

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА АНОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ ПЕРСУЛЬФАТА НАТРИЯ

О. Есин и Е. Алфимова

1. Введение

В предыдущем сообщении был дан вывод зависимости между выходом по току на активный кислород (А) и концентрацией ионов SO_4'' (c_4), SO_5'' (c_5) и $\text{S}_2\text{O}_8''$ (c_8), присутствующих в данный момент электролиза в электролите¹). Уравнение имело вид:

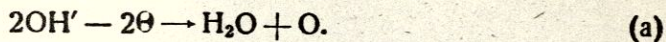
$$A = \frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8} - k - k_1 \frac{c_5(1-A)}{c_4 + c_5 + c_8} = \frac{c_0 - 2c_8 - c_5}{c_0 - c_8} - k - k_1 \frac{c_5(1-A)}{c_0 - c_8} \quad (1)$$

Первый член правой части этого уравнения $\left(\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8}\right)$ был получен в предположении непосредственного (первичного) анодного разряда ионов SO_4'' , SO_5'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$. Аналогичное допущение (первичный разряд ионов SO_4'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$) было сделано ранее для вывода зависимости выхода по току от концентрации ионов SO_4'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$ при рассмотрении процесса электролитического образования персульфата аммония².

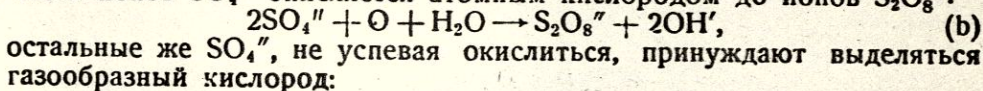
Позднее было показано, что эти соотношения могут быть выведены (для обоих случаев), исходя из общих принципов распределения тока между ионами, движущимися в растворе, если принять, что образование ионов $\text{S}_2\text{O}_8''$ является вторичным процессом, а именно процессом окисления ионов SO_4'' анодным кислородом³.

В соответствии с этим на аноде при образовании персульфата натрия (а также, повидимому, и при образовании других персульфатов) имеют место следующие процессы⁴.

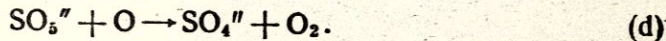
Первичным анодным процессом является разряд ионов OH' , образующий на аноде „мономолекулярный“ слой атомного кислорода:



Под влиянием электрического поля к аноду приходят пропорционально своим „легкостям перемещения“ и ионы SO_4'' , SO_5'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$. Часть ионов SO_4'' окисляется атомным кислородом до ионов $\text{S}_2\text{O}_8''$:



Тот же процесс (с) обуславливают подходящие к аноду и не могущие далее окислиться ионы SO_5'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$. Ионы SO_5'' , кроме того, реагируют с анодным кислородом и раскисляются до ионов SO_4'' :



Вызванная процессом (d) некоторая деполяризация⁵ анода увеличивает число ионов SO_4'' , не успевающих окислиться до $\text{S}_2\text{O}_8''$.

Уравнение (1) показывает, каким образом распределяется ток на аноде между вышеприведенными процессами. Весь анодный ток по-требуется на первичный разряд ионов OH^- . При этом часть тока (A) расходуется на образование активного кислорода, согласно процессу (b), остальная же часть тока идет на образование газообразного кислорода. Последний, в соответствии с выводом уравнения (1), возникает благодаря ряду процессов: во-первых, потому, что при заданных начальных условиях электролиза (c_{H^+} , c_{Na^+} , $c_{\text{SO}_4^{2-}}$, D_A , t° и т. д.) некоторая (постоянная) часть подходящих к аноду ионов SO_4^{2-} не успевает окислиться, на что тратится часть тока, равная k , во-вторых, вследствие того что ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и SO_5^{2-} подходят к аноду и не могут окислиться далее, на что расходуется часть тока равная $\frac{c_5 + c_8}{c_4 + c_5 + c_8}$, и наконец, в-третьих, благодаря процессу (d) и вызванной им деполяризации анода, на что идет часть тока равная $k_1 \frac{c_5 (1-A)}{c_4 + c_5 + c_8}$.

Таким образом присутствие даже небольших концентраций кислоты Каро в электролите вызывает целый ряд процессов, связанных с выделением на аноде газообразного кислорода и сильно понижающих выход по току на активный кислород. Как было показано в случае электролитического получения персульфата аммония⁶, отсутствие кислоты Каро сильно упрощает анодный процесс и уравнение для выхода по току. Последний в этом случае уменьшается значительно слабее с возрастанием концентрации активного кислорода в электролите. Введение в электролит восстановителей⁷, например SO_2 , разрушающих кислоту Каро, компенсирует уменьшение содержания активного кислорода благодаря восстановлению, за счет устранения процессов выделения газообразного кислорода на аноде, связанных с присутствием H_2SO_5 в электролите. Выход по току на активный кислород в этих случаях значительно возрастает.

Уравнение (1), показывающее распределение тока между отдельными происходящими на аноде процессами, было проверено лишь при различных начальных концентрациях ионов SO_4^{2-} , H^+ и Na^+ в исходном электролите. В настоящем сообщении показана его применимость в самых разнообразных условиях электролиза.

II. Опыты с различной плотностью тока

В нижеследующих таблицах собраны опыты, проведенные с одним и тем же составом исходного электролита, но при различных плотностях тока на аноде. Изменение последней осуществлялось исключительно изменением поверхности платинового анода. Остальные условия электролиза были те же, что и в предыдущем сообщении.

Опыт 1

$v = 400 \text{ см}^2$; $t^\circ = 24 - 28^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,85 \text{ г/экв/л}$, $c_{\text{Na}^+} = 7,34$, $c_{\text{H}^+} = 5,51$; $i = 3 \text{ А}$
 $D_A = 12 \text{ А/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	А % эксп.	А % из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,473$
5,66	0,266	0,258	0,008	51,7	49,4
4,20	0,445	0,431	0,014	47,2	46,7
3,47	0,572	0,554	0,018	43,5	45,0
2,00	0,644	0,620	0,024	41,5	42,8

Опыт 2

$v = 400 \text{ см}^3$; $t = 23-28^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,80$, $c_{\text{Na}} = 7,43$, $c_{\text{H}} = 5,37$; $i = 3 \text{ А}$; $D_A = 6 \text{ А/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,487$
3,36	0,143	0,136	0,007	46,7	49,0
3,04	0,271	0,259	0,012	46,0	47,1
3,02	0,383	0,364	0,019	41,4	44,8
3,07	0,503	0,479	0,024	43,2	42,7
6,11	0,727	0,688	0,039	40,4	37,1
3,15	0,823	0,779	0,044	35,0	34,9
9,04	1,011	0,943	0,068	25,5	25,8

Опыт 3

$v = 400 \text{ см}^3$; $t = 24-30^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,85$, $c_{\text{Na}} = 7,34$, $c_{\text{H}} = 5,51$; $i = 3 \text{ А}$;
 $D_A = 3 \text{ А/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,269$
4,97	0,327	0,316	0,010	71,6	69,4
4,69	0,603	0,585	0,018	66,3	66,2
4,53	0,848	0,819	0,029	62,0	62,4
5,06	1,085	1,044	0,041	56,2	58,0

Опыт 4

$v = 400 \text{ см}^3$; $t = 23-30^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,85$, $c_{\text{Na}} = 7,34$, $c_{\text{H}} = 5,51$;
 $i = 3 \text{ А}$; $D_A = 1 \text{ А/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,243$
3,30	0,225	0,220	0,005	73,6	73,6
1,54	0,329	0,322	0,007	73,6	72,4
3,05	0,521	0,507	0,014	70,4	70,2
1,55	0,615	0,600	0,015	68,8	69,1
5,71	0,915	0,891	0,024	63,9	65,3

Опыт 5

$v = 400 \text{ см}^3$; $t = 23-30^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,85$, $c_{\text{Na}} = 7,34$, $c_{\text{H}} = 5,51$; $i = 3 \text{ А}$;
 $D_A = 0,5 \text{ А/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,212$
4,63	0,327	0,321	0,006	75,9	75,8
4,50	0,621	0,607	0,014	73,2	72,5
4,34	0,881	0,852	0,029	67,6	68,4

Опыт 6

$v = 400 \text{ см}^2$; $t = 26-27^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,51$, $c_{\text{Na}} = 6,77$, $c_{\text{H}} = 5,74$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,224$
2,34	0,163	0,162	0,001	75,0	75,0
3,02	0,371	0,365	0,006	75,4	74,0
1,40	0,462	0,453	0,009	72,5	73,0
3,22	0,664	0,649	0,015	71,0	70,7
2,96	0,837	0,813	0,024	67,7	67,7
2,86	0,995	0,968	0,027	65,7	65,8

Опыт 7

$v = 400 \text{ см}^2$; $t = 23-27^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,51$, $c_{\text{Na}} = 6,77$, $c_{\text{H}} = 5,74$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,25 \text{ A/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,504$
7,15	0,307	0,303	0,004	46,4	46,4
1,66	0,378	0,374	0,004	48,1	45,7
1,58	0,440	0,435	0,005	44,8	45,2
4,77	0,606	0,596	0,010	40,6	42,7

Как видно из приведенных опытов, выход по току (A) в согласии с прежними исследованиями⁸ меняется с анодной плотностью таким образом, что при $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$ делается максимальным. В соответствии с этим константа k имеет при этой плотности тока минимум:

D_A	12	6	3	1	0,5	0,25
K	0,473	0,487	0,269	0,243	0,212	0,504
—	—	—	—	—	0,224	—

Таким образом в противоположность электролитическому образованию персульфата аммония из нейтральных растворов сульфата и в отсутствии кислоты Каро, где константа k непрерывно уменьшалась с увеличением D_A , здесь (при образовании персульфата натрия, из кислых растворов) часть тока, отвечающая количеству ионов SO_4^{2-} , не успевших окислиться до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, изменяется по более сложной зависимости, проходя через минимум.

Концентрация кислоты Каро (при любой заданной концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) непрерывно уменьшается с уменьшением плотности тока, что вызывает уменьшение части тока, расходуемой на процесс (d) и на процессы, связанные с деполяризацией анода.

III. Опыты с различной концентрацией тока

Изменение концентрации тока достигалось только путем изменения объема электролита. Остальные условия опытов оставались прежними.

Опыт 8

$v = 100 \text{ см}^3$; $t^\circ = 26-30^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,51$; $c_{\text{Na}} = 6,77$; $c_{\text{H}} = 5,74$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A^\circ/\text{о}$ эксп.	$A^\circ/\text{о}$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,267$
2,70	0,673	0,659	0,014	66,7	66,1
2,75	1,218	1,184	0,034	55,0	57,5
1,73	1,594	1,558	0,036	52,7	52,7
3,73	2,099	2,056	0,043	45,8	44,2

Опыт 9

$v = 1200 \text{ см}^3$; $t^\circ = 20-25^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,25$; $c_{\text{Na}} = 6,64$; $c_{\text{H}} = 5,61$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$

Ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A^\circ/\text{о}$ эксп.	$A^\circ/\text{о}$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,172$
14,5	0,352	0,343	0,009	78,3	79,2
6,69	0,512	0,499	0,013	77,9	77,5
8,93	0,720	0,701	0,019	75,5	75,0

С уменьшением концентрации тока выход по току, как показывают опыты 6, 8 и 9, возрастает, и соответственно падает часть тока, характеризующая константой k :

Концентрация тока	3/100	3/400	3/1200
k	0,267	0,224	0,172

IV. Спыты с добавками HF ($\sim 40\%$)

Опыт 10

$v = 400 \text{ см}^3$; $t^\circ = 21-26^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,21$; $c_{\text{Na}} = 6,86$; $c_{\text{H}} = 5,35$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$; $+ 0,5 \text{ см}^3 \text{ HF}$

ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A^\circ/\text{о}$ эксп.	$A^\circ/\text{о}$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,251$
4,75	0,312	0,306	0,006	71,0	71,7
1,67	0,417	0,411	0,006	70,1	70,7
3,65	0,630	0,618	0,012	68,6	68,2
3,39	0,833	0,819	0,014	67,2	65,9
1,32	0,906	0,891	0,015	65,5	64,9
3,50	1,099	1,083	0,016	62,0	62,8

Опыт 11

$v = 400 \text{ см}^3$; $t^\circ = 21-24^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,25$, $c_{\text{Na}} = 6,64$, $c_{\text{H}} = 5,61$; $i = 3 \text{ A}$,
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$, $+ 2 \text{ см}^3 \text{ HF}$

ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,242$
2,97	0,198	0,194	0,004	72,0	73,8
1,51	0,297	0,292	0,005	71,9	72,8
4,46	0,580	0,569	0,011	70,7	69,7
5,02	0,872	0,853	0,019	68,1	66,1

В этих опытах было отмечено появление, с известного момента электролиза, помутнение электролита, затрудняющее аналитические определения. При этом оно наступало тем раньше, чем больше HF было добавлено к электролиту. Так, если при $0,5 \text{ см}^3 \text{ HF}$ помутнения не было обнаружено в течении всего опыта, то при $2 \text{ см}^3 \text{ HF}$ оно становится вполне заметным на третьей точке опыта, а при $4 \text{ см}^3 \text{ HF}$ появляется почти с момента начала электролиза.

Как видно из приведенных опытов выход по току несколько уменьшается с прибавлением в электролит HF. В соответствии с этим, часть тока, определяющаяся константой k возрастает:

$\text{см}^3 \text{ HF}$	0	0,5	2
k	0,224	0,251	0,242

V. Опыты с платиновым катодом и диафрагмой

В вышеприведенных опытах, точно так же, как и в опытах предыдущего сообщения¹, применялся ртутный катод, устраняющий осложнения², связанные с переносом ионов из анолита в католит и обратно (более сложное изменение состава анолита с течением электролиза). Допуская, однако, что перенос ионов во время электролиза мало изменяет состав таких сильно концентрированных растворов, как применяемые, мы сделали попытку проверить приложимость нашей формулы к опытам, проведенным с платиновым катодом, окруженным диафрагмой, наполненной 1 N раствором H_2SO_4 (опыт 12).

Опыт 12

$v_A = 400 \text{ см}^3$; $t^\circ = 17-21^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,89$, $c_{\text{Na}} = 7,35$, $c_{\text{H}} = 5,54$; $i = 3 \text{ A}$;
 $D_A = 0,5 \text{ A/см}^2$, $D_k = 0,2 \text{ A/см}^2$

ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A\%$ эксп.	$A\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,226$
1,51	0,093	0,093	—	66,6	66,8
4,55	0,359	0,355	0,004	63,6	64,1
4,79	0,629	0,620	0,009	63,2	61,2
5,18	0,882	0,871	0,011	57,2	58,5

Уравнение (1) было также проверено на одном из опытов Мюллера и Шельгааза⁷, проведенном с платиновым катодом и диафрагмой. В нижеследующей таблице приведены пересчитанные в соответствии с нашими обозначениями цифры этого опыта (по нумерации в оригинале № 10) и результаты подсчетов $A\%$ из уравнения (1) (опыт 13).

Опыт 13

$v_A = 200 \text{ см}^3$; $t^2 = 15^\circ\text{C}$; $c_0 = 14,75$, $c_{Na} = 5,35$, $c_H = 9,40$;
 $i = 2 \text{ А}$; $D_A = 0,5 \text{ А/см}^2$

c_8	c_5	$A^0/\%$ эксп.	$A^0/\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,301$
0,242	0,002	67,6	68,0
0,365	0,004	67,2	67,2
0,496	0,008	66,0	65,8
0,755	0,011	62,7	63,4
1,039	0,022	60,7	59,8

VI. Опыт с платиновым катодом без диафрагмы.

Платиновый анод в этом опыте помещался внизу электролизера, а платиновый катод для уменьшения восстановления активного кислорода вверх так, что только слегка был покрыт электролитом. Естественно ожидать, что имеющее здесь место восстановительное действие незащищенного диафрагмой катода будет уменьшать выход по току на активный кислород. Предполагая, что восстановительное действие будет в первом приближении пропорционально концентрации активного кислорода (т. е. $c_8 + c_5$), мы можем написать:

$$A = \frac{c_0 - 2c_8 - c_5}{c_0 - c_8} - k - k_1 \frac{c_5(1 - A)}{c_0 - c_8} - k_2(c_8 + c_5) \quad (2)$$

Опыт 14

$v = 400 \text{ см}^3$; $t^c = 20 - 21^\circ\text{C}$; $c_0 = 12,09$, $c_{Na} = 6,63$, $c_H = 5,46$; $i = 3 \text{ А}$;
 $D_A = 0,5 \text{ А/см}^2$, $D_K = 0,2 \text{ А/см}^2$

ампер-часы	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	$A^0/\%$ эксп.	$A^0/\%$ из ур-ния (1) $k_1 = 40$; $k = 0,429$, $k_2 = 1$
1,52	0,066	0,065	0,001	46,7	49,7
1,53	0,129	0,127	0,002	44,2	42,7
3,15	0,235	0,231	0,004	36,7	30,7
2,77	0,299	0,292	0,007	22,1	22,8
2,15	0,332	0,323	0,009	18,4	18,6
3,62	0,358	0,349	0,009	12,0	15,7

Все вышеприведенные опыты показывают, что уравнение (1), выражающее распределение тока между отдельными анодными процессами, справедливо в самых разнообразных условиях электролиза. Константа k_1 , в согласии с выводом уравнения (1), остается везде постоянной и равной 40. Константа k меняется в зависимости от начальных условий опыта, оставаясь постоянной в течение каждого данного опыта. При изменении анодной плотности тока k переходит через минимум, уменьшается с уменьшением концентрации тока и несколько возрастает при прибавлении HF в электролит.

Основные выводы

1. Рассмотрены анодные процессы, имеющие место при образовании персульфата натрия из кислых растворов сульфата, с точки зрения распределения между ними тока.

2. Проведены опыты электролитического получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при различных анодных плотностях тока, концентрациях тока, добавках HF в электролит и в различных конструкциях электролизера (ртутный катод, платиновый катод с диафрагмой и без нее).

3. Все вышеуказанные опыты удовлетворительно согласуются с выведенным ранее уравнением, показывающим распределение тока между отдельными анодными процессами. При этом константа k_1 в согласии с выводом уравнения остается во всех опытах постоянной (40), константа же k меняется с начальными условиями опыта, имея минимум при изменении D_A , уменьшаясь с уменьшением концентрации тока и несколько возрастаая при добавлении HF в электролит.

Лаборатория электрохимии
„УРАЛФИЗХИМ“
Свердловск

Поступило в редакцию
26 июня 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Essin und E. Alfimowa, Ztschr. Phys. Ch., 162, 44, 1932. — 2. O. Essin, Ztschr. Elektrochem., 32, 267, 1926; E. Riesenfeld und A. Solowjan, Ztschr. Phys. Ch., Bodenstein Festhand, 405, 1931. — 3. O. Essin, Ztschr. Phys. Chem. — 4. Vgl. F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 842, Leipzig, 1922. — 5. H. V. Terber, Dissert. Dresden 1913. — 6. O. Essin, loc. cit., 1920. — 7. E. Müller und H. Scheilhaas, Ztschr. Elektrochem. 13, 257, 1907. — 8. K. Elbs und O. Schönherr, Ztschr. Elektrochem., 1, 419, 1895; F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 844, 1922, Leipzig.

ÜBER DIE STROMVERTEILUNG AN DER ANODE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN NATRIUMPERSULFATBILDUNG

O. Essin und E. Alfimowa

Zusammenfassung

1. Die an der Anode bei der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Bildung stattfindenden Prozesse wurden vom Standpunkte der Stromverteilung auf die einzelnen Prozesse betrachtet.

2. Die Versuche der elektrolitischen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Bildung wurden bei verschiedenen Stromdichten, Stromkonzentrationen, HF -Zusätze im Elektrolyten und mit verschiedenen Konstruktionen der Zellen (Hg-Kathode, Pt-Kathode ohne und mit Diaphragma) durchgeführt.

3. Alle Versuche stimmen mit der früher erhaltenen Gleichung, die die Stromverteilung zwischen den einzelnen Anodenprozessen darstellt, überein.

Elektrochemische Laboratorium
„Uralphyschim“,
Sverdlovsk