

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СВИНЦА ПО СПОСОБУ ДВОЙНЫХ ПРОТОЧНЫХ ДИАФРАГМ

З. А. Иофа

Лаборатория физ. химии I МГУ

Свинцовые соединения (глет, крон, свинцовые белила, сурик и пр.) до настоящего времени производятся (в том числе и в СССР) старыми и мало рационализированными методами, не позволяющими в должной мере уберечь обслуживающий персонал от свинцового отравления.

Поэтому неудивительно, что в научной и патентной литературе можно видеть попытки готовить эти свинцовые соединения в водной среде, в частности электролитическим путем.¹ Однако известно, что все работы, произведенные в этом направлении (Люков², Леблан³, Изенбург⁴ и пр.⁵), до сего времени не могли дать промышленного метода электролитического получения свинцовых соединений.

Причина неудачи этих работ заключается в том, что электролиз металлического свинца пытались производить в ваннах с одной непроницаемой для раствора диафрагмой и затем готовый свинцовый продукт — белила, крон и пр. пытались получать в самом электролизере путем введения в него веществ (сода, углекислого газа, хромпика), дающих в электролитической ванне нерастворимое свинцовое соединение.

Свинцовые соединения, получаемые в самой ванне, нарушали нормальное течение электролиза вследствие загрязнения анода, возникновения на нем переходного перенапряжения, образования перекиси свинца и выделения кислорода. Жесткие диафрагмы с течением времени прорастали свинцом и превращались в двухполюсные электроды. Наконец, стремление иметь конечные продукты именно в самом электролизере не давало, кроме того, возможности получать такое качество продукта, которое сколько-нибудь отвечало требованиям промышленности, так как в электролитической ванне совершенно невозможно соблюсти все условия равновесия в смысле абсолютной и относительной концентрации реагирующих веществ, условий температуры и времени для получения надлежащего продукта.

Исходя из этого соображения и имевшихся в истории этого вопроса неудач, в основу работ, производившихся в лаборатории физ. химии I МГУ, по идее проф. Шпигельского⁶, легли два следующих положения: электролитические растворения свинца совершенно отделить от чисто химического процесса — перевода продуктов электролиза в глет, сурик и свинцовые краски; самое же электролитическое растворение свинца производить в ванне с матерчатými диафрагмами и циркулирующим электролитом, дающим с ионом свинца растворимое соединение.

Циркуляция электролита имеет целью, помимо осуществления непрерывности электролиза, также полное разделение анодной камеры от катодной.

1. Схема и принцип электролиза

В процессе изучения и разработки электролитического растворения свинца были испытаны следующие принципы разделения анодной камеры от катодной: 1) электролиз с концентрическим движением раствора и тремя диафрагмами, 2) с двумя диафрагмами и перпендикулярным движением раствора по отношению к движению ионов и 3) с двумя диафрагмами и встречным движением раствора по отношению к движению ионов.

Из рис. 1 видно, что по первому принципу электролит поступает снизу в две междиафрагменные камеры (d, d), захватывает с собой ионы, переходящие с током, и переливается вместе с увлекаемыми ионами OH' в катодную, а с ионами металла — в анодную камеру. Если одновременно с питанием ванны выпускать с соответствующей скоростью католит (K') из катодного и анолит (A') из анодного пространства, то можно достичь определенной концентрации вытекающих электролитов и разделения анодной камеры от катодной.

Второй принцип электролиза с двумя диафрагмами осуществлялся введением электролита в анодную и катодную камеры и вытеканием растворов

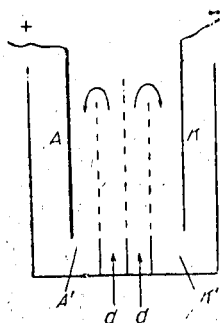


Рис. 1.

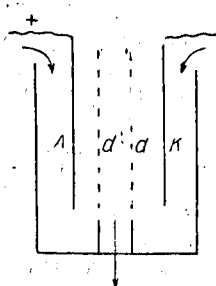


Рис. 2.

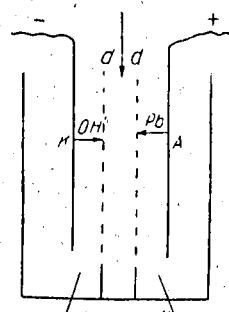


Рис. 3.

из междиафрагменного пространства. Раствор вытекает с осадком гидроокиси металла, при образовании которой связываются металлические и гидроксильные ионы.

По этому принципу задача разделения анодного процесса от катодного значительно облегчается при условии полной регенерации электролитов в междиафрагменной камере.

По третьему принципу анод от катода в ячейке разделяется также двумя матерчатыми диафрагмами. Однако питание ванны и вытекание электролитов производится иначе.

Электролит поступает в междиафрагменное пространство ($d-d$) и протекает через обе диафрагмы навстречу ионам, движущимся под действием тока.

Электролит из междиафрагменного пространства должен протекать в анодную камеру через диафрагму навстречу движущимся ионам металла с такой скоростью, чтобы последние не могли проникнуть в междиафрагменное пространство. Это можно осуществить, если линейная скорость движения электролита через диафрагму будет превышать скорость движения ионов металла около анодной диафрагмы. Для того чтобы осуществить движение раствора через диафрагмы, получающиеся при электролизе, анолит и католит непрерывно выпускается из анодной (A') и из катодной (K') камеры. Аналогичным образом, т. е. выпуском из катодной камеры ячейки рассчитанного количества католитного раствора, может быть достигнуто движение свежего электролита из междиафрагменного пространства навстречу движущимся ионам гидро-

кисла. Этот принцип циркуляции электролита в случае электролиза свинца дает возможность при непрерывной работе более удачно, чем первый, разделить катодный процесс от анодного.

Кроме того, преимущество этого принципа по сравнению со вторым в том, что в ванне не образуется осадков, загрязняющих диафрагму и затрудняющих регулирование стоков из ванны. Поэтому мы остановились на третьем принципе ведения электролиза, как более пригодном в заводских условиях.

В процессе испытания многих различно сконструированных ванн была нами выработана, совместно с инж. Д. И. Лисовским, ванна типа „филтър-пресса“, представляющая благодаря своей конструктивной простоте значительные преимущества перед другими возможными типами. Ванна филтър-прессового типа состоит из отдельных звеньев — деревянных рам, легко и быстро собирается и разбирается, что очень ценно при освобождении ячеек от шлама, чистке и ремонте диафрагмы. Ванна может состоять из одной, двух, трех и более параллельно включенных ячеек.

Опыты производились в ординарной, двойной и тройной ваннах.

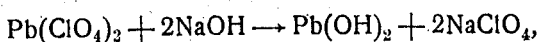
В качестве диафрагмы служили матерчатые ткани, обладающие малым сопротивлением току и достаточно большой пропускной способностью для раствора.

Катодные диафрагмы из льняного холста или технической фильтровочной ткани достаточно устойчивы. Так, например, после 4-месячного употребления их прочность почти не изменилась. Долговечных же анодных льняных или бумажных диафрагм значительно меньше.

Большинство лабораторных опытов было проведено с электролитом из перхлората натрия; полужаводские же испытания велись на электролите из хлората натрия.

Во время электролиза свинцовый анод переходит в раствор (анолит), давая хлорнокислую соль свинца. В это время на катоде разряжаются ионы водорода, давая газообразный водород и едкий натр в растворе (католит). Электрический ток внутри ячейки переносится всеми ионами, находящимися в растворе. Под действием тока в ячейке из анодной камеры движутся к катоду вместе с ионами натрия также и ионы свинца. Из катодной камеры к аноду в это время движутся ионы ClO_4^- и также ионы OH^- , получающиеся у катода. Непрерывное движение чистого электролита из междиафрагменного пространства в анодную и катодную камеры, навстречу движущимся ионам, предотвращает проникновение ионов гидроксила и ионов свинца в междиафрагменное пространство.

Анолитные и католитные растворы, вытекающие из ванны совершенно прозрачными, сливаются вне ванны друг с другом. При этом, вследствие обменного разложения по уравнению



свинцовые ионы из анолита соединяются с гидроксильными ионами католита, образуя нерастворимую гидроокись свинца.

После освобождения раствора от выпавшего гидрата окиси свинца электролит регенерируется, что дает возможность употреблять его вновь для питания ванн.

Гидрат же окиси свинца может употребляться для приготовления белил, кронов и пр. или он может быть переведен в кристаллический глет и сурик.*

* Получение кронов, свинцовых белил и сурика из „электролитического“ глета было подробно исследовано автором и С. М. Кобриным в лаборатории физ. химии И МГУ по заданию треста „Лакокраска“.

Ниже описываются условия процесса электролитического растворения свинца и приводится примерный опытный материал, взятый из большого числа проведенных опытов лабораторного и полужаводского масштаба.

2. Расчет циркуляции электролита в ячейке

Линейная скорость движения электролита навстречу движущимся ионам легко может быть рассчитана, если известна площадь диафрагмы и объем вытекающего раствора из анодной (или катодной) камеры. Для расчета приходится принять, что нас интересует абсолютная скорость движения иона лишь в слое, непосредственно прилегающем к анодной (или катодной) диафрагме. В этом случае мы имеем дело собственно не с анолитом (или соответственно католитом), а с чистым электролитом, все время протекающим из междиафрагменной камеры в анолит (или католит). Скорость движения ионов, например, свинца, попадающих в этот прилегающий со стороны анода слой, будет приближаться к скорости их в бесконечно разбавленном растворе (если не считать электростатическое взаимодействие и проч.) и будет при заданной плотности тока всецело зависеть от физико-химических свойств протекающего электролита.

В более внутренних слоях анолита, вследствие изменения электропроводности и прочих условий, вычисление скорости движения свинцового иона усложняется, но во всяком случае абсолютная скорость их движения в слоях, более близких к аноду, будет не больше, а меньше.

Принимая, что скорость движения иона зависит лишь от электрического поля,двигающего ион, и трения, испытываемого ионом в жидкости, а также принимая силу электрического поля в этом слое всюду одинаковой, мы можем вычислить скорость движения свинцового иона, например, в растворах хлората натрия следующим образом.

Удельное сопротивление 1 н. (10,65%) раствора NaClO_3 при 18° равно 16,1 Ω . При плотности тока 0,02 А/см² имеем падение вольтажа на 1 см слоя раствора

$$E = IR = 0,02 \cdot 16,1 = 0,322 \text{ В.}$$

Абсолютная скорость движения свинцового иона будет:

$$0,00061 \cdot 0,322 \cdot 3600 = 0,72 \text{ см/час,}$$

где 0,00061 — абсолютная скорость движения иона $\frac{1}{2} \text{ Pb}^{++}$ в см/сек. на 1 В/см при 18° по Кольраушу.

Отсюда необходимый объем электролита, протекающего через 1 см² диафрагмы со скоростью, равной 0,72 см/час, равен $0,72 \text{ мл на Ah} : \frac{0,72}{0,02} = 36 \text{ мл.}$

В табл. 1 помещены вычисленные данные: минимальные скорости истечения анолита и его максимальная получающаяся концентрация для различных концентраций питающего электролита и различной плотности тока при 18° .

Цифры двух последних столбцов таблицы показывают, что скорость вытекания анолита из ячейки и зависящая от этого его получающаяся концентрация теоретически не зависят от плотности тока, а зависят лишь от электропроводности электролита.

Важно отметить, что более высокая концентрация электролита помимо указанного уменьшения силового поля,двигающего ионы, благоприятно сказывается (при неизменных прочих условиях) также вследствие того, что в переносе тока в большей мере будут участвовать ионы электролита.

Увеличение температуры при постоянной плотности тока, как показывает простой расчет, не приводит к увеличению фактической скорости движения ионов, вследствие одинакового изменения как градиента потенциала, так и трения, испытываемого движущимся ионом.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация электролита		Удельн. сопротивл. Ω	Падение вольтажа на 1 см слоя раствора	Скорость движения ионов свинца в 1 час	Вытекание анолита на 1 Ач прошедшего тока в мл	Концентрация получающегося анолита в экв. свинца на 1 л
молярн.	%					
Плотность тока = 0,02 А/см ²						
2	21,3	8,8	0,176	0,386	19,3	1,93
1	10,65	16,1	0,322	0,72	36,0	1,03
0,5	5,33	28,8	0,576	1,26	63	0,59
Плотность тока = 0,01 А/см ²						
2	21,3	8,8	0,088	0,193	19,3	1,93
1	10,65	16,1	0,161	0,36	36,0	1,03
0,5	5,33	28,8	0,288	0,63	63	0,59

Чтобы вполне предотвратить проникновение ионов свинца из анодной камеры в междиафрагменное пространство, противоток чистого электролита через диафрагму необходимо установить со скоростью, несколько превышающей скорость движения ионов свинца.

При этом, вследствие выпуска из ванны большого объема раствора, концентрацию анолита можно получить меньше той, которая отмечена в последней графе табл. 1, примерно на 30%.

Все вышеизложенное рассуждение аналогичным образом можно перенести на катодный процесс. А так как скорость движения гидроксильного иона превышает скорость свинцового иона в 2,95 раза, то, следовательно, количество вытекающего католита должно быть во столько же раз больше, а концентрация получаемого католита будет, соответственно, во столько же раз меньше.

3. Катодный процесс

Растворение свинца в ваннах с проточными диафрагмами для катодного процесса ставит первостепенную задачу: не допустить проникновение ионов свинца в катодное пространство и этим избежать высаживания металла на катодах и связанных с ним осложнений.

Пользуясь для питания ячейки электролитом, совершенно не содержащим ионов свинца, можно установить процесс электролиза так, что последние совсем не будут проникать в катодное пространство. Опыт, проведенный с чистым свежеприготовленным электролитом в течение 40 час. электролиза, показал, что свинцовые ионы в католите не появляются. За все это время на катодах отложилось такое малое количество катодного шлама, что он лишь с трудом обнаруживается в виде тонкого налета. Однако при длительном непрерывном электролизе приходится пользоваться все время одним и тем же объемом электролита, т. е. приходится его освобождать от продуктов электролиза (регенерировать) и снова обращать в электролитический процесс.

Простым сливанием анолита с католитом легко удастся весь растворенный свинец высадить в виде гидрата, который, при наличии в электролите щелочи от 0,001 до 0,005 экв., так мало растворяется, что чувствительные реактивы $(\text{COOH})_2$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с фильтрованным регенератором не дают никакой муты.

Однако, если вспомнить, что как $\text{Pb}(\text{OH})_2$, так и свинцовые соединения, получаемые с этими реактивами, незначительно, но все же растворимы, то можно заключить, что в ideally регенерированном электролите находится незначительное, аналитически не определяемое количество ионов свинца. Эти ионы свинца при длительном электролизе могут отложиться на катоде в заметном количестве.

Ниже приведенные данные, однако, относятся к опытам, проведенным в условиях, заведомо менее благоприятных, так как электролит после регенерации не фильтровался; он в течение 4—8 час. лишь только отстаивался от выпавшего гидрата. Такой декантированный электролит всегда содержит небольшую примесь взвешенного, с трудом обнаруживаемого глазом, легкого, полупрозрачного осадка гидроксида, легко и нацело удаляемого простым фильтрованием.

Табл. 2 показывает количество образующегося катодного шлама в длительном контрольном непрерывном опыте (12 суток) электролиза, проведенного в малой лабораторной ванне.

ТАБЛИЦА 2

Плотность тока $0,02 \text{ А/см}^2$; площадь электрода $8 \times 20 = 160 \text{ см}^2$; электролит декантированный (нефильтров.)

За- число часов	Ан	Объем вытек. анолита $\text{см}^3/\text{Ан}$	Вычислен. концентра- ция анолита	Найден. средняя концентр. анолита	Колич. катодн. шлама в г	В % к весу растворен- ного свинца
55,5	351,4	117	0,33	0,33	4,0	0,32
50,5	320,15	85	0,45	0,43	2,0	0,18
47	300,85	78	0,5	0,57	(16,0)	(1,5)
59,25	379,2	58	0,67	0,67	4,0	0,26
52	332,8	46	0,84	0,90	4,5	0,35
25,75	164,8	32	1,21	1,0	2,0	0,3
290	1849,2	—	—	—	20,5	0,28

При сопоставлении цифр двух последних столбцов с предыдущими видно, что количество образующегося шлама не находится в прямой зависимости от скорости вытекания анолита, а также католита в этих пределах, которые далеко еще не достигают предельных теоретических вычисленных наименьших скоростей.

В данном случае колебание количества оседающего на катоде шлама всецело обусловлено, с одной стороны, чистотой питающего электролита (в смысле содержания взвешенной гидроксида свинца), а с другой — нарушением нормальной циркуляции электролита в ванне. Особенно показательно, что количество шлама $16 \text{ г} = 1,5\%$ (3-я строка) было вызвано временным прекращением вытекания анолита из ячейки.

Последующие часы электролиза, проводимые даже с меньшей скоростью вытекания анолита и соответственно при большей концентрации его, но уже с более тщательным контролем скорости вытекания анолита из ячейки, дали значительно меньше катодного шлама, а именно $0,28 - 0,35\%$.

В опытах на большой заводского типа и размера ванне катодного шлама было больше, что объясняется, видимо, тем, что в этих опытах употреблялся для питания ванн электролит, плохо отстоявшийся от гидроксида свинца.

Слой катодного шлама толщиной примерно до 5 мм хорошо держится на катоде и весьма легко снимается щеткой или лопаткой. Губчатое состояние шлама делает его весьма реакционно-способным; он легко растворяется в анолитном растворе или различными путями может быть окислен до окиси. Прессованием его легко превратить в массивный металл.

Наилучшим материалом для приготовления катодов является красная медь.

При употреблении в качестве электролита хлората натрия совершенно негодны катоды из железа. На железном катоде происходит весьма значительное восстановление хлората до хлорида.

В весьма незначительной мере восстановление хлората, правда, происходит и на медном, свинцовом, серебряном и даже платиновом катоде.

Указанное незначительное восстановление хлората в длительном электролизе приводит к загрязнению электролита хлоридом, что особенно быстро происходит в присутствии ионов железа.

ТАБЛИЦА 3

Ванна 3-ячейковая; сила тока 400—480 А; температура 24—35°.

Регенерированный электролит отстаивался от 2 до 4 час., сифоном передавался в соседнюю бочку и перекачивался насосом в напорный бак.

Число часов	Ah	Плотность тока А/см ²	Концентр. электролита в %	Средн. концентр. в экв.		Катодного шлама	
				анолитн.	католитн.	в г	в %
70 ч.	28375	0,0192	16,3	0,45—0,54	0,25—0,35	900	0,86
69 ч. 13 м.	28058	0,0193	15,6	0,5 —0,54	0,3 —0,37	625	0,6
68 ч. 45 м.	27885	0,0194	18,65	0,5	0,33	500	0,49

Это последнее обстоятельство выдвигает необходимость употреблять в качестве электролита перхлорат натрия.

Перхлорат натрия не подвергается восстановлению, как это показали специальные опыты, даже на железных катодах. Особенно целесообразно электролиз вести в перхлорате натрия, когда для растворения идет загрязненный свинец и требуется получить глет без содержания следов хлорида.

4. Анодный процесс

Вторым существенным обстоятельством в данном электролизе является установление таких общих условий, которые приводят исключительно лишь к анодному растворению свинца. Для избежания осложнений при анодном растворении свинца весьма важно не допускать прохождения в анодную камеру ионов гидроксидов из катодного пространства. Как выше отмечено, движением электролита из междиафрагменной камеры в катодное пространство, навстречу движущимся гидроксильным ионам, удается полностью избежать ошелачивания анолита этими ионами.

Опыты по изучению анодного растворения х.-ч. свинца показали, что на свинцовых анодах при электролизе появляется шлам тем в большем количестве, чем более щелочность анолита и чем больше плотность тока. Причем, если употреблять в качестве анодов чистый свинец, то до определенной плотности тока шлама совсем не образуется и анод остается чистым и блестящим.

Если анолит не ошелачен попавшими из катодного пространства ионами гидроксидов, то при плотности тока 0,02 А/см² совсем не образуется шлама и даже более того: быстро и нацело исчезает шлам, появившийся на анодах при работе с плотностью тока, превышающей 0,02 А/см². Искусственное подкисление анолита позволяет держать анодную плотность тока выше 0,02 А/см² без образования шлама. ⁷

Образование шлама при ошелачивании анолита и при высоких плотностях тока на анодах из х.-ч. свинца обусловлено вторичным процессом, а именно окислением металла анода до перекиси свинца. Образовавшаяся пленка перекиси свинца препятствует растворению анодов и так сильно увеличивает перенапряжение, что начинает выделяться кислород в газообразном виде.

При употреблении для анодов сырого ролного свинца образование шлама на электродах происходит при всех плотностях тока и даже при некотором гидролитическом состоянии анолита.

В этом случае анодный шлам не содержит перекиси свинца, приводящего к выделению газообразного кислорода. Количество шлама при этом всецело зависит от чистоты анода, или, что то же, примеси в нем посторонних металлов, которые и переходят в шлам, частично увлекая с собою и свинец.

При ближайшем исследовании анодного шлама оказалось, что вместе с загрязняющими металлами (серебром, медью, сурьмой, мышьяком, висмутом и оловом) переходит в шлам также значительное количество свинца (от 40 до 60% от веса шлама). Свинец в анодном шламе частично в металлическом состоянии и частично в окисленном, в виде гидрата. Появление металлического свинца надо объяснить тем, что посторонние металлы образуют со свинцом анода химические соединения, являющиеся отдельными фазами в данном сплаве с потенциалом, большим, чем вся остальная масса металла.

Гидрат окиси свинца, увеличивающий объем анодного шлама, может быть в значительной мере удален простой обработкой анолитным раствором.

Указанное свойство анолита растворять гидрат окиси свинца важно во всем анодном процессе. По мере накопления ионов свинца и убыли ионов натрия в анолите нейтральный перхлорат натрия заменяется перхлоратом свинца, имеющим гидролитически кислый характер. Это гидролитически кислое состояние раствора, окружающего анод, как выше отмечено, позволяет вести электролиз без образования перекиси свинца на анодах при более высоких плотностях тока. С другой стороны, благодаря способности образовывать растворимую основную соль, анолит может растворять гидроксид свинца или, что то же, может поглощать значительное количество гидроксильных ионов, могущих попадать из католита.

Однако несмотря на это благоприятствующее обстоятельство все же остается забота о том, чтобы гидроксильные ионы не попадали в анолит, не ошелачивали его, не давали мути или, тем более, осадка.

Для этого устанавливается (см. выше) встречное движение чистого электролита из междиафрагменной камеры в католит путем непрерывного вытекания католита из ячейки. Теоретический расчет скорости выпуска католита был приведен выше.

Скорость движения гидроксильных ионов при равных условиях (18°) в 2,95 раз больше, чем свинцовых. Следовательно, католит следует выпускать со скоростью, в 2,95 раз большей, чем анолит. При повышенной температуре, в виду меньшего температурного коэффициента у гидроксильных ионов (0,018), чем у свинцового иона (0,024), скорости их приближаются. Так, например, при 35° отношение скоростей этих ионов будет равно 2.

Следовательно, чем выше температура, тем более благоприятные условия для анодного процесса, тем относительно меньше можно выпускать из ячейки католита, чтобы не дать ионам гидроксила пройти в анодное пространство, и тем выше относительная концентрация католита по отношению к таковой анолита.

Табл. 4 показывает количество шлама, образующегося на анодах из продажного ролного свинца.

Более точные данные получены в длительном непрерывном опыте, проведенном приблизительно в таких же условиях в течение 12 суток. За это время шлама накопилось значительно больше, а потому эти последние цифры точнее.

Прошло тока	1849,2 Аh
Растворилось свинца	7248 г
Плотность тока	0,02 А/см ²
Вес анодного шлама	60 г
%	0,82

ТАБЛИЦА 4

Концентрация электролита 15%; температура 20—25°

Число часов Ah	Растворение свинца в г	Плотность тока А/см ²	Колич. выпускаем. на 1 Ah		Шлама	
			анодит	катодит	в г	в %
88,8	312	0,03	157	157	1,5	0,5
89	323	0,02	103	143	1,5	0,5
93	321	0,019	79	85	1,0	0,32
105	405	0,02	195	207	налет	—
83	275	0,019	111	152	налет	—
101	390	0,02	102	125	0,8	0,3

В опытах контрольного испытания ванны заводского типа анодного шлама было еще больше (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Число часов	Ah	Растворено свинца в г	Плотность тока А/см ²	Средняя концентрация		Анодного шлама	
				анодита	катодита	в г	в %
70	28375	104120	0,0192	0,45—0,54	0,25—0,35	1500	1,92
69 ч. 13 м.	28058	102930	0,0193	0,5 —0,54	0,3 —0,37	2000	1,95
68 ч. 45 м.	27885	101590	0,0194	0,5	0,33	2000	1,97

Увеличенное количество анодного шлама в большой ванне надо объяснить, видимо, большим ошелачиванием анолита, вследствие недостаточного ухода за вытеканием растворов из ванны.

Во всех опытах анодный шлам перед взвешиванием обрабатывался анолитом для удаления растворимого гидрата окиси свинца, промывался и затем высушивался.

Анодный шлам покрывает анод черным или темносерым, тонким, сильно пачкающим слоем, который легко смывается, при накоплении спадает сам на дно ванны, обнажая кристаллическую блестящую поверхность свинцового анода.

Специально поставленные опыты для количественного учета выхода по току при помощи включенного в цепь медного кулометра показали, что в нормальных условиях электролиза свинец растворяется с количественным 100% выходом по току. Анодного шлама сухого собрано 60 г.

Из табл. 6 можно видеть, что: 1) убыль свинца больше того количества, которое получается из расчета пройденного тока, 2) в раствор переходит свинец в количестве, весьма близком к рассчитанному, и 3) концентрация анолита может быть доведена до 1,0—1,2 экв. по отношению к свинцу, причем эта концентрация анолита близка к рассчитанной по количеству вытекающего из ванны анолита и пройденного тока.

Если сложить количество свинца, найденное в этом опыте по анализу анолита, с весом катодного и анодного шлама, то получается цифра, весьма близкая таковой убыли свинца по весу:

$$7155,6 + 32,5 + 60 = 7248,1 \text{ г.}$$

ТАБЛИЦА 7

Расстояние между электродами = 10 см

	Плотность тока 0,01 А/см ²		Плотность тока 0,02 А/см ²	
	18°	35°	18°	35°
Обратимый потенциал выделения водорода	0,8	0,8	0,8	0,8
Перенапряжение на медном катоде	0,3	0,2	0,35	0,25
Падение вольтажа на 4 диафрагмы в ячейке	0,3	0,3	0,4	0,4
Падение вольтажа на электролит	0,9	0,55	1,76	1,1
Потенциал растворения свинца .	-0,05	-0,1	0	-0,05
Вольт	2,25	1,75	3,31	2,50

и плотности тока 0,02 А/см² было от 2,45 до 3,2 V, а при 0,01 А/см² — от 1,75 до 2,20 V.

6. Регенерация электролита

Непрерывное ведение электролиза с проточными диафрагмами требует регенерации электролита, которая заключается в высаживании гидроокиси свинца путем сливания анолита с катодитом и в полном освобождении растворов от осадка для установления той чистоты и состава раствора, какие необходимы для возможного обращения данного раствора снова в электролиз.

Полное выделение свинца в виде гидроокиси возможно лишь тогда, когда в растворе остается небольшой избыток гидроксильных ионов, соответствующий изоэлектрической точке амфотерного гидрата окиси свинца, а именно от 0,001 до 0,005 н.

При регенерации порядок сливания растворов не представляет существенного значения. Обычно, прибавляя понемногу катодит в анолит (можно и наоборот), при постоянном хорошем перемешивании, по достижении определенной щелочности (0,001—0,005 н.), в фильтрованной пробе свинца совершенно не обнаруживается (реактив Na₂Cr₂O₇). Все же случается при регенерации установление такого состояния смеси, при котором не сразу удастся закончить регенерацию. Это происходит при приливании некоторого избытка катодита и образовании слабой концентрации плюмбита. В таких случаях следует добавить большой избыток анолита и производить регенерацию катодитом в одном направлении до нужного состояния (не давая избытка приливаемого катодита).

Объемы анолита и катодита, которые необходимо взять для регенерации, могут быть заранее рассчитаны, зная их концентрации. Однако, в виду того, что анолитный раствор в процессе электролиза всегда более или менее ошелачивается (см. п. 4), этот расчет объемов осложняется. С учетом всех этих концентраций вполне удастся произвести полную регенерацию по объемам электролитов и получать регенерат с желаемой концентрацией щелочи. Однако опыт показал, что нет необходимости перед каждой регенерацией производить кропотливые анализы и расчеты. В ползаводской установке рабочий, производящий регенерацию, вскоре научался ее совершать быстро и четко по внешнему виду смеси, с контролем лишь конца регенерации на отсутствие во взятой пробе свинца. К моменту полной регенерации осадок створаживается и заметным образом быстро просветляет раствор. Этот момент просветления

раствора опытному глазу свидетельствует о конце реакции, а проба фильтрованного раствора с бихроматом вполне удостоверяет регенерацию и одновременно те границы щелочности, которые допустимы, чтобы повторно обрабатывать регенерированный раствор в круговой процесс питания ванн.

При повышенной температуре (30 — 45°) регенерация протекает быстрее, отчетливей створаживается последняя порция высаживаемого гидрата и плотней получается осадок гидрата, что способствует быстрому просветлению раствора.

Осадок, благодаря большому удельному весу гидроокиси свинца, быстро садится на дно сосуда, декантируя более или менее полно раствор. Через 30 минут уже можно видеть резкое разграничение осадка от отстоявшегося раствора. Обычно через 2 часа после регенерации растворов (содержащих 0,6 экв. свинца в анолите и 0,3 экв. щелочи в каталите) происходит уплотнение осадка до 10% объема и освобождение 90% объема электролита. При дальнейшем стоянии осадок уплотняется еще больше.

В перхлоратном электролите вследствие меньшего числа переноса гидроксильного иона ощелачивание анолита происходит в меньшей степени, и полная регенерация происходит отчетливей и несколько легче, чем в хлоратном. Однако в крепких растворах перхлората натрия диапазон щелочности, при которой в растворе практически не может быть ионов свинца, значительно шире, а именно от 0,0005 до 0,02 н. Благодаря этому последнему обстоятельству освобождение раствора от свинца облегчается, но отсутствие свинца еще не показывает наличия той минимальной щелочности (от 0,0005 до 0,005 н.), какая должна быть у электролита, применяемого для питания ванн.

7. Гидроокись свинца

Нужно различать две основных модификации гидроокиси свинца: равновесно-кислую и равновесно-щелочную. Каждая из них меняется с изменением состава равновесного раствора.

При вливании католита в анолит получается равновесно-кислая гидроокись, а при обратном вливании анолита в католит получается преимущественно щелочная модификация. Каждую из этих модификаций легко перевести обработкой избытком анолита или католита соответственно в равновесно-кислую или в равновесно-щелочную форму.

Равновесно-кислая гидроокись представляет собой рыхлый творожистый осадок, легко растворяющийся в анолитном растворе и в заметной мере в воде, давая мутный раствор. По химическому составу представляет собой основную соль хлората или перхлората свинца с примесью гидроокиси свинца. Водой от анионов кислоты не отмывается, а при нагревании в воде происходит дегидратация и образование кристаллического глета⁸.

Равновесно-щелочной гидрат представляет собой тяжелый белый осадок, мало растворяющийся в воде, значительно трудней, чем равновесно-кислый, в анолите, и легко отмывающийся от анионов кислоты. При нагревании со щелочью очень трудно дегидратируется. Химический состав его $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Табл. 8 показывает результат анализа гидроокиси свинца, получаемого при регенерации. Осадок не промывался, лишь тщательно отжимался на бюхнеровской воронке и высушивался над серной кислотой до постоянного веса.

Регенерированный раствор в обоих случаях совершенно не содержал ионов свинца.

Концентрация растворов: анолит — $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ 0,534 н; NaClO_3 1,85; католит — NaOH 0,3; NaClO_3 1,85.

Как видно из табл. 8, при вливании католита в анолит последнего расходуется значительно больше, чем при обратном порядке сливания.

ТАБЛИЦА 8

	При получении щелочного гидрата	При получении кислого гидрата
На 1 экв. свинца в анолите пошло катодитной щелочи	0,84 экв	0,72 экв.
Концентрация щелочи в регенирированном растворе	0,00384	0,00209
Отношение эквивал. щелочи к свинцу в %	84	72
Колич. щелочи в анолите (% ошелачивания)	16	(28)
Анализ		
Количество $Pb(OH)_2$ в %	104,0	78,8
" $2 PbO \cdot H_2O$ в %	99,7	—
" $3 PbO \cdot H_2O$ в %	98,0	—
" ClO_2 в экв. по отнош. к	4,85	24,4
" $Pb(ClO_3)_2$ в % по отнош. к весу осадка	7,64	38,1

Это обстоятельство приводит к накоплению неиспользованной при регенерации катодитной щелочи.

Наоборот, при вливании анолита в катодит или при обработке гидроокиси свинца катодитной щелочью получается чистый гидрат окиси свинца; как видно из таблицы, состав такого гидрата приближается к формуле $2 PbO \cdot H_2O$ или, что более вероятно, к $3 PbO \cdot H_2O$. При этом способе регенерации вся катодитная щелочь потребляется в этой обменной реакции.

Более чистой формой гидроокиси свинца, следовательно, является равновесно-щелочной гидрат.

Для получения такого гидрата осадок, полученный при регенерации, обрабатывается некоторое время (1—2 часа) на холоду щелочным катодитом.

После этой обработки гидроокись свинца удается отмыть от хлората или перхлората холодной водой. Однако надо подчеркнуть, что гидроокись свинца отмывается от солей с большим трудом, что обусловлено не только способностью гидроокиси свинца давать химические соединения с анионами кислот, но а также большой адсорбционной способностью, вызванной весьма развитой поверхностью осадка.

Казалось бы, что гидроокись свинца, являясь наиболее способной к реакции из всех свинцовых соединений, именно и должна служить исходным материалом для получения тех или других конечных свинцовых продуктов, например свинцовых белил, кронов, глета и сурика. Первые продукты могли бы быть получены путем обменного разложения соответствующими реактивами в водном растворе, остальные два — нагреванием при определенной температуре. Однако исследование этого вопроса в лаборатории физ. химии И МГУ показало нам, что в большинстве случаев все эти свинцовые продукты целесообразнее получать из электролитического глета.⁸

Это объясняется тем, что в большинстве случаев абсолютно необходимым является сполна освободить гидроокись свинца от электролита, что удается лишь с большим трудом.

8. Аноды из загрязненного свинца

Электролиз по способу проточных диафрагм позволяет применять загрязненный свинец и в процессе электролиза одновременно его рафинировать.

Надо отметить, что в данном случае эта возможность в значительной мере ограничена (по сравнению, например, со способом рафинировки свинца А. Betts).

Это ограничение заключается главным образом в том, что металлы менее благородные, чем свинец, например цинк, железо, кадмий, марганец и др., растворяются вместе со свинцом анода и таким образом попадают в анолит. При регенерации наряду с гидроокисью свинца получают гидраты окисей этих металлов.

При получении кристаллического глета, пользуясь большой разницей в удельных весах глета ($\approx 9,5$) и гидроокисей $[\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.], последние можно отделить путем взмучивания.

Лабораторные опыты показали, что при получении розового глета⁸ путем отмучивания удается в значительной мере освободить глет от гидрата железа и цинка. Отмучивание не представляет большого труда, так как оно легко может быть проведено в том же растворе, в котором получается этот глет.

Более благородные, чем свинец, металлы, потенциал растворения которых более положителен, чем основная масса анода, в ионное состояние при электролизе не переходят и попадают в анодный шлам. Однако в данном случае необходимо учитывать всю сложность теории и практики анодного разделения сплавленного металла.

Если эти металлы в аноде находятся в виде отдельных индивидуальных фаз, т. е. они не дают со свинцом ни химических соединений, ни растворов, то при небольшой плотности тока каждый из них тем/более полно переходит в шлам, чем более положителен его потенциал растворения.

Наиболее трудно переходит в шлам олово, потенциал растворения которого близок к таковому для свинца.

Опыты электролитического растворения специально загрязненного свинца, проведенные в нашей лаборатории, показали, что серебро и медь полностью переходят в шлам при рабочей плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$.

Сурьма, мышьяк и висмут при этой плотности тока частично попадают в анолит (в очень малых количествах).

При плотности тока от $0,01 \text{ А/см}^2$ и ниже эти металлы в анолит практически не попадают. В этом случае их не более $0,02\%$ по отношению к весу свинца. Особенно трудно отделяется висмут; он требует для полного отделения особенно малую плотность тока (около $0,005 \text{ А/см}^2$).

Олово, как уже отмечено, во всех опытах частично находилось в шламе, частично в анолите.

Выводы

1. Разработан новый метод технического электролиза металлов, позволяющий путем применения двух матерчатых диафрагм и проточного движения электролита вести электролитический процесс на аноде и на катоде независимо друг от друга, лишь с анодным растворением металла и катодным выделением водорода.

Это достигается в специально сконструированной ванне фильтрпрессового типа установлением непрерывного движения электролита из междиафрагменного пространства каждой ячейки навстречу движению ионов, переносящих электрический ток, со скоростью, которая гарантирует увлечение ионов металла обратно в анодную камеру и ионов гидроксидов — в катодную, что в свою очередь осуществляется непрерывным выпуском растворов из ванны. Всесторонне изучено влияние всех факторов на процесс электролиза свинца по этому способу как в лабораторной обстановке, так и на ванне заводского типа и размера. Анодное растворение свинца в $10-20\%$ растворе перхлората или хлората натрия при плотности тока от $0,01$ до $0,02 \text{ А/см}^2$ происходит почти с 100% выходом по току, требуя напряжения от 2 до $3,2 \text{ В}$.

2. При выпускании анолитного раствора из ванны в количестве 64 мл и католитного — 128 мл на 1 Ah, что соответствует линейной скорости движения электролита в 1,25 см/час через анодную диафрагму и 2,5 см/час через катодную, концентрация анолита равна 0,6 экв. по отношению к свинцу (и католита 0,3 экв. по отношению к щелочи). Образующееся на катоде эквивалентное количество щелочи служит, при периодическом (или непрерывном) сливании вытекающих из ванны растворов, для количественного высаживания свинца в виде гидрата окиси и для одновременного регенерирования электролита.

3. Гидрат окиси свинца благодаря своей большой реакционной способности может служить для приготовления различных свинцовых соединений (белил, кронов и пр.)

4. Рациональное ведение анодного процесса позволяет применять загрязненный свинец и получать из него, благодаря электролитическому анодному рафинированию, конечные продукты свободными от большинства загрязняющих свинец примесей.

5. Особый практический интерес представляет возможность получать непосредственно из электролитических растворов кристаллический глет, отличающийся высокой степенью чистоты и др. ценными качествами.

Разработанный способ, кроме того, благоприятно и радикально разрешает важную проблему охраны труда, устраняя ядовитую свинцовую пыль в цехах.

Поступило в Редакцию
1 июля 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. P. 91707 (1894). — 2. Luckow, Z. Elektrochem. 3, 482 (1897). — 3. Le Blanc, там же 8, 255 (1902). — 4. Isenburg, там же 9, 275 (1903). — 5. Just, там же 9, 547; Just, Askenasy и Mitrofanoff, Z. Elektrochem. 15, 875 (1909). — 6. См. Шпитальский Е. И., Иофа З. А., Командин А. В. и Монбланова В. В., Труды IV Менделеевского съезда, 1925, стр. 76. — 7. Из работ А. В. Памфилова и В. С. Иофинова в Иваново-Вознесенском политехн. ин-те. — 8. См. Способ получения кристаллического глета в водной среде, Авторское свидетельство на изобретение № 15036.

AN ELECTROLYTIC DISSOLUTION OF LEAD BY MEANS OF DOUBLE DIAPHRAGMS

Z. A. Iofa

A new method of technical electrolysis of metals has been elaborated, using two diaphragms made of textile fabric and of a continuous motion of electrolyte which allows of an electrolytic process at the anode and at the cathode independently from each other, with only an anode dissolution of metal and a cathode eduction of hydrogen.

This is attained in a specially constructed bath of a filter presstype, by the establishment of a continuous motion of electrolyte from the interdiaphragm space of such cell towards the motion of ions carrying the electric current at a rate, which ensures the carrying along of ions of metals back into the anode chamber and the ions of hydroxyl into the cathode one, which in its turn is realized by a continues discharge of solutions from the bath.