

ЭЛЕКТРОЛИЗ СОЛЕЙ МЕДИ И ВИСМУТА*

М. Т. Козловский и П. П. Цыб

Казахский Государственный университет им. С. М. Кирова

Применение ртути в качестве катодного материала, начиная с восьмидесятых годов прошлого столетия, приобрело большое значение как в технической электрохимии, так и в аналитической химии.

В технике ртутный катод широко используется при электролизе хлоридов щелочных металлов, а в аналитической химии — для группового разделения и для определения некоторых металлов. Количество работ, посвященных электролизу с ртутным катодом, особенно возросло за последние годы, причем наиболее видное место занимают работы советских исследователей, изучающих теорию и практику процессов электролиза (Есин, Стендер, Иофа, Заринский и др.) [1-19].

Работами ряда исследователей установлено, что путем электролиза слабых кислотных растворов можно количественно выделить на ртутном катоде следующие металлы: платину, палладий, родий, золото, серебро, ртуть, медь, висмут, олово, кадмий, индий, цинк, галлий, германий, молибден, рений, иридий, таллий и полоний, в то время как алюминий, титан, цирконий, ванадий, уран, бериллий, ниобий, щелочные, щелочно-земельные и редко-земельные металлы при этих условиях не осаждаются на ртутном электроде. Такие же элементы, как осмий, мышьяк, селен, теллур, свинец, марганец, рутений и сурьма, осаждаются частично [1-21], [27-37].

Однако, несмотря на значительное число исследований в области применения электролиза с ртутным катодом, до сего времени никем не были систематически исследованы процессы электролиза солей различных металлов с применением ртутного электрода. В частности, очень мало освещенным остался вопрос о зависимости величины катодного потенциала от концентрации металла в амальгаме, состава электролита и некоторых других факторов при различных плотностях тока и различных температурах. Данные же, полученные при полярографических исследованиях, не могут быть механически использованы при разрешении вопросов, связанных с обычным электролизом с ртутным катодом: в то время как в полярографии имеют дело с весьма разбавленными амальгамами, при обычном электролизе техника, наоборот, заинтересована в получении возможно более концентрированных амальгам.

Далее, если не говорить об амальгамах щелочных металлов, то в литературе почти отсутствуют данные по электролитическому разложению амальгам. Более того, Гиллебранд и Лендель [21], считая электролиз с ртутным катодом прекрасным методом разделения элементов, в то же время отмечают, что «осажденные элементы обратно получить не удастся». Лишь некоторые исследователи пытались разлагать амальгамы электролитическим способом [17, 27], но и в этих работах отсутствуют данные о зависимости величины анодного потенциала от концентрации металла в амальгаме, состава электролита и других факторов при различных плотностях тока и различных температурах.

Отсутствие данных о влиянии различных факторов на потенциал катода при электролитическом осаждении металлов и на потенциал анода при электролитическом разложении амальгам ограничивает область применения электро-

лиза с ртутным электродом. В то же время эти данные могут быть использованы не только при электролизе, но и для других целей, в частности, при дробном титровании амальгам [22].

В связи с этим нами была проведена серия опытов по изучению влияния различных факторов как на потенциал катода при электролитическом выделении металлов, так и на потенциал анода при электролитическом разложении амальгам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, реактивы и метод проведения опытов. Все опыты и измерения потенциалов проводились на установке, схематически изображенной на рис. 1.

На рис. 1 не показан погруженный в стакан змеевик, служивший для поддержания определенной температуры. Все опыты были проведены примерно при одних и тех же условиях, а именно: в качестве одного из электродов применялась ртуть в количестве 400 г, служившая катодом либо анодом, рабочая поверхность ртути составляла 45 см²; второй электрод — платиновая сетка, рабочая поверхность которой, вычисленная по формуле:

$$S = 2 \pi d l b \sqrt{n},$$

где d — диаметр проволоки, l и b — длина и ширина сетки, n — число отверстий в 1 см², была равна 29 см². Сетка помещалась в мешочек из целофана для предохранения от попадания на нее капелек ртути. Расстояние между катодом и анодом составляло 1,5 см. При проведении опытов применялось перемешивание ртути и электролита, причем мешалка вращалась со скоростью 343 оборота в минуту. Температура поддерживалась постоянной в пределах 5° С. Объем электролита во всех опытах составлял 200 мл.

Ртуть, применявшаяся в качестве электрода, очищалась хромовой смесью и закисной азотнокислотой ртутью. Химически чистая серная кислота, которая применялась в опытах, обрабатывалась перекисью водорода, выпаривалась до появления белых паров и затем подвергалась перегонке.

Метод проведения опытов был один и тот же. Так, в опытах по разложению амальгамы металла электролитическим путем, в электролизер помещалось 200 мл раствора сернокислой соли металла известной концентрации, 1 н. по отношению к серной кислоте, и проводилось электролитическое осаждение металла на ртутном катоде с одновременным измерением потенциала и испытанием на полноту выделения металла из электролита с помощью соответствующего реактива. После полного выделения металла из электролита ток переключался таким образом, чтобы амальгама являлась анодом, а платиновая сетка катодом и электролиз продолжался до полного разложения амальгамы, что устанавливалось по изменению потенциала анода и появлению в электролите белой мути меркур-1-сульфата. После этого ртуть отделялась от электролита с помощью делительной воронки, электролизер и ртуть промывались водой, и промывные жидкости присоединялись к общему раствору, в котором затем проводилось количественное определение металла химическими методами.

При изучении влияния концентрации металла в амальгаме на потенциалы катода и анода путем электролиза раствора соли металла известной концентрации получа-

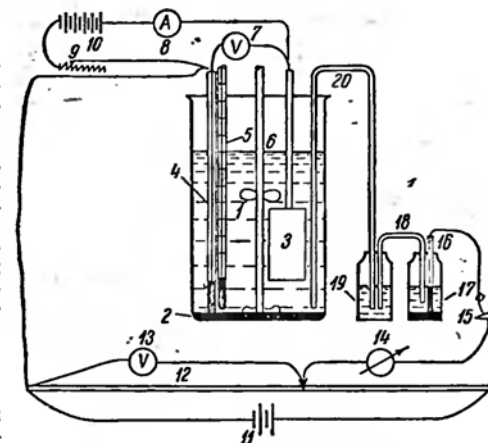


Рис. 1. Схема установки.

1 — химический стакан — электролизер; 2 — ртутный электрод; 3 — платиновая сетка — второй электрод; 4 — стеклянная трубка с впаянной платиновой проволокой, служившая для подвода тока к ртутному электроду; 5 — термометр; 6 — мешалка; 7 — вольтметр; 8 — амперметр; 9 — р-остат; 10 — источник постоянного тока; 11 — аккумулятор; 12 — вольтметр; 13 — р-охор; 14 — гальванометр с чувствительностью 0,2 · 10⁻⁶ А на 1°; 15 — ключ; 16 — стеклянная трубка с платиновой проволокой, служившая контактом с ртутью; 17 — меркурсульфатный полуэлемент; 18 — соединительный мостик; 19 — промежуточная склянка с 2 н. раствором серной кислоты; 20 — сифон, соединяющий полуэлемент с ртутным электродом.

* Сообщение 1 из области работ по изучению электродных потенциалов при электролизе солей различных металлов с ртутным электродом.

лась амальгама с определенным содержанием металла, после чего она отделялась от электролита с помощью делительной воронки, помещалась снова с электролизером, в котором находилось 200 мл 0.1 моль раствора соли данного металла в 1 н. растворе серной кислоты и проводились измерения потенциала катода при различных плотностях тока и определенной температуре, затем ток переключался таким образом, чтобы амальгама служила анодом, и измерялся потенциал анода при различных плотностях тока. После этого амальгама разлагалась электролитическим путем, ртуть отделялась от электролита описанным выше способом, снова получалась амальгама, и проводились измерения уже при другой температуре и т. д.

Все опыты по выяснению влияния на потенциалы катода и анода концентрации металла в электролите и кислотности электролита были проведены с амальгамами, содержащими 1 г-атом металла на 1 л ртути, причем амальгама, как и во всех прочих опытах, получалась электролитическим путем. Измерение потенциалов при различных концентрациях металлов в электролите было проведено в 200 мл раствора соли того или иного металла в 1 н. серной кислоте, а при различной кислотности в 0.1 моль растворе соли данного металла. После измерения потенциалов при различных плотностях тока и температурах амальгама разлагалась, затем готовилась свежая той же концентрации, и проводились измерения при другом составе электролита и т. д.

Выяснение влияния скорости перемешивания на потенциалы было проведено в 200 мл 0.1 моль раствора соли металла в 1 н. растворе серной кислоты, с амальгамой, концентрация металла в которой была 1 г-атом на 1 л ртути; при этом при изменении скорости перемешивания применялась свежая амальгама, и заменялся электролит. Те случаи, когда метод проведения опытов изменялся, будут отмечены при отдельных металлах.

Электролиз солей меди. Для проведения опытов применялся раствор сернокислой меди, которая, по данным спектрального анализа, содержала лишь следы (порядка тысячных долей процента) висмута, свинца, железа, марганца и кальция.

Количественное определение меди в растворе проводилось иодометрически^[23]. При электролитическом получении амальгам известной концентрации проба на полноту выделения меди из электролита проводилась реакцией с сернистым натрием^[24].

В первую очередь были поставлены опыты по выяснению зависимости потенциала катода при электролитическом выделении меди и анода при электролитическом разложении амальгамы от концентрации меди в амальгаме при различных плотностях тока и различных температурах. Условия и метод проведения опытов отмечены выше, а данные о результатах представлены на рис. 2 для катода и в табл. 1 для анода.

Из опытных данных о зависимости потенциала катода от концентрации меди в амальгаме (рис. 2) видно, что при плотности тока 0.0022 А/см² потенциал катода практически не изменяется с увеличением концентрации меди в амальгаме. Однако при этом необходимо учитывать, что в случаях применения малых плотностей тока на катоде может проходить процесс не выделения металлической меди, а восстановления дивалентной меди до одновалентной, которая снова окисляется на аноде кислородом воздуха. Но необходимо отметить, что Пушин^[25], измеряя разность потенциалов амальгам с различными концентрациями меди по отношению к металлической меди, также наблюдал, что с увеличением концентрации меди в амальгаме от 1.2 до 83.8 атомн. % разность потенциалов изменяется всего лишь на 0.1 мВ (с 0.0184 до 0.0185 В), т. е. потенциал амальгамы остается практически постоянным так же, как и в наших опытах.

При повышенных же плотностях тока потенциал катода принимает более отрицательные значения с увеличением концентрации меди в амальгаме, причем, чем выше плотность тока, тем больше разность потенциалов между амальгамами с различной концентрацией меди. Исходя из того, что при проведении опытов все факторы, влияющие на потенциал катода, оставались постоянными, а изменя-

лась лишь концентрация меди в амальгаме, которая сама по себе, как только что было отмечено, практически не влияет на изменение потенциала катода, можно считать наиболее вероятным, что сдвиг потенциала в отрицательную сторону при этих условиях связан с уменьшением истинной площади катода. Дело в том, что с увеличением концентрации меди амальгама становится более густой и, при одном и том же числе оборотов мешалки поверхность амальгамы будет менее волнистой, т. е. площадь катода уменьшается, и поэтому при одной и той же силе тока плотность его увеличивается, что и вызывает сдвиг потенциала катода в сторону отрицательных значений, наблюдаемый в проведенных опытах. Об этом свидетельствует и то, что при более высокой температуре при высоких плотностях

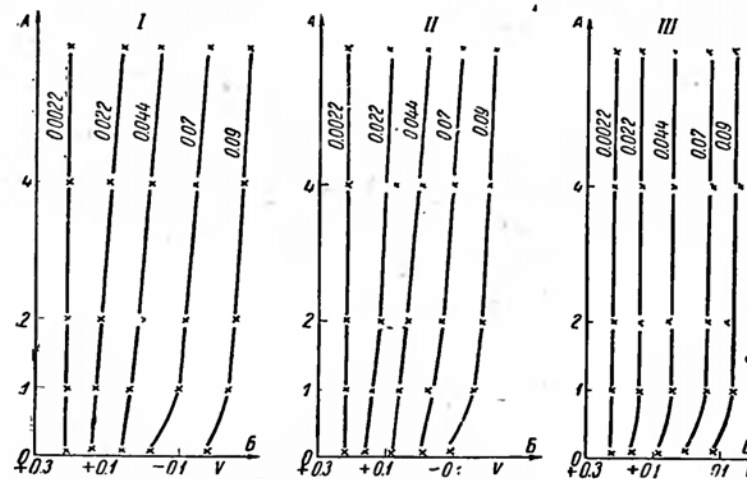


Рис. 2. Зависимость потенциала катода от концентрации меди в амальгаме.

A — концентрация Cu г-атом/л Hg; Б — напряжение (в В); I — 18—23° С; II — 48—55° С; III — 78—83° С; цифры у кривых — j_k (А/см²).

тока с увеличением концентрации меди в амальгаме потенциал сдвигается в отрицательную сторону уже в меньшей степени, так как амальгама делается более жидкой.

Что же касается потенциала анода, то с изменением концентрации меди в амальгаме (от 0.5 до 6 г-атомов на 1 л ртути), так же как и в случае катодной поляризации, при малых плотностях тока он заметно не изменяется (табл. 1).

Зависимость потенциалов катода и анода от плотности тока при различных температурах и различных концентрациях меди в амальгаме представлена на рис. 3, а для анода, кроме того, в табл. 1.

Из этих данных видно, что с увеличением плотности тока потенциал катода сдвигается в сторону более электроотрицательных значений, что объясняется увеличением концентрационной поляризации. Что же касается потенциала анода, то с увеличением плотности тока наблюдается сдвиг его в сторону более положительных значений, что также может быть объяснено явлением концентрационной поляризации. При высоких плотностях тока потенциал анода достигает значения потенциала окисления ртути; в связи с этим потенциальные кривые для анода были сняты лишь при малых плотностях тока.

Зависимость потенциала катода от температуры при различных плотностях тока и различных концентрациях меди в амальгаме представлена на рис. 4.

Из хода потенциальных кривых видно, что с повышением температуры потенциал катода сдвигается в сторону более положительных

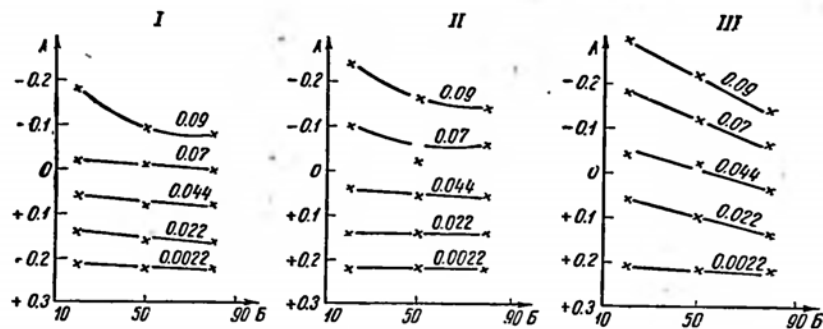


Рис. 3. Зависимость потенциала катода от температуры.

A — напряжение (в В), B — температура (в °C); I — 0,1 г-атом Cu/л Hg; II — 1 г-атом Cu/л Hg; III — 6 г-атомов Cu/л Hg; цифры у кривых — D_k (А/см²).

значений, что связано в основном с уменьшением концентрационной поляризации, а также сдвигом равновесного потенциала. Однако из опытных данных вытекает, что, чем больше плотность тока и концентрация меди в амальгаме, тем больше влияние температуры на потенциал катода, что обусловлено, повидимому, как уже отмечалось выше,

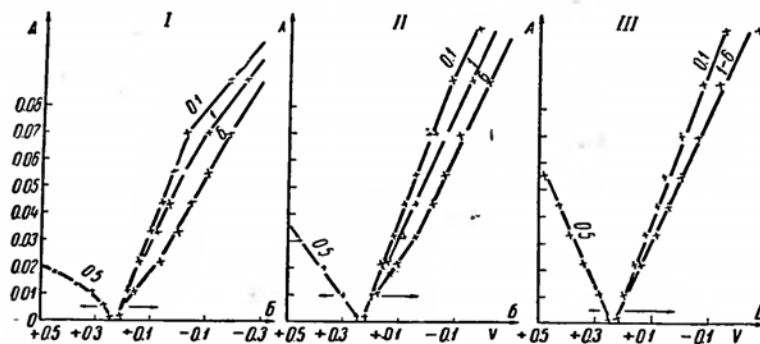


Рис. 4. Зависимость потенциалов катода и анода от плотности тока.

A — D_k (А/см²), B — напряжение (в В); цифры у кривых — концентрация Cu (г-атом/л Hg). Стрелка налево — анод, стрелка направо — катод. I — 18—23° С, II — 48—53° С, III — 78—83° С.

изменением истинной площади ртутного электрода с увеличением концентрации металла в амальгаме.

Потенциал анода с повышением температуры (табл. 1) сдвигается в сторону более электроотрицательных значений, что обусловлено уменьшением концентрационной поляризации; при повышении температуры увеличивается скорость диффузии как ионов меди в электролите, так и атомов меди в амальгаме. В связи с этим при высокой температуре оказалось возможным применение более высоких плотно-

стей тока. Так, например, при температуре 80°С можно было применять 0,07 А/см², и при этом не наблюдалось окисления ртути.

Зависимость потенциалов катода и анода от концентрации меди в электролите представлена в табл. 2 и 3, а влияние кислотности электролита на потенциалы — в табл. 4 и 5.

Из данных, помещенных в табл. 2 и 3, следует, что с увеличением концентрации ионов меди в электролите как потенциал катода, так и потенциал анода принимают более положительные значения в соответствии с формулой Нернста. Из этих данных также видно, что, чем больше плотность тока, тем больше разность потенциалов при различных концентрациях ионов меди в электролите, что обусловлено более сильным влиянием концентрационной поляризации.

Из данных, помещенных в табл. 4 и 5, следует, что с повышением кислотности электролита потенциалы сдвигаются в сторону отрицательных значений как при катодной, так и анодной поляризации. Это объясняется понижением активности ионов в связи с увеличением ионной силы и, возможно, комплексобразованием.

Цель следующих опытов состояла в выяснении влияния скорости перемешивания на потенциалы катода и анода. Опытные данные представлены на рис. 5.

Из хода потенциальных кривых зависимости потенциалов катода и анода от скорости перемешивания видно, что с увеличением числа оборотов мешалки потенциал катода сдвигается в положительную сторону, а потенциал анода принимает более отрицательные значения. Это объясняется, с одной стороны, тем, что увеличение скорости перемешивания вызывает уменьшение концентрационной поляризации как в силу выравнивания концентрации ионов в электролите (вблизи электрода), так и металла в амальгаме, с другой стороны, тем, что с увеличением скорости

ТАБЛИЦА 1

Зависимость потенциала анода от концентрации меди в амальгаме*

Концентрация меди в амальгаме (г-атом/л Hg)	Плотность тока (А/см²) при температуре (в °C)											
	18—23						48—53					
	0,0022	0,006	0,011	0,014	0,018	0,022	0,0022	0,011	0,022	0,033	0,044	0,055
0,5	0,25	0,27	0,31	0,37	0,45	0,58	0,25	0,30	0,37	0,46	—	0,48
2	0,24	0,26	0,30	0,36	0,48	0,52	0,24	0,28	0,34	0,40	0,48	0,48
4	0,24	0,26	0,30	0,34	0,42	0,48	0,25	0,28	0,36	0,42	0,48	0,48
6	0,25	0,27	0,30	0,33	0,41	0,44	0,25	0,29	0,36	0,42	0,50	0,47

* Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду. Величины потенциалов в данной таблице имеют положительные значения.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость потенциала катода от концентрации меди в электролите*

Концентрация меди в электролите (г-ионов/л)	Плотность тока (А/см²) при температуре (в °С)																				
	18—23						48—53				78—83										
	0,0022	0,011	0,022	0,033	0,044	0,07	0,09	0,0022	0,011	0,022	0,033	0,044	0,07	0,09							
0,01	0,20	0,14	0,06	-0,06	-0,34	-0,62	-0,88	0,20	0,14	0,08	-0,02	-0,24	-0,61	-0,76	0,22	0,18	0,12	0,02	-0,04	-0,48	-0,72
0,05	0,20	0,14	0,06	-0,02	-0,12	-0,38	-0,62	0,22	0,18	0,10	0,04	0,0	-0,14	-0,28	0,22	0,20	0,14	0,08	0,04	-0,06	-0,16
0,1	0,22	0,18	0,14	0,08	0,04	-0,10	-0,24	0,24	0,20	0,14	0,08	0,04	-0,02	-0,16	0,22	0,20	0,20	0,08	0,04	-0,04	-0,12

ТАБЛИЦА 3

Зависимость потенциала анода от концентрации меди в электролите*

Концентрация меди электролита (г-ионов/л)	Плотность тока (А/см ²) при температуре (в °С)																
	18—23						48—53						78—83				
	0.0022	0.0067	0.011	0.015	0.02	0.022	0.0022	0.011	0.022	0.033	0.044	0.0022	0.011	0.022	0.033	0.044	0.055
0.01	0.22	0.24	0.28	0.33	0.44	0.48	0.24	0.28	0.36	0.40	—	0.23	0.26	0.32	0.38	0.41	0.46
0.05	0.23	0.25	0.28	0.36	0.48	0.52	0.25	0.28	0.36	0.41	0.46	0.24	0.28	0.32	0.38	0.42	0.46
0.1	0.24	0.26	0.32	0.46	0.54	—	0.24	0.28	0.32	0.40	0.50	0.25	0.28	0.33	0.38	0.42	0.47

* Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду. Величины потенциалов в табл. 2 и 3, не обозначенные знаком минус, имеют знак плюс.

ТАБЛИЦА 4

Влияние кислотности электролита на потенциал катода *

[illegible]

ТАБЛИЦА 5

Влияние кислотности электролита на потенциал анола*

Кислотность электролита (п.)	Плотность тока (А/см ²) при температуре (в °С)															
	18—23						48—53						78—83			
	0,0022	0,0067	0,011	0,015	0,02	0,022	0,0022	0,011	0,022	0,033	0,0022	0,011	0,022	0,033	0,044	0,055
0,01	0,32	0,33	0,37	0,40	0,56	—	0,33	0,38	0,44	0,50	0,34	0,37	0,42	0,46	0,51	—
0,1	0,29	0,30	0,34	0,39	0,50	0,62	0,30	0,34	0,40	0,45	0,31	0,34	0,38	0,44	0,47	—
1	0,24	0,27	0,31	0,44	0,54	0,56	0,26	0,30	0,37	0,46	0,26	0,28	0,33	0,38	0,42	0,46
3	0,23	0,25	0,28	0,34	0,42	0,54	0,24	0,28	0,36	0,42	0,23	0,28	0,33	0,39	0,47	0,54

* Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду. Величины потенциалов в табл. 4 и 5, не обозначенные знаком минус, имеют знак плюс.

перемешивания происходит некоторое увеличение поверхности ртутного электрода, что вызывает снижение действительной плотности тока.

Поскольку при высокой температуре явление концентрационной поляризации проявляется в меньшей степени, чем при низкой температуре, зависимость потенциалов от скорости перемешивания большая при низких температурах.

Из хода потенциальных кривых видно, что изменение потенциалов наблюдается лишь при небольших скоростях мешалки — около 500 оборотов в минуту, дальнейшее же увеличение скорости перемешивания не оказывает влияния на величины потенциалов.

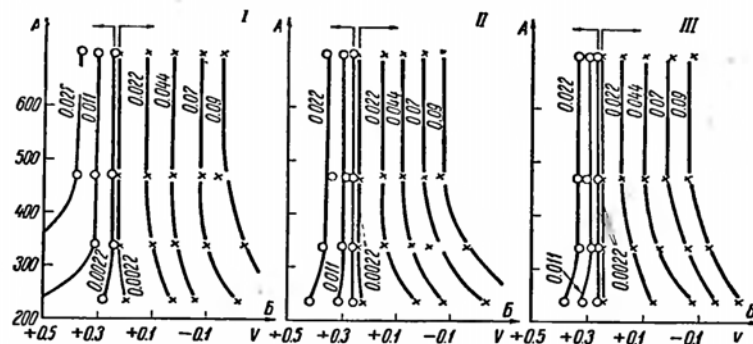


Рис. 5. Зависимость потенциалов катода и анода от скорости перемешивания.

А — скорость перемешивания (обороты в минуту); Б — напряжение (в В); I — 18—25° С; II — 48—53° С; III — 78—83° С; цифры у кривых — D_a и D_k (А/см²). Стрелка влево — анод, стрелка направо — катод.

Наконец, были поставлены опыты по выяснению возможности количественного выделения меди из амальгамы путем анодной поляризации последней. С этой целью в электролизер помещалось 200 мл раствора сульфата меди известной концентрации, и проводился электролиз до полного выделения меди из электролита, после чего ток переключался таким образом, чтобы амальгама являлась анодом, а платиновая сетка катодом, и полученная амальгама разлагалась электролитическим путем. Электролиз продолжался до тех пор, пока не наступало помутнение электролита (вследствие образования ртути-1-сульфата), что сопровождалось возрастанием величины анодного потенциала, который в процессе электролиза оставался почти постоянным. После разложения амальгамы ртуть отделялась от электролита с помощью делительной воронки. Медь, осевшая на платиновом катоде, растворялась в азотной кислоте, и после соответствующей обработки серной кислотой раствор присоединялся к общему раствору, содержащему медь, затем проводилось количественное определение меди иодометрически. Во время электролиза при постоянстве напряжения на зажимах электролизера наблюдалось, по мере выделения меди из амальгамы, постепенное уменьшение силы тока, связанное с понижением кислотности раствора.

Опытные данные помещены в табл. 6, из которой следует, что при электролитическом разложении амальгамы медь практически полностью извлекается из амальгамы. Наблюдаемое отклонение от 100%-го выхода меди может быть объяснено ошибкой метода его определения. В процессе проведения опытов, кроме того, было установлено, что

при разложении амальгам при низкой температуре (18—20° С), как уже было отмечено выше, можно применять лишь небольшую плотность тока, так как при большой плотности тока окисление ртути наступает еще до момента полного выделения меди из амальгамы. С повышением же температуры, а также кислотности электролита, можно применять большую плотность тока — при этом проходит процесс окисления только меди.

Электролиз солей висмута. Для проведения опытов был приготовлен насыщенный раствор сернокислого висмута в 2 н. растворе серной кислоты, причем концентрация висмута в приготовленном растворе составляла 0.0193 г-иона в 1 л. Количественно опреде-

ТАБЛИЦА 6
Опыты по разложению амальгамы меди электролитическим способом

Сила тока (в А)	Напряжение на зажимах электролизера (в В)	Температура (в °С)	Кислотность электролита (н.)	Продолжительность электролиза (в минутах)	Содержание меди в амальгаме (в г)	Найдено меди после разложения амальгамы	Отклонение (в %)
0.4—0.2	1	18—20	1	77	0.4990	0.5019	+0.58
0.7—0.4	1	40—65	1	40	0.4990	0.5002	+0.24
1—0.5	1	75—80	1	25	0.4990	0.5026	+0.72
1—0.5	1	75—80	1	25	0.4990	0.4950	—0.80
1.5—1	1.5	75—80	1	12	0.4990	0.5004	+0.28
0.4—0.3	1.5	75—80	0.2	47	0.4990	0.4980	—0.16
2—1.6	1	80	3	14	0.4990	0.4972	—0.36
2—1.6	1	80	3	14	0.4990	0.4970	—0.40
1—0.5	1	60—70	1	104	2.4950	2.4878	—0.3

ление висмута в растворе проводилось весовым путем в виде фосфата [21]. Испытание на полноту выделения висмута из электролита осуществлялось с помощью иодистого калия [24].

По данным спектрального анализа, висмут, примененный для проведения опытов, содержал следы олова, сурьмы, свинца, серебра, железа, марганца и кальция, не поддающиеся определению химическим путем.

Метод и условия проведения опытов описаны выше, но, в отличие от опытов с медью, все измерения потенциалов были проведены не в 1 н., а в 2 н. растворе серной кислоты, и содержание висмута составляло 0.0193 г-ионов в 1 л.

Вначале были проведены опыты осаждения висмута на ртутном катоде и разложения полученной амальгамы электролитическим путем. Опытные данные представлены в табл. 7 и на рис. 6 и 7.

Из опытных данных табл. 7 и из хода потенциальных кривых, представленных на рис. 6, видно, что по мере уменьшения концентрации висмута в электролите потенциал катода принимает более отрицательные значения, приближаясь к потенциалу для разряда ионов водорода, и когда висмут практически полностью выделится из электролита, на катоде разряжаются только ионы водорода и потенциал не изменяется.

При электролитическом разложении амальгамы, по мере уменьшения в ней концентрации висмута, потенциал анода лишь незначительно изменяется (рис. 7), электролит остается прозрачным, но, после

ТАБЛИЦА 7

Опытные данные по осаждению висмута на ртутном катоде и разложению полученной амальгамы электролитическим путем *

Время (в мин.)	Плотность тока (А/см ²)	Напряжение (в V)	Потенциал (в V)	Выход по току (в %)
Осаждение висмута				
0	0.055	3.6	-0.44	—
5	0.055	3.6	-0.82	—
10	0.055	3.7	-1.0	18
10	0.055	3.8	-1.14	54
20	0.055	4	-1.14	—
35	0.055	4	-1.14	—
0	0.11	4.2	-0.86	—
5	0.11	4.6	-1.28	18
10	0.11	4.6	-1.28	—
25	0.11	4.6	-1.28	—
Разложение амальгамы				
0	0.055	1.3	+0.35	—
2	0.055	1.4	+0.35	—
4	0.055	1.5	+0.36	—
6	0.055	1.6	+0.38	—
8	0.055	1.7	+0.38	—
8	0.055	2	+0.82	100
0	0.11	2	+0.53	—
1	0.11	2.1	+0.53	—
2	0.11	2.2	+0.53	—
3	0.11	2.2	+0.53	—
4	0.11	2.5	+0.58	—
4	0.11	2.8	+0.98	100

того как висмут практически полностью переходит из амальгамы в электролит, наступает помутнение электролита вследствие образования меркурсульфата; одновременно потенциал анода резко возрастает, достигая значений, необходимых для окисления ртути. В этот момент электролиз прекращался, и проводилось количественное определение висмута в электролите. При этом в двух опытах было осаждено на ртутном катоде по 0.8776 г висмута, а после разложения амальгамы было найдено 0.8732 и 0.8702 г, т. е. 99.5 и 99.16%. Из этого следует, что при электролитическом разложении амальгамы висмут можно практически полностью перевести в электролит.

Полезное действие тока при разложении амальгам очень близко к 100%; это указывает на то, что при электролитическом разложении амальгам на аноде проходит лишь один процесс — окисление висмута до трехвалентного.

В следующих опытах преследовалась цель выяснить влияние концентрации висмута в амальгаме на потенциалы катода и анода при различных плотностях тока и различных температурах. С этой целью электролитическим путем получались амальгамы с концентрацией висмута 0.02, 0.1, 0.2, 1 и 2 г-атома на 1 л ртути и проводились измерения потенциала катода, затем (после «переполюсовки») анода. Опытные данные помещены в табл. 8.

* Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду.

ТАБЛИЦА 8

Зависимость потенциалов катода и анода от концентрации висмута в амальгаме *

Концентрация висмута в амальгаме (г-атом/л Hg)	Плотность тока (А/см ²) при температуре (в °C)											
	18—23				48—53				78—83			
	0	0.0022	0.011	0.022	0.044	0.07	0.09	0.11	0	0.0022	0.011	0.022
К а т о д												
0.02	0.19	0.18	0.14	0.08	-0.01	-0.30	-0.58	-0.74	0.02	-0.27	-0.42	-0.62
0.1	0.17	0.16	0.13	0.07	-0.01	-0.32	-0.60	-0.76	0.02	-0.29	-0.45	-0.66
0.2	0.17	0.16	0.12	0.06	-0.02	-0.34	-0.62	-0.78	0.03	-0.30	-0.48	-0.75
1	0.16	0.16	0.12	0.08	-0.02	-0.34	-0.62	-0.78	0.02	-0.34	-0.48	-0.76
2	0.16	0.15	0.12	0.08	-0.06	-0.37	-0.64	-0.82	0.02	-0.34	-0.46	-0.71
А н о д												
0.02	0.16	0.20	0.24	0.32	0.32	0.40	0.46	0.52	0.17	0.20	0.24	0.32
0.1	0.16	0.20	0.24	0.31	0.32	0.40	0.48	0.52	0.18	0.20	0.24	0.32
0.2	0.16	0.20	0.24	0.32	0.32	0.41	0.47	0.51	0.17	0.20	0.24	0.31
1	0.15	0.17	0.21	0.28	0.29	0.36	0.42	0.48	0.16	0.18	0.22	0.29
2	0.15	0.17	0.21	0.28	0.30	0.37	0.42	0.48	0.16	0.18	0.22	0.30
Потенциалы (в V)												
0.02	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.30	-0.56	-0.74	-0.84
0.1	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.31	-0.60	-0.78	-0.90
0.2	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.30	-0.60	-0.78	-0.91
1	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.30	-0.62	-0.78	-0.90
2	-0.75	-0.75	-0.75	-0.75	-0.75	-0.75	-0.75	-0.75	-0.23	-0.59	-0.75	-0.86
0.02	0.18	0.21	0.26	0.34	0.34	0.42	0.48	0.52	0.18	0.21	0.26	0.34
0.1	0.19	0.22	0.26	0.32	0.32	0.40	0.46	0.51	0.19	0.22	0.26	0.32
0.2	0.18	0.20	0.25	0.32	0.32	0.39	0.46	0.52	0.18	0.20	0.25	0.32
1	0.17	0.20	0.24	0.31	0.31	0.36	0.42	0.49	0.17	0.20	0.24	0.31
2	0.17	0.19	0.24	0.31	0.31	0.37	0.43	0.50	0.17	0.19	0.24	0.31

* Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду. Величины потенциалов, не обозначенные знаком минус, имеют знак плюс.

Из опытных данных (табл. 8) видно, что при изменении концентрации висмута в амальгаме в 100 раз потенциал катода изменяется незначительно, делаясь более отрицательным на сотые доли вольта. Отметим, что Пушин, измеряя разность потенциалов амальгам с различными концентрациями висмута (по отношению к металлическому

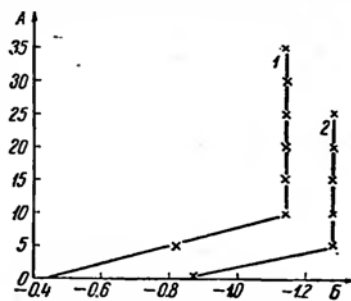


Рис. 6. Изменение потенциала катода при осаждении висмута.

А — время (в минутах); В — напряжение (в В); 1 — 0.055 А/см²; 2 — 0.11 А/см².

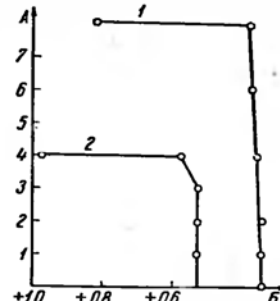


Рис. 7. Изменение потенциала анода при разложении амальгамы висмута.

А — время (в минутах); В — напряжение (в В); 1 — 0.055 А/см²; 2 — 0.11 А/см².

висмуту) в растворе азотнокислого висмута, установил, как это подтверждено и в наших опытах, что при увеличении концентрации висмута с 0.35 до 1.34 атомн. % потенциал амальгамы сдвигается примерно на 0.01 В [26]. Следует, однако, отметить, что при средних плотностях тока (табл. 8) потенциал катода практически не зависит от кон-

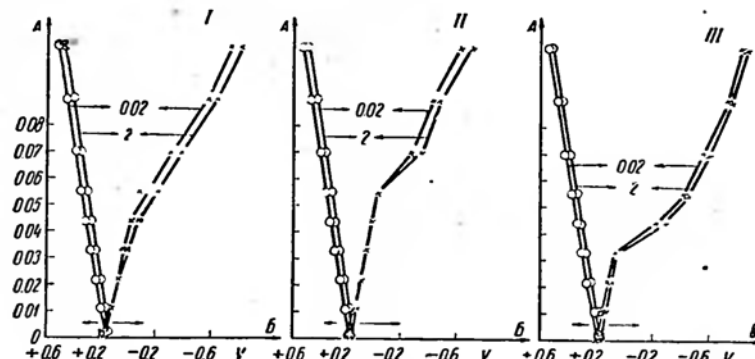


Рис. 8. Зависимость потенциалов катода и анода от плотности тока.

А — плотность тока (А/см²); В — напряжение (в В); I — 18—23° С; II — 48—53° С; III — 78—83° С. Цифры у кривых — концентрация В (г-атом/л Hg). Стрелка налево — анод, стрелка направо — катод.

центрации висмута в амальгаме. Можно предполагать, что это связано с началом выделения водорода на катоде.

Далее, при повышенных плотностях тока, с увеличением концентрации висмута в амальгаме, наблюдается больший сдвиг потенциала катода в сторону более электроотрицательных значений: это может быть объяснено, как и для случая с амальгамой меди, вязкостью

и связанным с нею изменением величины истинной поверхности ртутного электрода. Что же касается потенциала анода, то, как видно из опытных данных (табл. 8), с увеличением концентрации висмута в амальгаме наблюдается примерно такая же зависимость, как и при катодной поляризации. Данные этих опытов показывают, что с повышением температуры от 18—23° С до 48—53° как потенциал катода, так и потенциал анода сдвигаются в сторону более электроотрицательных значений, что объясняется уменьшением концентрационной поляризации. Однако при температуре 78—83° наблюдается обратное явление, т. е. потенциал делается более отрицательным. Это объясняется тем, что при данной температуре происходит гидролиз соли висмута, вызывающий уменьшение концентрации его ионов в растворе.

Зависимость потенциалов катода и анода от плотности тока представлена на рис. 8. Из хода потенциальных кривых видно, что, как и следовало ожидать, с повышением плотности тока потенциал катода сдвигается в сторону более электроотрицательных значений, а потенциал анода — в сторону электроположительных значений.

Выводы

1. Установлена зависимость потенциала ртутного катода при электролитическом выделении меди и висмута и анода при электролитическом разложении полученных амальгам от концентрации металла в амальгамах, при различных плотностях тока и различных температурах, а для солей меди — также от состава электролита и от скорости перемешивания.

2. Установлена возможность количественного извлечения меди и висмута из соответствующих амальгам методом анодного окисления.

3. Дано объяснение зависимости величин катодного и анодного потенциалов от различных факторов. В частности, отмечена необходимость учитывать при электролизе с ртутным электродом изменение вязкости амальгам и связанное с этим изменение величины истинной поверхности перемешиваемой амальгамы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] З. А. Иофа, ЖФХ, 13, 1435 (1939). — [2] В. В. Стендер. Электролитическое производство хлора и щелочей. (1935). — [3] Ю. Ю. Лурье, Зав. лабор., 3, 495 (1934). — [4] М. А. Рабинович и П. Животинский, ЖФХ, 1, 523 (1930). — [5] Н. Н. Дрозин и Т. С. Филиппов, ЖПХ, XXI, 620 (1948). — [6] Т. С. Филиппов и Н. Н. Дрозин, ЖПХ, XXI, 630 (1948). — [7] Дымов и Р. С. Молчанова, Зав. лабор., 5, 518 (1936); 7, 653 (1938). — [8] С. Е. Рубашкин и С. М. Гутман, Зав. лабор., 6, 722 (1936). — [9] Ф. К. Герке и Н. В. Любомирская, Зав. лабор., 5, 727 (1936); 6, 746 (1937). — [10] З. С. Мухина, Зав. лабор., 5, 715 (1936). — [11] М. И. Шубин, Зав. лабор., 5, 407 (1936). — [12] Н. Н. Лапин и В. С. Темьянко, Зав. лабор., 6, 750 (1937). — [13] П. И. Шпортенко, Зав. лабор., 7 (1938). — [14] И. С. Скляренко и Е. А. Сахаров, ЖПХ, 841—845 (1940); XX, 406 (1947). — [15] Н. Чижевский, Ind. eng. Chem., 18, 607 (1926). — [16] И. П. Алимарин и И. Б. Фрид, Зав. лабор., 8, 496 (1939). — [17] Р. И. Агладзе и Н. С. Федорова, ЖПХ, XIV, 3 (1941). — [18] О. А. Есин, ЖФХ, 10, 132 (1937). — [19] В. А. Заринский. Перенапряжение на ртутном катоде и 5-потенциал. — [20] Г. Лендель, Д. Гофман и Г. Брайт. Анализ черных металлов (1934). — [21] В. Гиллебранд и Г. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу (1937). — [22] В. А. Циммергайл и Ханмович, Зав. лабор., 14, 1289—1300 (1948). — [23] Анализ минерального сырья (1936). — [24] Н. А. Тананаев. Капельный метод. (1939). — [25] И. А. Пушин, ЖРХО, 32, 7; 635 (1900); 34, 856 (1902). — [26] А. Класен. Электроанализ. (1934). — [27] Gmelin—Kraut's Handbuch

der anorg. chem. (1912).—[28] P. Bauman, Ztsch. f. anorg. chem., 74, 315 (1912).—[29] J. L. Merrill u. A. S. Russell, Journ. chem. Soc., 2389 (1929).—[30] K. S. Jockson, A. S. Russell u. J. L. Merrill, Journ. Chem. Soc., 2394—2398 (1929).—[31] A. B. Moleven, Ind. eng. Chem. Analytical Edition, 2, 180 (1930).—[32] L. G. Kollok u. E. F. Smith, J. Amer. chem. Soc., 32, 1248—1250 (1910).—[33] A. E. Pavlish, Metals u. Alloys., 11, 56—59 (1940).—[34] E. F. Smith, J. Amer. chem. Soc., 25, 883—893 (1903).—[35] L. G. Kollok u. E. F. Smith, J. Amer. chem. Soc., 27, 1255; 1527—1549 (1905).—[36] W. Böttger, Ber. Dtsch. chem. Ges., 42, 1824—1839 (1909).—[37] I. N. Pearce u. I. F. Eversole, J. phys. chem., 32, 209 (1928).

Поступило в Редакцию
10 октября 1949 г.

КРЕКИНГ НЕКОТОРЫХ СЛАБО РАЗВЕТВЛЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА, А ТАКЖЕ ИЗООКТАНА И ДИИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА*

Р. Д. Оболенцев

Кафедра химической переработки нефти и газа Саратовского Государственного университета им. Н. Г. Чернышевского

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были описаны превращения в присутствии алюмосиликатных катализаторов олефиновых углеводородов с сильно разветвленными углеродными цепями.

В связи с тем, что алюмосиликатные катализаторы могут применяться для облагораживания дистиллатов термического крекинга, а также ввиду применения «рисайклинга» и «тринга» на установках каталитического крекинга [3, 4], представляет интерес изучение поведения жидких индивидуальных нормального или слабо разветвленного строения олефиновых и парафиновых углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 350—500° С. Литература, описывающая такие превращения, крайне бедна.

Иглофф, Моррел, Томас, Блох [5] крекировали над алюмо-ториево-силикатным катализатором некоторые олефиновые и парафиновые углеводороды нормального строения (н.-пентен, н.-октен, гексадецен, н.-октан, гексадекан). Результаты этой работы разобраны в монографиях, учебниках, обзорах [6—9]. Однако мы полагаем необходимым отметить, что принципиальная значимость цитируемой статьи, по нашему мнению, не соответствует уделенному ей вниманию, так как скелетная изомеризация и деполимеризация олефиновых углеводородов в присутствии алюмосиликатов была установлена Лебедевым и Виноградовым-Волжинским [10], Рудковским, Фростом и Серебряковой [11], а на диспропорционирование водорода при крекинге парафиновых и олефиновых углеводородов цитируемые авторы не обратили внимания, и эта важнейшая реакция в процессе каталитического крекинга была впоследствии открыта Михновской и Фростом [12].

Монтгомери [13] в своем сообщении о превращениях н.-гексена в присутствии природных и искусственных алюмосиликатов лишь детализировал в отношении изомеризации более ранние данные Николаевой и Фроста [14]; к сожалению, цитируемые авторы не указали состава газа, образующегося при крекинге н.-гексена.

Гринсфельдер и Воге [15] провели опыты по крекингу над циркониево-алюмосиликатным катализатором, наряду с газообразными и сильно разветвленными углеводородами, также и «смеси пентенов», октана и гексадецена при 400° и пентана, гептана, додекана при 500—550°.

В более поздней работе Воге, Гуд, Гринсфельдер [16] описали крекинг: 1) смеси пентенов нормального строения (т. кип. 30—38°); 2) смеси гексиленов, представляющей собой фракцию 59—76° полимербензина, и 3) эквимолекулярной смеси 2, 3-диметилгексена-2 с «фракцией гексиленов 59—76». В этой работе отсутствуют данные о составе газов крекинга, и все внимание сосредоточено на исследовании жидких продуктов. При обсуждении результатов авторы, не ссылаясь на широкоизвестные работы Лебедева [17] по селективному гидрированию непредельных углеводородов, высказывают сбивчивые соображения об относительных скоростях гидрирования олефиновых углеводородов и, по данным неправильно понятого опыта, приходят к выводу, что двузамещенные олефиновые углеводороды насыщаются водородом не более быстро, чем монозамещенные. Лебедев и его ученики показали, что скорость

* Сообщение IV из области работ по изучению превращения олефиновых углеводородов в присутствии металлосиликатных катализаторов.