

МАТЕРИАЛЫ К ЭЛЕКТРОХИМИИ ХРОМА

Статья 4¹

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ХРОМА

О. С. Федорова

Лаборатория аналитической химии и технической электрохимии Ивановского
Химико-технологического института

Для процесса выделения хрома из водных растворов хромового ангидрида, учитывая возможность образования двух- и трехвалентных ионов, можно представить себе, что этот процесс протекает или путем непосредственного разрежения шестивалентного иона, или через промежуточное образование трех- или двухвалентных катионов. В литературе имеются формулировки всех этих трех схем.

Анализируя этот материал, приходится констатировать, что в ряде случаев экспериментальные обоснования соответствующих теоретических представлений, иногда весьма правдоподобных и логичных самих по себе, не только не могут их подкрепить, но даже, наоборот, им противоречат.

Эрихом Мюллером² было показано, что электролиз специально очищенного хромового ангидрида не дает на катоде осадка металлического хрома, который появляется по прибавлению к раствору следов серной кислоты. Эта работа заставляет считать несостоятельными поляризационные кривые и сделанные на основании их заключения более ранних работ авторов, пользовавшихся химически чистым препаратом хромового ангидрида, который не подвергался специально дополнительной очистке.

С другой стороны, она как будто логически говорит за то, что из растворов ангидрида непосредственно не образуется металлического хрома, а этот процесс идет только тогда, когда вследствие влияния тех или иных прибавок к электролиту, в частности сульфат-иона, идет восстановление шестивалентного хрома в соединении низшей валентности, которые и дают металлический хром.

Если существование заметных по крайней мере концентраций двухвалентного хрома в растворах хромового ангидрида и является довольно мало вероятным, то образование трехвалентного хрома определенно имеет место. Его накопление в ваннах гальванического хромирования—факт в достаточной мере известный. Поэтому представление о промежуточном образовании трехвалентного хрома является наиболее вероятным и естественным. Тем не менее Либрейхом³ поддерживается точка зрения, что процесс выделения хрома идет через образование двухвалентной формы. Аналогичные представления для выделения хрома из трехвалентных растворов были развиты Карветт и Моттом.⁴ Нашей лабораторией⁵ указывалось, что

¹ Статья 3: А. В. Памфилов и О. С. Федорова. Ж. О. Х. 2, 208 (1932).

² Erich Müller. Zts. Elektrochem. 32, 399 (1926); влияние разных сортов хромового ангидрида на характер поляризационных кривых еще ранее отметил А. Kleffner, ib. 29, 488 (1923).

³ E. Liebreich. Zts. Elektrochem. 29, 208 (1923); 33, 69 (1927); 34, 41 (1928).

⁴ H. R. Carveth и W. R. Mott. Journ. of phys. chem. 9, 231 (1905).

⁵ А. В. Памфилов и Г. Ф. Филиппычев. Ж. Р. Х. О. 60, 2221 (1929).

представление Карветта и Мотта не вытекает из опытного материала этих авторов и ничем, в сущности говоря, ими не было подтверждено. На основании же наших данных для этого предположения не было необходимости, и поэтому оно нам представляется излишним. Представление о промежуточном образовании трехвалентного хрома при электролизе хромового ангидрида было высказано Щербаковым и Есиным,¹ и, наконец, теория непосредственного образования хрома из шестивалентной формы развивается в целом ряде работ Эрихом Мюллером.² Работы последнего автора связаны с его первыми работами³ об образовании хромовой пленки-диафрагмы при электрохимических процессах, ведущихся в присутствии шестивалентного хрома, которая существенно меняет течение процесса, препятствуя катодному восстановлению получаемых препаратов или их промежуточных продуктов.

Хотя Мюллер и рассматривает процесс образования металлического хрома из водных растворов хромовой кислоты как протекающий путем непосредственного перехода его из шестивалентного в трехвалентный, но, по существу, у него непосредственно по этому вопросу нет вполне определенной точки зрения, а он почти исключительно занимается вопросом об образующейся хромовой пленке. Поэтому в этой статье я не буду разбирать его работ, а только несколько их коснусь. Специально же я остановлюсь на работах, оперирующих с образованием ионов низшей валентности, а именно: Щербакова и Есина, Либрейха и, связанной с ними, Рудника.⁴

По Миллеру, хотя процесс образования металлического хрома из хромовой кислоты и протекает, возможно, через промежуточное образование трехвалентного хрома, тем не менее, так как концентрация этих промежуточно образующихся ионов не достигает заметной величины, он считает более правильным говорить в этом случае о непосредственном образовании металлического хрома из шестивалентного. Следует отметить, что нередко концентрация трехвалентного хрома как раз и достигает вполне заметной величины, и поэтому Мюллер едва ли прав, противопоставляя этот случай электролизу растворов трехвалентного хрома, где, по его словам, „сперва должна образоваться определенная измеримая концентрация двухвалентного хрома, для того чтобы последовало выделение хрома“.

При электролизе чистой хромовой кислоты в первые моменты действия тока образуется хромовая диафрагма, которая прекращает процесс восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный, затрудняя доступ ионов первого к катоду. Таким образом в этом случае катодный процесс состоит в выделении водорода.

Свойства диафрагмы различны на разных электродах, в частности на угле она уже не является такой идеальной, т. е. вполне не допускающей восстановления. При наличии в растворе других анионов, например, сульфатона, диафрагма также портится и начинает пропускать к катоду ионы хромовой кислоты, в результате чего протекает их восстановление с последующим образованием металлического хрома. Мюллер, как упоминалось, почти исключительно касается условий образования и свойств этой гипотетической диафрагмы, и рассматривает преимущественно условия электролиза, когда образование металлического хрома не является основным процессом или даже вовсе не идет.

Почти все авторы, касающиеся вопроса о механизме образования металлического хрома, оперировали в качестве опытного материала с данными поляризационных кривых. Вообще говоря, вид этих кривых, зависящий от целого ряда факторов, едва ли может быть признан достаточно надежным критерием для решения

¹ И. Щербаков и Есин. Zts. Elektrochem. 33, 245 (1927).

² Erich Müller с сотрудниками. Zts. Elektrochem. 32, 399 (1926); 33, 72 (1927); 35, 84, 222 (1929); 36, 2 (1930); 38, 205 (1932).

³ Erich Müller. Zts. Elektrochem. 5, 670 (1899); 7, 398 (1901); 8, 909 (1902). Ср. А. В. Памфилов. Известия Иваново-Вознесенского Политехнического института 4, 113 (1921).

⁴ J. Rondnick. Zts. Elektrochem. 35, 249 (1929).

соответствующих вопросов, поскольку эти данные не подтверждаются каким-либо другим методом. В этом отношении заслуживает внимания попытка Щербакова и Есина подойти к вопросу другим путем. Эти авторы, выбирая более или менее стационарные и, с другой стороны, близкие к практическим условиям условия электролиза, исследуют его обычным газоаналитическим методом, определяя вместе с тем изменение концентрации в растворе. В результате они рассчитывают валентность, из которой происходит выделение металлического хрома. По их данным в первых стадиях электролиза преимущественно идет восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный, затем выделение металлического хрома из этих трехвалентных ионов и, наконец, с течением электролиза выход трехвалентного хрома уменьшается на катоде пленкой диафрагмы, затрудняющей процесс восстановления шестивалентного хрома и разряжение трехвалентного, вместе с чем возрастает процент по току выделения водорода. Сами они считают, что процесс получения металлического хрома протекает из его трехвалентной формы. Эта работа вызвала возражения Либрейха и Рудника. Либрейх, оперируя с цифровым материалом Щербакова и Есина, находит, что их данные больше подтверждают его точку зрения, что процесс образования металлического хрома протекает через двухвалентную стадию.

Рудник в свою очередь ставит опыты, аналогичные опытам Щербакова и Есина, и получает цифры, говорящие, что суммарный процесс выделения протекает по расчету на шестивалентный хром, как этого и следовало ожидать априори.

Возвращаясь к работе Щербакова и Есина, можно отметить, что Либрейх действительно имел некоторое основание видеть в их материале подтверждение своей точки зрения о протекании процесса образования металлического хрома через двухвалентную фазу. Но эти цифры относятся к концам опытов, где авторы указывают на нечистоту образующегося осадка и считают эти цифры ненадежными. Авторы и вообще из приводимых ими цифр отбирают сравнительно очень небольшое количество, считаемых ими удовлетворительными, которые и подтверждают их взгляд о протекании процесса через трехвалентную стадию. Если же взять их материал в целом, то он даст весьма пеструю картину, причем начальная стадия электролиза соответствует протеканию процесса непосредственно из шестивалентного хрома, среднее больше подходит к трехвалентному и, наконец, конечные стадии к двухвалентному (ср. табл. 1—3).

ТАБЛИЦА 1

по опыту Щербакова и Есина № 4

Состав электролита: в 100 см³ 20,65 г CrO₃ — 0,693 г H₂SO₄

Ампер-часов	Выход металлического хрома в % по току по расчету на		В — О	Разница между данными 4 столбца и выходом хрома по расчету на		Валентность
	Cr ³	Cr ²		Cr ³	Cr ²	
1	10,4	6,9	63,0	52,6	57,1	> 6
5	13,9	9,2	29,3	15,4	20,1	> 6
7	10,8	7,1	18,1	7,3	11,0	6 — 3
9	10,8	7,1	8,6	— 2,2	1,5	3 — 2
12	8,2	5,4	12,8	4,6	7,4	3 — 6
15	8,2	5,4	4,0	— 4,2	— 1,4	< 2
18	6,6	4,4	4,2	— 2,4	— 0,2	2
21	5,7	3,8	5	— 0,7	1,2	3 — 2

ТАБЛИЦА 2
по опыту Щербакова и Есина № 5
Состав электролита: в 100 см³ 20,65 г CrO₃ и 0,4126 г Cr₂(SO₄)₃

1	17	11	45,7	28,7	34,7	> 6
5	14,7	9,8	24,0	9,3	14,2	< 6
7	13,2	8,8	14,9	1,7	6,1	3
9	9,3	6,2	10,7	1,4	4,5	3
12	10,8	7,1	17,7	6,9	10,6	< 6 > 3
15	6,6	4,4	3	-3,6	-1,4	< +2
21	3,1	2,0	3	-0,1	1,0	3
23	14,7	9,75	24,4	9,9	14,65	> 3 < 6
25	10	6,6	9,4	-0,6	2,8	3
27	8,5	5,6	4,6	-3,9	-1,0	< 2
29	10	6,6	5,3	-4,7	-1,3	< 2
31	9,3	6,1	5,5	-3,8	-0,6	2
33	7,0	4,6	5,0	-2,0	0,4	+ 2
35	8,5	5,6	5,0	-3,5	-0,6	2

ТАБЛИЦА 3
по опыту Щербакова и Есина № 6
Состав электролита в 100 см³ 20,65 г CrO₃ и 0,313 г H₂SO₄

1	15,5	10,3	51,5	36,0	41,2	> 6
3	12,4	8,2	27,3	14,9	19,1	> 6
5	10,8	7,2	19	18,2	11,8	6
7	9,3	6,2	12,2	2,9	6,0	6 ± 3
9	8,5	5,6	8,9	0,4	3,3	3
11	11,6	7,7	14,3	2,7	6,9	6 ± 3
13	8,5	5,6	6,1	-2,4	0,5	2
15	7,7	5,1	4,2	-3,5	-0,9	2
17	7,7	5,1	27	-5,0	-2,4	> 2

Примечания к таблицам. Из соответствующих опытов Щербакова и Есина взяты: число пропущенных через ячейку ампер-часов, выходы металлического хрома по расчету на трехвалентный хром и величины восстановления и окисления по данным газового анализа. В столбце 4 приведена их разность, которая при отсутствии в ячейке накопления или уменьшения ионов хрома низшей валентности должна была бы быть равна выходу металлического хрома. Насколько это не отвечает действительности, видно из цифр столбца 5. В столбцах 3 и 6 сделаны такие же расчеты, считая, что хром выделяется из двухвалентной формы. А в 7 столбце вычислена валентность выделяющегося хрома, наиболее близко подходящая к опытным данным.

Как уже указывалось вначале, представление, что процесс образования металлического хрома при электролизе хромовой кислоты протекает через ее промежуточное восстановление в трехвалентный катион, является наиболее вероятным. В этом случае сравнительно просто формулируется влияние примеси сульфат-иона, как благоприятствующего восстановлению компонента. Естественно, что концентрация трехвалентного иона не должна быть заметно высокой, так как в противном случае электролиз будет протекать по типу такового из трехвалентных растворов, где, как было выяснено нашей лабораторией, ¹ качество получающихся осадков значительно менее удовлетворительно. При таком понимании процесса обходится также затруднение, которое обычно не оттенялось. А именно, оперируя с процессом выделения хрома из его шестивалентной формы, не обращается внимания на то, что в данном случае этот шестивалентный хром входит в состав сложного аниона, о вторичной диссоциации которого нет какого-либо материала.

¹ А. В. Памфилов с сотрудниками. Ж. Р. Х. О. 61, 2221 (1923); Ж. О. Х. 1, 760 (1931); 2, 208 (1932).

Возвращаясь к самой работе Щербакова и Есина, приходится констатировать, что, несмотря на априорную большую вероятность их точки зрения, их экспериментальный материал не может ее сколько-нибудь подкрепить. Возможно, что это более или менее закономерное уменьшение валентности выделяющегося хрома соответствует нестационарному течению электролиза, который в отдельных своих стадиях протекает с превалированием того или другого характера направления процесса. Но, с другой стороны, надо отметить, что Щербаков и Есин принципиально не могли с примененной ими методикой решить поставленного ими вопроса. В самом деле, подсчет баланса катодного и анодного процесса показывает, что только в частном случае, когда процент по току восстановленного на аноде в трехвалентный шестивалентного хрома точно соответствует количеству трехвалентного хрома, окисленного на аноде, т. е. когда концентрация трехвалентного хрома в растворе меняется только в результате его участия в катодном процессе, тогда и только тогда газовый анализ может показать течение процесса из трехвалентной формы. Но точно также ясно, что такое протекание процесса при электролизе хромовой кислоты может иметь место только как отдельная стадия меняющегося во времени процесса. В общем же случае газовый анализ может показать только протекание суммарного процесса, т. е. из шестивалентного хрома, вне зависимости от того, как он протекает в действительности, непосредственно из шестивалентного или через промежуточное образование соединений низшей валентности. Это и было показано Рудником. Опыты последнего, вообще говоря, более корректны и дают более постоянные результаты. В частности Щербаков и Есин не определяют баланса трехвалентного хрома в своих опытах, что тем более затрудняет оценку их данных. В виду указанной выше принципиальной несостоятельности методики, я не буду останавливаться на деталях работы, которые могут вызвать сомнения в точности. Так мне представляется, что газовый анализ в данных условиях без его специального уточнения будет давать слишком большие ошибки, так же точно, как и отбор проб пипеткой в 1 см^3 для определения концентрации хромового ангидрида.¹

Резюмируя, приходится прийти к выводу, что теория процесса выделения металлического хрома при электролизе водных растворов хромовой кислоты, несмотря на довольно обширную, посвященную ей, литературу, является не только недостаточно разработанной, но даже для ее формулировки нет достаточного более или менее однородного опытного материала. В последнее время главное внимание исследователей обращается на свойства предположительно-образующейся на катоде хромовой диафрагмы, причем здесь намечается вопрос о возможности, так сказать, вторичного образования металлического хрома на катоде путем восстановления этой диафрагмы. Этого направления я здесь касаться не буду, хотя следует отметить, что оно может существенно изменить наше представление о механизме процесса образования на катоде осадков металла.

С точки зрения обычных гальваностегических представлений, как будто, несколько трудно представить себе возможность образования нормального осадка металла на покрытой пленкой поверхности катода.

Поступило в Редакцию
15 февраля 1933 г.

¹ А. В. Памфилов и О. С. Федорова. Ж. Р. Х. О. 61, 363 (1929).

Отв. редакторы: Д. И. Лещенко и А. Е. Фаворский.

Техн. редактор Р. С. Эйдус.

ОНТИ № 245. Индекс Т-60. Тираж 2600. Сдано в набор 29/V 1933 г. Подп. в печ. 20/VII 1933 г. Формат бумаги 72×110 . Печ. 8 л. + 2 вкл. Колич. бум. лист. 4 + 2 вкл. Колич. печ. зн. в бумажном листе 146 000. Заказ № 602. Ленгорлит № 17648. Выход в свет август 1933 г.

3-я типография ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.