

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ ПЕРМАНГАНАТА

О. Есин, Н. Ладыгин и В. Зыков *

Лаборатория электрохимии Свердловского государственного университета им. А. М. Горького

Введение

Перманганат калия находит весьма разнообразное применение в технике, лабораторной практике, медицине и т. п. главным образом как сильный окислитель. Технологические методы его получения можно разделить на три группы: 1. Чисто химические способы состоят в сплавлении природного MnO_2 с едкой щелочью на воздухе и в последующей обработке выщелоченного из расплава K_2MnO_4 хлором или CO_2 . Для устранения отдельных дефектов [1] первой операции был сделан ряд интересных предложений [2]. Что касается второй операции, то в настоящее время она не имеет технического значения. 2. В смешанном способе окисление манганата в перманганат осуществляется электролизом:



условия проведения которого изучались рядом авторов [3,4]. Эта схема принята, по-видимому, на всех действующих заводах. 3. В последние годы интенсивно разрабатываются чисто электрические способы получения $KMnO_4$ (либо непосредственно из пиролизита, либо анодным растворением марганцевых сплавов [5]). Однако промышленностью они еще не освоены.

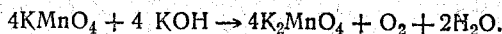
Несмотря на то, что смешанный способ является господствующим промышленным методом, характер поляризации для процесса (a) освещен в литературе лишь в самых общих чертах. Бранд и Рамсботтом [4] установили, что при электролизе растворов манганата поляризационная кривая для никелевого анода имеет три участка. Первоначальное медленное увеличение потенциала они приписывают концентрационной поляризации процесса (a); следующее за ним резкое возрастание потенциала сопровождается выделением кислорода, и, наконец, дальнейший медленный подъем соответствует росту кислородного перенапряжения. На железном аноде две первые стадии отсутствуют, так как процесс начинается с выделения кислорода. Благоприятное влияние Ni они склонны объяснить образованием на электроде NiO_2 , служащей переносчиком кислорода.

Лебан [6], пользуясь осциллографическим методом, измерил величину поляризации в щелочных растворах $K_2MnO_4 + KMnO_4$ для тока силой 0,027 А на Pt—Au-электродах поверхностью 6 см². Оказалось, что она достаточно мала и одного порядка величины для обоих электродов, т. е. обусловлена, по-видимому, скоростью диффузии ионов.

Совершенно очевидно, однако, что результаты этих работ недостаточны для однозначного заключения о характере имеющей здесь место электродной поляризации. Для выяснения этого вопроса нами были предприняты нижеследующие измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление растворов производилось следующим образом. 40—50 г химически чистого КОН расплавлялись в серебряном тигле в электрической печи. К расплаву небольшими порциями прибавлялось 10—15 г кристаллического $KMnO_4$ (марки х. ч. а.), после чего тигель вновь помещался в печь на 3—4 мин. до прекращения "энергичного кипения", обусловленного выделением кислорода и паров воды по уравнению:



Расплав (зеленого цвета) охлаждался и выщелачивался приблизительно 0,1 н. КОН. Полученный таким образом раствор содержал, кроме K_2MnO_4 и КОН, также $KMnO_4$.

* В проведении ориентировочных опытов принимали участие Т. Ландау и Ю. Белизева.

ТАБЛИЦА 1

ТАБЛИЦА 1

Опыт № 1	№	№ 24	№ 26	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8		
Без перемешивания		С перемешиванием		Без перемешивания							
580 об./мин.		2300 об./мин.									
Состав электролита K ₂ MnO ₄ —0,0495 м/л K ₂ MnO ₄ —0,0036 м/л KOH>0,7 м/л		=0,0875 =0,032 =0,7		=0,063 =0,052 =0,74		=0,0328 =0,0750 =0,98		=0,0920 =0,0725 =1,0		=0,125 =0,025 =0,047 =0,7 =0,241	
Электрод Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Cu
i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
η	η	η	η	η	η	η	η	η	η	η	η
mA/cm ²	mV										Cu
0,00	0,8	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	4,4	0,0	0,0	0,3	0,00
0,50	33,4	0,5	1,3	1,0	2,7	0,50	23,1	0,50	0,50	20,4	0,25
0,75	47,9	1,5	4,2	2,0	4,6	1,00	31,4	0,75	0,75	26,9	0,50
0,90	55,3	2,0	5,8	5,0	10,0	1,15	36,7	1,20	22,5	32,1	0,75
1,10	70,2	2,5	7,2	7,0	14,0	1,40	42,4	1,05	26,3	36,9	1,00
1,15	76,9	3,5	9,9	10,0	19,0	1,60	45,3	1,50	30,1	44,2	1,25
1,20	78,6	5,0	14,6	13,0	25,0	1,80	49,6	1,75	33,6	51,6	1,50
1,30	88,3	7,0	19,4	15,0	29,0	2,00	53,5	2,00	37,2	61,8	1,75
1,40	107,6	10,0	28,0	18,1	37,0	2,20	56,7	2,30	40,8	67,5	2,00
1,50	146,2	13,0	37,0	19,0	39,0	2,40	60,6	2,60	44,8	74,5	2,25
1,55	300,0	15,0	43,0	20,0	42,0	2,90	71,4	2,90	48,6	81,3	2,75
		17,0	52,0	22,0	49,0	3,10	75,7	3,25	53,6	103,5	3,25
		19,0	61,0	25,0	54,0	3,30	81,1	3,50	57,2	134,7	3,75
		20,0	68,0	27,0	61,0	3,50	86,6	3,80	63,0	144,0	4,00
		23,0	96,0	30,0	70,0	3,80	97,4	4,25	68,5	156,0	4,30
		24,0	110,0	33,0	82,0	4,00	107,4	4,50	73,0	300,0	5,00
		25,0	122,0	35,0	95,0	4,15	121,7	4,80	78,5	300,0	5,50
		27,0	270,0	37,0	105,0	4,30	133,7	5,00	83,2		6,00
		29,0	610,0	40,0	127,0	4,35	146,6	5,50	98,0		6,50
				42,0	192,0	4,40	168,0	5,75	112,4		7,50
						4,50	227,0	6,00	133,5		8,00
						4,55	395,0	6,25	268,0		8,25
								6,50	476,0		

Примечание. В таблице приведены значения η , исправленные на чисто случайные небольшие отклонения η от нуля при $i = 0$ (см. первую строку таблицы).

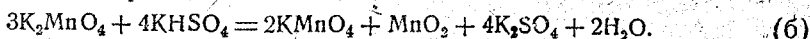
и взвесь MnO_2 . Последние два продукта образуются, вероятно, в результате частичного гидролиза манганата:



KMnO_4 может присутствовать, кроме того, вследствие неполноты реакции с KOH при сплавлении. Во всяком случае раствор обычно имел достаточную концентрацию KMnO_4 и только в некоторых случаях необходимо было вводить его дополнительно. Для отделения от MnO_2 раствор пропусклся через фильтр-тигель Шотта (№ 3 или 4), разводился 0,1 н. KOH до 300 мл и снова фильтровался. После этого он поступал в электролизер и одновременно отбиралась проба на анализ.

2. Анализ растворов. Из ряда описанных в литературе методов [7] мы остановились на методике, предложенной Л. Соколовой.

К 5—10 мл анализируемого раствора добавлялся кристаллический KHSO_4 , вступающий с манганатом в реакцию:

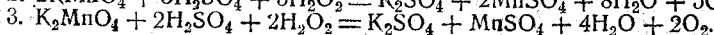
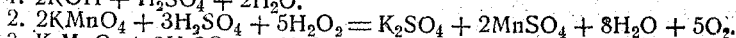
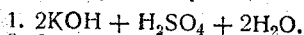


Образовавшаяся MnO_2 отфильтровывалась (фильтр-тигель Шотта № 3 или 4) с помощью водоструйного насоса, промывалась сначала холодной дистиллированной водой до получения бесцветного фильтрата, затем горячей водой и обрабатывалась прямо на фильтре горячим (подкисленным H_2SO_4) титрованным раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Избыток этого реактива обратно оттитровывался 0,1 н. KMnO_4 при нагревании раствора до 60—70°. По полученным данным подсчитывалось содержание K_2MnO_4 .

Согласно реакции (6) из $3\text{K}_2\text{MnO}_4$ (12 окислительных эквивалентов), образуется 1 MnO_2 (2 окислительных эквивалента); поэтому, умножая число миллилитров 1 н. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (пошедшее на реакцию с осадком MnO_2) на 6 и на миллиэквивалент манганата, находим количество грамм K_2MnO_4 .

В фильтрате (после отделения MnO_2), соединенном с промывными водами, определялось общее содержание перманганата (т. е. KMnO_4 , имевшийся в исходном растворе, и KMnO_4 , образовавшийся при взаимодействии с KHSO_4) обратным титрованием 0,1 н. KMnO_4 избытка, введенного в фильтрат оксалата. Для расчета концентрации KMnO_4 в исходном электролите вычитают из общего количества KMnO_4 , найденного в фильтрате, KMnO_4 , полученный из манганата при реакции его с KHSO_4 . Последний находят, умножая число миллилитров 1 н. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, вошедшее в реакцию с MnO_2 на миллиэквивалент KMnO_4 и на 5 (так как каждый окислительный эквивалент MnO_2 соответствует по реакции (6) пяти окислительным эквивалентам перманганата).

Для определения содержания KOH * к 5—10 мл анализируемого раствора прибавлялся избыток титрованной H_2SO_4 (всего А эквивалентов). Затем раствор обесцвечивался осторожным введением, по каплям, H_2O_2 (без избытка). При этом происходят следующие реакции:



(В экв. H_2SO_4

(С экв. H_2SO_4

(D экв.) H_2SO_4

В полученном бесцветном растворе избыток H_2SO_4 (Е экв.) обратно титровался 0,1 н. KOH с метилоранжем. Зная по предыдущему содержание KMnO_4 и K_2MnO_4 в растворе, нетрудно подсчитать С и D. Таким образом, искомое значение

$$B = A - (C + D + E).$$

3. Условия проведения опытов. Измерение поляризации производилось прямым компенсационным методом с помощью потенциометра Рапса. В качестве нуль-инструмента применялся зеркальный гальванометр (экспериментальных мастерских Ленинградского университета), демпфированный на критическое сопротивление.

Электролизом, как и в предшествующей работе [8], служил стеклянный сосуд Н-образной формы, емкостью около 250 мл, наполненный щелочным раствором $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ различных концентраций. Анализ анолита показал, что состав его за время опыта изменяется незначительно (тысячные доли моля K_2MnO_4); это изменение является результатом главным образом чисто химических процессов (гидролиз), так как пропущенные количества электричества были относительно очень малы.

Напротив, в катодите наблюдалось энергичное разрушение манганата во время электролиза, не позволявшее сколько-нибудь точно измерить катодный потенциал.

* По определению одного из авторов В. Зыкова.

В одно из вертикальных колен аппарата (емкостью ~ 200 мл) помещался исследуемый электрод с рабочей поверхностью 2 см^2 , который подвергался анодной поляризации. В качестве материала анода употреблялись Pt, Ni и Cu. Никель и медь электрически наносились на платиновую пластинку и имели приблизительно равную ей макроповерхность. Электродом сравнения была платиновая проволочка, погруженная в испытуемый раствор; она помещалась в стеклянной трубке, нижний конец которой был изогнут под прямым углом и оттянут в узкий капилляр (гебер), плотно прижатый к поверхности анода.

Во втором вертикальном отделении электролиза (емкостью 30 мл) устанавливался катод в виде короткой платиновой проволочки, так как было замечено, что при высоких катодных плотностях тока раз-

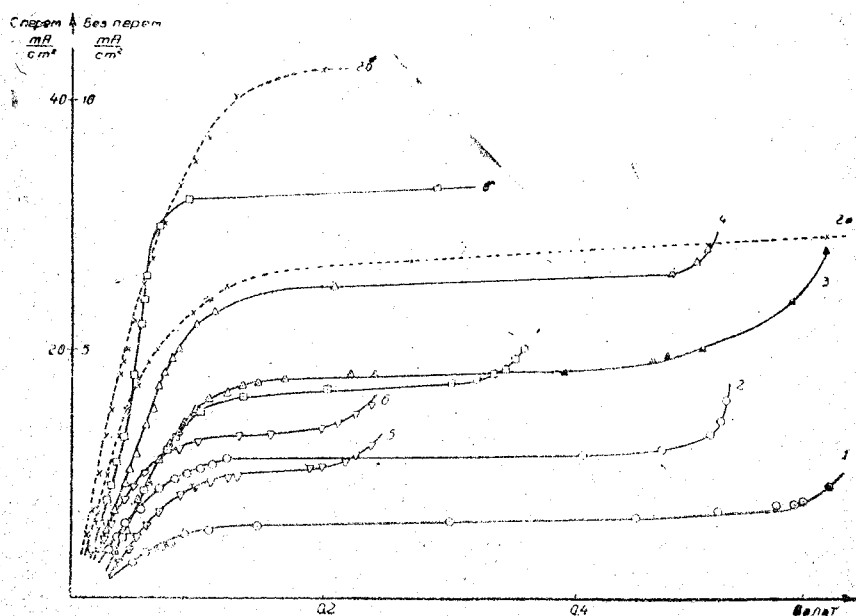


Рис. 1. Поляризационные кривые: сплошные—для опытов без перемешивания, пунктирные—с перемешиванием. Нумерация кривых соответствует нумерации опытов в табл. 1

рушение мanganата протекает медленнее. В горизонтальном участке аппарата была впаина стеклянная пористая диафрагма, препятствовавшая смещению католита с анолитом. Создаваемое ею значительное омическое сопротивление позволяло считать электрическое поле относительно однородным и обе стороны анода—рабочей поверхностью.

В опытах с перемешиванием был использован синхронный электромотор мощностью 50 W, дающий 1400 об./мин. Передача к стеклянной винтообразной мешалке осуществлялась ступенчатым шкивом. Измерения проводились со скоростями мешалки 780 и 2500 об./мин.

В электролизере не было корковых или резиновых пробок и соединений. Все опыты проделаны при комнатной температуре без термостата. Специальными измерениями было выяснено, что потенциал анода устанавливается с точностью до 0,5 mV в течение 2—3 мин. после включения поляризующего тока и остается далее продолжительное время неизменным.

4. Результаты измерений и их обсуждение.

а) Влияние материала электрода. Некоторые из полученных нами данных сведены в табл. 1 и представлены в виде поляризационных кривых на рис. 1.

Так как приготовление раствора заданного состава было затруднительно (неполнота реакции при сплавлении, гидролиз K_2MnO_4 и т. п.), то проверить непосредственно, совпадают ли поляризационные кривые для различных электродных материалов, не представлялось возможным. Однако сопоставление значений предельных плотностей тока $i_{п. а.}$ и концентраций K_2MnO_4 для различных анодов (Pt, Ni, Cu) показывает (рис. 2), что $i_{п. а.}$ прямо пропорционально $[MnO_4^{''}]$:

$$i_{п. а.} = K[MnO_4^{''}], \quad (1)$$

причем K не зависит от материала электрода. Это обстоятельство указывает на то, что $i_{п. а.}$ обусловлено здесь концентрационной поляризацией.

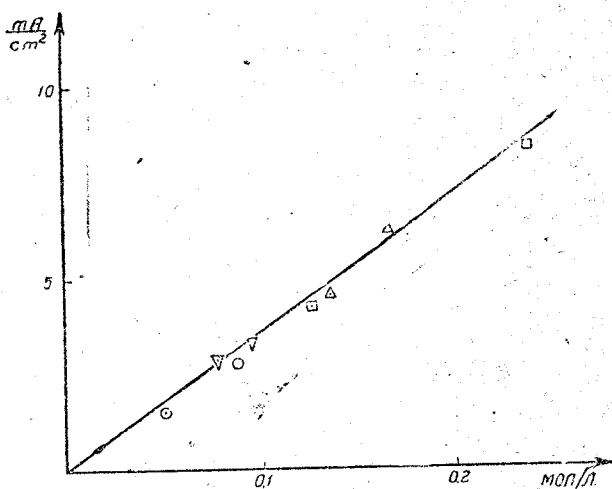


Рис. 2. Зависимость предельной анодной плотности тока $i_{п. а.}$ от концентрации K_2MnO_4 .

б) Уравнение концентрационной поляризации. Не располагая экспериментальными величинами катодных предельных плотностей тока*, мы проверяли приложимость уравнения концентрационной поляризации:

$$\eta = E - E_p = 0,0581 \lg \left(1 - \frac{K_1}{[MnO_4^{''}]} i \right) + 0,0581 \lg \left(1 + \frac{K_2}{[MnO_4^{''}]} i \right) \quad (2)$$

к полученным данным следующим образом.

В тех опытах, где исходная концентрация перманганата мала по сравнению с $[MnO_4^{''}]$, например, в опытах № 1 и 3, можно без большой погрешности пренебречь единицей во втором логарифме уравнения (2), т. е. положить

$$\eta = \alpha + 0,058 \left[\lg i - \lg \left(1 - \frac{i}{i_{п. а.}} \right) \right] \quad (3)$$

$$\alpha = 0,058 \lg \frac{K_2}{[MnO_4^{''}]}.$$

* Энергичное разрушение $MnO_4^{''}$, как указывалось выше, не позволяет получить катодную ветвь поляризационной кривой.

Во всех остальных случаях, где концентрация перманганата сравнима с $[\text{MnO}_4']$, катодную предельную плотность тока можно оценить из пропорции:

$$\frac{i_{\text{п.к.}}}{i_{\text{п.а.}}} = \frac{(\text{MnO}_4')}{(\text{MnO}_4'')} = n,$$

предполагающей близость (равенство) коэффициентов диффузии ионов MnO_4' и MnO_4'' (допущение, не слишком далекое от действительности). Тогда

$$\eta = 0,058 \left[\lg \left(1 + \frac{i}{ni_{\text{п.а.}}} \right) - \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{п.а.}}} \right) \right]. \quad (4)$$

На рис. 3 данные опытов № 1 и 3, нанесенные в координатах

$$\left[\lg i - \lg \left(i - \frac{i}{i_{\text{п.а.}}} \right) \right] \eta,$$

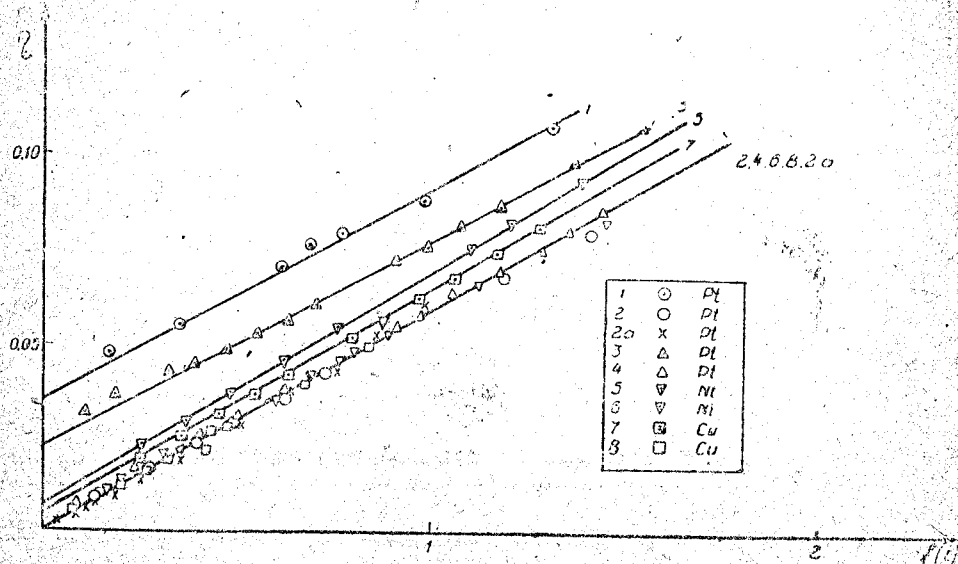


Рис. 3. Анализ экспериментальных данных для опытов № 1 и 3: $f(i) = \lg i - \lg \left(i - \frac{i}{i_{\text{п.а.}}} \right)$; в остальных опытах: $f(i) = \lg \left(1 + \frac{i}{ni_{\text{п.а.}}} \right) - \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{п.а.}}} \right)$. а данные опытов № 2, 4, 6, 7 и 8—в координатах

$$\left[\lg \left(1 + \frac{i}{ni_{\text{п.а.}}} \right) - \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{п.а.}}} \right) \right] \eta,$$

удовлетворительно укладываются на прямых линиях, требуемых уравнениями (3) и (4), с угловыми коэффициентами $\text{tg} \alpha$, близкими к 0,058 (табл. 1).

То обстоятельство, что точки ряда опытов, проведенных с анодами из Pt Ni и Cu, в полном соответствии с уравнением (4) лежат на одной прямой, служит также доказательством независимости поляризации от материала электрода. Прямые для опытов № 1 и 3, ввиду различия концентраций $[\text{MnO}_4']$, естественно, отличаются коэффициентом α [уравнение (3)] и поэтому не проходят через начало координат.

с) Величина предельной плотности тока. Таким образом, зависимость η от i для процесса:



удовлетворительно охватывается уравнением концентрационной поляризации, а предельные плотности тока, пропорциональные $[MnO_4']$, не зависят от материала электрода. Необходимо проверить теперь, насколько абсолютная величина $i_{п.а.}$ [или коэффициент пропорциональности K в уравнении (1)] количественно определяется скоростью диффузии ионов.

Для наших достаточно концентрированных относительно КОН растворов переносом ионов MnO_4'' и MnO_4' можно пренебречь. Тогда в случае чисто концентрационной поляризации

$$i_{п.а.} = \frac{[MnO_4''] \Delta F}{\delta} \quad (5)$$

Для проверки уравнения (5) следует либо задаться толщиной диффузионного слоя δ , которая, согласно литературным данным [9], должна быть близкой к 0,05 см при слабом перемешивании или при полном его отсутствии, и вычислить предельную плотность тока $i_{п.а.}$, либо по эмпирической величине $i_{п.а.}$ определить δ . Результат подсчета по обоим вариантам представлен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ опытов	$i_{п.а.}$ опытное мА	$i_{п.а.}$ вычислен- ное мА	δ вычислен- ное см
1	2	3	4
1	4,5	3,6	1,040
2	1,5	1,3	0,044
3	4,2	3,3	0,040
4	2,75	2,3	0,042
5	6,25	4,5	0,036
6	3,25	2,5	0,039
7	2,55	2,0	0,039
8	8,25	6,4	0,039

При этих вычислениях величина коэффициента диффузии Δ для K_2MnO_4 была подсчитана по формуле:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u_+ \cdot u_-}{u_+ \cdot u_-} \cdot \frac{n_+ + n_-}{n_+ \cdot n_-},$$

где $u = u_{MnO_4''}$ (отсутствующее в справочниках) принималось нами в полтора раза большим, чем $u_{MnO_4''*}$, т. е.

$$u_{MnO_4''} = 1,5 u_{MnO_4''*} = 1,5 \cdot 53 \quad [10].$$

Найденное таким образом Δ составило 1,19 см²/сутки (при подстановке $u_{MnO_4'} = u_{MnO_4''}$, $\Delta = 0,97$ см²/сутки, а при $u_{MnO_4''} = 2u_{MnO_4'}$, $\Delta = 1,33$ см²/сутки).

Данные табл. 2 позволяют считать, что значение $i_{п.а.}$ полностью определяется скоростью диффузии ионов.

д) Влияние перемешивания анолита. Известная неустойчивость электродного потенциала для заданной плотности тока, характерная для концентрационной поляризации и обусловленная большой чувствительностью нашей измерительной схемы, была смягчена введением (последовательно с нульинструментом) сопротивления в $5 \cdot 10^4$ ом.

* Значение $u_{MnO_4''}$ должно лежать [11] в пределах $u_{MnO_4'} < u_{MnO_4''} < 2u_{MnO_4'}$. так как, с одной стороны, подвижность иона пропорциональна его заряду, однако, с другой стороны, "радиус" иона, его гидратная оболочка, также растет с зарядом, что ведет к уменьшению подвижности.

Это позволило получить постоянство потенциала с точностью до 1 мВ.

Опыт № 2а, с числом оборотов мешалки, равным 780 об./мин., был проведен тотчас же после опыта № 2 с электролитом того же состава. Предельная плотность тока возросла при этом приблизительно в 10 раз. Увеличение числа оборотов мешалки до 2500 об./мин. (опыт № 2в) еще сильнее понизило поляризацию и увеличило $i_{\text{п.а.}}$, несмотря на меньшую концентрацию K_2MnO_4 в этом опыте.

Результаты опытов с перемешиванием находятся в согласии с эмпирической формулой, связывающей толщину диффузного слоя δ с числом оборотов мешалки R :

$$\delta = KR^{-\frac{2}{3}}. \quad (6)$$

Действительно, рассчитанные по уравнению (5) величины $\delta_{780} = 0,00431$ см и $\delta_{200} = 0,00196$ см после подстановки в (6) дают соответственно $K_{780} = 0,365$ и $K_{2500} = 0,362$, т. е. вполне удовлетворительную константу.

По физическому смыслу величина K равна толщине диффузного слоя δ_0 при $R = 1$. В опытах Нернста и Мерриама [12], где перемешивание осуществлялось вращением самого электрода (провода), например, при $R = 400$ об./мин.

$$\delta = 5,0 \cdot 400^{-\frac{2}{3}} \cong 0,001 \text{ см.}$$

Однако Глесстон и Хиклинг [9] отмечают, что если электролит перемешивается простой мешалкой, то при 400 об./мин. δ снижалось только до 0,01 см; подобный же результат был получен Вильсоном и Джутцем [13]. Поэтому при расчете по эмпирическому уравнению (6) для получения правильных величин δ , в случае перемешивания электролита простой мешалкой, следует принять $K = 10 \cdot \delta_0$.

Полученный нами коэффициент K , в полном соответствии с изложенным, превосходит δ_0 ($= 0,04$) в 10 раз.

Таким образом, анализ полученного нами экспериментального материала показывает, что поляризация при анодном окислении манганата в перманганат имеет чисто концентрационный характер.

Выводы

1. Проведены измерения анодной поляризации для процесса окисления манганата в перманганат на платиновом, никелевом и медном электродах в щелочных растворах, содержащих различные концентрации K_2MnO_4 и KMnO_4 .

2. Достигнуто резкое уменьшение поляризации и увеличение предельной плотности тока при перемешивании анолита.

Подстановка рассчитанных по предельным плотностям тока и коэффициентам диффузии толщин диффузного слоя δ в эмпирическое уравнение $\delta = KR^{-\frac{2}{3}}$ дают вполне удовлетворительную константу.

3. Установлено, что поляризация и предельные плотности тока не зависят от материала электрода.

4. Количественный анализ экспериментальных данных показал приложимость к ним уравнения концентрационной поляризации, прямую пропорциональность предельных плотностей тока концентрациям K_2MnO_4 и достаточно правдоподобную величину толщины диффузионного слоя, вычисленную из опытных данных.

5. На основании изложенного можно сделать вывод, что процесс анодного окисления манганата в перманганат сопровождается только концентрационной поляризацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Лукьянов и Н. Г. Бахчисарайцын. ЖПХ, 12, 324 (1939).—2. Сов. пат. № 16198 (И. В. Хлудов); № 35830 (1929, П. А. Кобылин); № 20078 (1931, М. И. Белоцерковский).—3. Askenasy u. Klonowsky. Z. Elektroch., 16, 170 (1910); E. Schüt. Z. ang. Ch., 24, 1628 (1911); G. Rapin. Chim. et Ind., 33, 803 (1935); Н. Туманов, сов. пат. № 51390 (1936); R. Desmet. Ind. chim. Belg. (2), 8, 169 (1937).—4. Brand a. Ramsbottom. J. pr. Ch., 82, 336 (1910).—5. П. М. Лукьянов и Н. Г. Бахчисарайцын. ЖХП, 12, 333 (1939).—6. M. Le Blanc. Abh. d. Deutsch. Wiss. Ges., № 3 (1910).—7. А. И. Мальков, И. У. Мишустин и И. А. Казарновский. ЖХП, 7, 601 (1930); И. Е. Орлов. Хим. фарм. пром., 316 (1932); Z. analyt. Ch., 90, 35; 91, 186 (1932); Л. Н. Соколова. ЗЛ, 3, 805 (1934).—8. О. Есин, С. Дерендяев, Н. Ладыгин. ЖПХ, 13, 971 (1940).—9. S. Glasstone a. A. Hicking. Electrolytic oxidation and reduction, 80—84 (1935); А. Самарцев. 168, 45 (1934).—10. L-B. I., III Ergbd. 2059 (1936).—11. Эйкен. Курс хим. физики, ч. II, 94 (1933).—12. Nernst u. Merriam. Z. phys. Ch., 53, 235 (1905).—13. Wilson a. Jontz. Ind. Eng. Chem., 15, 603 (1923).

Поступило в редакцию
24 февраля 1941 г.

LA POLARISATION DE L'ANODE AU COURS DE L'OBTENTION DU PERMANGANATE PAR ÉLECTROLYSE

O. Jesin, N. Ladygin et V. Zykov

1. On a exécuté des mesures de la polarisation anodique au cours de l'oxydation du manganate en permanganate sur des électrodes en platine, en nickel et en cuivre, dans des solutions alcalines de K_2MnO_4 et $KMnO_4$ de concentrations diverses.
2. On est arrivé à diminuer fortement la polarisation et à augmenter la densité limite du courant par remuement de l'anolyte.
3. On a constaté que la polarisation et les densités limites du courant sont indépendantes de la matière dont est faite l'électrode.
4. L'analyse quantitative des données expérimentales a établi l'applicabilité à ces données de l'équation de la polarisation de concentration, la proportionnalité directe des densités limites du courant et des concentrations de K_2MnO_4 et une grandeur suffisamment vraisemblable de l'épaisseur de la couche de diffusion calculée d'après les données de l'expérience.
5. On peut conclure de ce qui précède que l'oxydation anodique du manganate en permanganate ne s'accompagne que d'une polarisation de concentration.