выход тока уменьшается при уменьшении концентрации хромовой соли и понижении температуры электролиза, а также при увеличении анодной плотности тока. Кроме того, течение анодного процесса во всех случаях оказывается зависящим от концентрации серной кислоты в электролите, причем выход тока падает с увеличением концентрации кислоты. Рис. 1 изображает графически изменение выхода хромовой кислоты в течение электролиза при концентрациях хромовой соли, равной 18,7 г Cr_2O_3 в 1 л и различных условиях электролиза. На нем по оси абсцисс отложено время электролиза

в минутах,¹ а по оси ординат выход хромовой кислоты в процентах теоретического. Из рассмотрения полученных кривых следует, что условиями, благоприятствующими протеканию процесса окисления хромовой соли в хромовую кислоту при постоянной концентрации хромовой соли, являются малая концентрация серной кислоты, высокая температура электролиза и низкая анодная плотность тока. Верхняя кривая рис. 1 дает изменение выхода хромовой кислоты в течение электролиза для случая окисления в оптимальных условиях, т. е. при максимальной из употреблявшихся концентраций $75,0 \text{ г } \text{Cr}_2\text{O}_3$ в $1 \text{ л } 6\%$ серной кислоты, температуре

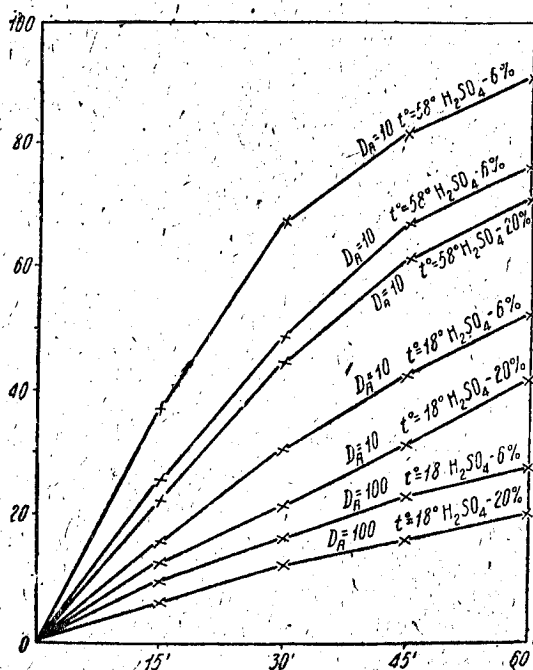


Рис. 1.

58° и анодной плотности тока 10 амп./дм^2 . В этих оптимальных условиях окисление идет с начальным выходом тока в $98,5\%$ и средним выходом тока в $61,0\%$ при выходе хромовой кислоты $91,0\%$.

Приведенные выше результаты оказываются независимыми от чистоты материала анодов и остаются одинаковыми как при употреблении чистого свинца, так и с анодами из технических сортов свинца.

Поступило в Редакцию
16 декабря 1932 г.

¹ Соответствующее время электролиза уменьшено для нанесения этой кривой на график в четыре раза.