

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОВ

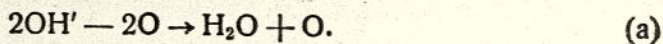
О. Есин и Е. Алфимова

Своеобразное и часто весьма значительное влияние, которое оказывает природа катиона на процесс электролитического образования персульфатов, констатированное в ряде исследований,¹ не получило до настоящего времени удовлетворительного объяснения.

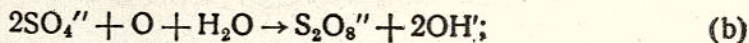
Еще в 1922 г. Ф. Фёрстер² писал, что при анодном окислении аниона серной кислоты „имеет место весьма странное влияние катиона, которое проявляется в том, что образование персульфата в растворах сульфата одного рода катионов происходит с гораздо лучшими выходами по току, чем в растворах другого катиона при всех прочих равных условиях. В особенности сильным в этом отношении является различие в поведении свободной серной кислоты и сульфата аммония... Подобное же сильное влияние, как и NH_4^+ , имеют также K^+ , Ni^{2+} и, повидимому, Al^{3+} , в то время как выход по току на персульфат в растворах сульфата Mg^{2+} ничуть не выше, а у Na^+ лишь немногим больше, чем в свободной серной кислоте. Удовлетворительного объяснения этому влиянию пока еще не найдено“.

При электролитическом образовании персульфатов, в особенности в кислых растворах, анодный процесс складывается из целого ряда одновременно протекающих реакций.³

1) разряда ионов OH^- :



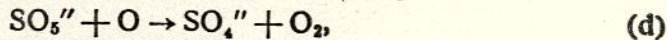
2) окисления аниона SO_4^{2-} :



3) выделения газообразного кислорода:

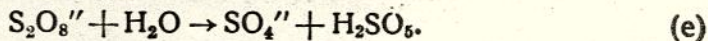


4) взаимодействия кислоты Каро с анодным кислородом:



вызывающее некоторую деполяризацию анода;⁴

5) образования кислоты Каро:



Причину изменения выхода по току в зависимости от природы катиона нужно искать, повидимому, в том или ином влиянии последнего на скорость какой-либо из вышеуказанных реакций. Если принять,

что скорость реакции (а) зависит в основном лишь от скорости течения электричества, т. е. от анодной плотности тока, то природа катиона может оказывать каталитическое влияние на скорости реакций (b), (c), (d) и (e).

В ряде работ⁸ нами было установлено, что выход по току на активный кислород (А) в случаях образования персульфата аммония из нейтральных и персульфата натрия из кислых растворов может быть представлен (при учете влияния всех вышеперечисленных реакций) уравнением:

$$A = \frac{C_0 - 2C_8 - C_5}{C_0 - C_8} - k - k_1 \frac{C_5(1-A)}{C_0 - C_8}, \quad (1)$$

в котором согласно выводу k зависит от констант скоростей реакции (b) и (c), а величина k_1 — от константы скорости реакции (d).

Чтобы установить, на какие реакции и в какой мере оказывает влияние природа катиона, были проведены нижеследующие сравнительные опыты с катионами Mg^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ , в которых была показана прежде всего приложимость уравнения (1). По полученным значениям k_1 и k оказалось возможным судить, в какой мере природа каждого катиона влияет на скорость реакции (b), (c) и (d). По количеству же образующейся в электролите кислоты Каро видно влияние природы катиона на скорость реакции (e).

Опыты проводились в аппарате, аналогичном примененному ранее при опытах с персульфатом натрия.⁵ Электролизер состоит из стакана емкостью около 600 см³, в котором помещалась цилиндрическая пористая диафрагма диаметром 5 см и высотой 11,5 см, наполненная ртутью (катод). В некоторых опытах в качестве катода служила платиновая проволока, погруженная в диафрагму, наполненную 1 N раствором серной кислоты. Анодом служила гладкая платиновая проволока диаметром 1,2 мм. Аппарат помещался в термостат. В цепь включался медный кулометр. Методы анализа активного кислорода ($S_2O_8^{--} + SO_5^{--}$) и кислоты Каро оставались теми же, что и в работе с персульфатом натрия.

Во всех опытах, где это не оговорено особо, объем анолита — 400 см³, сила тока — 4 А и анодная плотность тока — 2 А/см².

Опыты с Mg^{++}

ОПЫТ 1

Начальная концентрация ионов SO_4^{--} в анолите — $C_0 = 10,15$ г экв/л;
ионов Mg^{++} — $C_{Mg^{++}} = 2,97$ г экв/л; ионов H^+ — $C_{H^+} = 7,17$ г экв/л;
 $t = 14 - 18^\circ$

А. часы	Концентрация $S_2O_8^{--}$ в г экв/л — C_8	Концентрация SO_5^{--} в г экв/л — C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,7024$
1,96	0,0745	0,0097	26,2	27,1
10,77	0,2617	0,0400	19,6	18,5
3,94	0,2984	0,0510	14,4	15,2
3,69	0,3233	0,0555	9,7	13,7

ОПЫТ 2

 $C_0 = 9,935$; $C_{Mg^{++}} = 1,958$; $C_{H^+} = 7,977$; $t = 15 - 17^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,8009$
1,98	0,0341	0,0013	19,3	19,3
2,09	0,0668	0,0040	18,4	18,4
8,44	0,1533	0,0182	13,0	14,1
2,05	0,1680	0,0233	11,3	10,6
4,99	0,1989	0,0328	9,7	9,9

ОПЫТ 3

 $C_0 = 10,03$; $C_{Mg^{++}} = 1,950$; $C_{H^+} = 8,08$; $t = 10 - 16^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,7622$
4,58	0,0929	0,0053	23,3	21,8
3,57	0,1532	0,0117	20,8	19,7
8,45	0,2576	0,0286	15,6	14,6
8,65	0,3016	0,0457	8,0	9,5

ОПЫТ 4

 $C_0 = 10,072$; $C_{Mg^{++}} = 0,962$; $C_{H^+} = 9,11$; $t = 10^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,7164$
5,91	0,1432	0,0111	28,9	25,0
1,73	0,1785	0,0144	24,8	23,6
1,25	0,2002	0,0173	22,6	22,6
10,45	0,3086	0,0373	11,2	16,8

ОПЫТ 5

 $C_0 = 9,927$; $C_{Mg^{++}} = 0,486$; $C_{H^+} = 9,441$; $t = 7 - 12^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % по уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,5478$
1,52	0,0566	0,0028	42,0	44,2
5,33	0,2330	0,0208	38,6	39,3
8,60	0,4154	0,0612	28,9	28,7
2,02	0,4504	0,0732	26,7	25,3
2,12	0,4836	0,0821	23,2	22,4
5,23	0,6170	0,1110	14,0	10,8

ОПЫТ 6

 $C_0 = 10,44; C_{Mg^{2+}} = 4,113; C_{H^+} = 6,327; t = 20 - 25^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,877$
2,35	0,033	0,002	16,2	12,0
5,96	0,074	0,012	10,4	9,0
1,23	0,077	0,016	7,5	8,0
1,57	0,084	0,019	6,0	7,0

ОПЫТ 7

 $C_0 = 10,44; C_{Mg^{2+}} = 4,113; C_{H^+} = 6,327; t = 20 - 30^\circ;$
Pt — катод в 1 N H_2SO_4

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,871$
1,73	0,017	0,001	11,6	12,6
3,58	0,048	0,002	11,4	12,0
3,85	0,067	0,014	9,0	9,1
3,77	0,082	0,023	7,5	6,8
1,31	0,087	0,026	7,0	6,0

ОПЫТ 8

 $C_0 = 10,586; C_{Mg^{2+}} = 3,248; C_{H^+} = 7,338; t = 18 - 20^\circ;$
 $D_A = 6 \text{ А см}^2$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 25$; $k = 0,837$
1,48	0,041	0,003	17,8	15,3
3,63	0,082	0,006	14,3	14,3
3,16	0,111	0,012	11,2	12,8
4,00	0,141	0,021	9,0	10,2

Приведенные опыты показывают, 1) что константа $k_1 = 25$ в согласии с выводом уравнения (1) остается постоянной для данного катиона при различных плотностях тока (опыт 8), различных составах электролита и различного материала катода (опыт 7), но имеет иное значение, чем для другого катиона, например Na^+ , где $k_1 = 40$; 2) что константа k зависит от концентрации Mg^{2+} в растворе и становится при постоянной сумме начальных концентраций Mg^{2+} и H^+ и прочих равных условиях тем большей, чем больше концентрация Mg^{2+} .

и 3) что при данной концентрации $S_2O_8^{2-}$ концентрация SO_5^{2-} тем выше, чем больше концентрация Mg^{2+} , как это видно из рис. 1 и табл. 1.

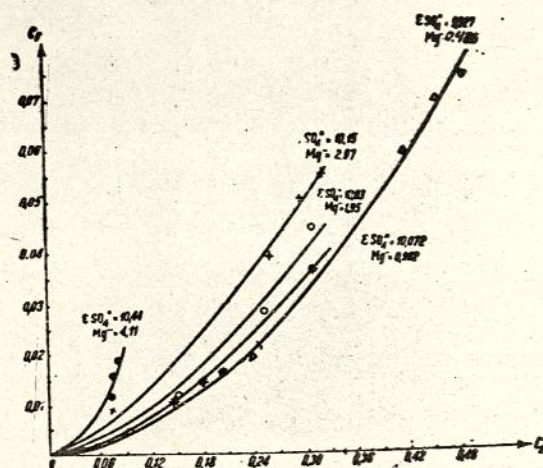


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Состав электролита			K
	$C_{SO_4^{2-}}$	$C_{Mg^{2+}}$	C_{H^+}	
6	10,44	4,11	6,33	0,877
7	10,44	4,11	6,33	0,871
1	10,15	2,97	7,17	0,7024(?)
2	9,935	1,958	7,997	0,8009
3	10,03	1,95	8,081	0,7622
4	10,072	0,962	9,11	0,7164
5	9,927	0,486	9,441	0,5478

Опыты с Zn^{2+}

ОПЫТ 9

$C_0 = 9,404$; $C_{Zn^{2+}} = 3,918$; $C_{H^+} = 5,486$; $t = 10 - 13^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 18$; $k = 0,725$
1,03	0,0651	0,0108	25,9	25,1
1,55	0,1096	0,0225	22,0	22,7
2,98	0,1444	0,0355	18,3	20,0
4,06	0,1895	0,0528	17,1	16,2
1,02	0,1985	0,0573	15,9	15,2

ОПЫТ 10

$$C_0 = 9,302; C_{Zn} = 2,914; C_H = 6,388; t = 10 - 13^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 18$; $k = 0,7212$
1,95	0,0444	0,0048	27,0	26,7
1,47	0,0745	0,0075	24,3	25,8
2,61	0,1188	0,0146	21,5	24,0
9,8	0,2299	0,0528	16,4	16,0
2,05	0,2507	0,0675	13,9	12,6
4,68	0,2757	0,0817	11,9	9,1

ОПЫТ 11

$$C_0 = 9,413; C_{Zn} = 1,947; C_H = 7,466; t = 9 - 12^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 18$; $k = 0,6718$
1,57	0,0421	0,0044	31,6	31,7
1,70	0,0852	0,0091	30,3	30,6
1,32	0,1173	0,0124	29,6	29,7
1,72	0,1550	0,0200	28,7	28,2
1,28	0,1800	0,0244	25,7	27,1
8,32	0,2561	0,0768	16,7	16,6
4,72	0,2917	0,0950	13,1	12,2
4,96	0,3267	0,1065	10,6	8,8

ОПЫТ 12

$$C_0 = 9,344; C_{Zn} = 0,895; C_H = 8,449; t = 10 - 13^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 18$; $k = 0,6248$
2,74	0,1361	0,0193	31,0	33,3
3,01	0,1926	0,0350	26,3	29,1
7,27	0,2787	0,0897	20,9	19,1
4,54	0,3075	0,1172	14,7	12,4
3,05	0,3160	0,1332	10,2	8,2

ОПЫТ 13

$$C_0 = 9,507; C_{Zn^{2+}} = 0,419; C_{H^+} = 9,088; t = 7 - 10^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 18$; $k = 0,5703$
1,30	0,0491	0,0053	41,9	41,8
4,10	0,1881	0,0248	41,0	37,6
3,23	0,2378	0,0559	30,0	32,4
4,39	0,2846	0,0985	26,2	24,2
3,20	0,2948	0,1287	14,5	17,7

Аналогично опытам с Mg^{2+} опыты с Zn^{2+} показывают: 1) что k_1 здесь также постоянно и равно 18, 2) что k увеличивается с увеличением концентрации Zn^{2+} при прочих одинаковых условиях (табл. 2) и 3) что концентрация SO_5^{2-} увеличивается с увеличением $C_{Zn^{2+}}$ (рис. 2, опыты 9, 10, 11 и 13).

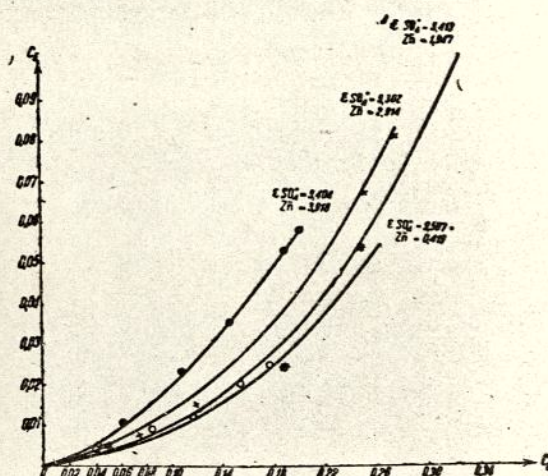


Рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Состав электролита			K
	C_0	$C_{Zn^{2+}}$	C_{H^+}	
9	9,404	3,918	5,486	0,725
10	9,302	2,914	6,388	0,7212
11	9,413	1,947	7,466	0,6718
12	9,344	0,895	8,449	0,6248
13	9,507	0,419	9,088	0,5703

Опыты с Al^{+++}

ОПЫТ 14

$C_0 = 9,8$; $C_{Al^{+++}} = 1,7$; $C_{H^+} = 8,1$; $t = 13 - 14^\circ$; катод Pt
(диафрагма)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 52$; $k = 0,6782$
1,18	0,0571	0,0030	31,6	30,5
1,89	0,1050	0,0056	29,7	28,9
3,27	0,1705	0,0137	24,8	24,6
1,31	0,1947	0,0160	23,1	23,3
1,62	0,2190	0,0198	20,0	21,2

ОПЫТ 15

$C_0 = 9,62$; $C_{Al^{+++}} = 1,101$; $C_{H^+} = 8,519$; $t = 11 - 15^\circ$; катод Pt
(диафрагма)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 52$ $k = 0,644$
1,58	0,0495	0,0028	35,3	34,1
3,94	0,1515	0,0108	30,7	29,7
2,34	0,1997	0,0165	25,3	26,6
1,93	0,2340	0,0212	22,5	23,9
2,14	0,2639	0,0280	20,6	20,2

ОПЫТ 16

$C_0 = 9,678$; $C_{Al^{+++}} = 0,821$; $C_{H^+} = 8,857$; $t = 16^\circ$; катод Pt
(диафрагма)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 52$; $k = 0,5856$
6,63	0,1736	0,0189	31,5	32,4
1,83	0,2246	0,0236	30,8	29,8
1,76	0,2638	0,0273	27,5	27,4
1,35	0,2854	0,0330	24,1	24,3

ОПЫТ 17

$C_0 = 9,636$; $C_{Al^{III}} = 0,502$; $C_{H^+} = 9,134$; $t = 12 - 15^\circ$; катод Pt
(диафрагма)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 52$; $k = 0,5404$
1,99	0,0762	0,0028	42,1	44,0
1,90	0,1395	0,0094	39,5	41,1
4,11	0,2460	0,0270	32,8	32,2
3,49	0,3073	0,0427	26,7	22,6

Опыты с Al^{III} указывают, что здесь так же, как и в опытах с Mg^{++} и Zn^{++} 1) константа k постоянна и равна 52; 2) величина k растет с ростом концентрации Al^{III} (табл. 3); 3) однако концентрация SO_5^{--} с увеличением концентрации Al^{III} не увеличивается. Кривые сливаются и только при больших значениях SO_5^{--} несколько расходятся, обнаруживая при этом весьма слабое уменьшение C_5 с увеличением $C_{Al^{III}}$.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Состав электролита			k
	C_0	$C_{Al^{III}}$	C_{H^+}	
14	9,80	1,70	8,10	0,6782
15	9,62	1,101	8,519	0,6440
16	9,678	0,821	8,857	0,5856
17	9,636	0,502	9,134	0,5404

ОПЫТЫ С NH_4^+

ОПЫТ 18

$C_0 = 7,965$; $C_{NH_4^+} = 2,002$; $C_{H^+} = 5,963$; $t = 15 - 20^\circ$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60$; $k = 0,6218$
1,33	0,0433	0,0022	36,9	38,2
1,95	0,1112	0,0050	39,2?	33,7
2,40	0,1716	0,0090	29,5	30,7
1,68	0,2063	0,0120	25,4	28,4
3,95	0,2705	0,0184	21,8	23,0
3,37	0,3237	0,0202	18,5	20,7

ОПЫТ 19

$$C_0 = 9,036; C_{\text{NH}_4^+} = 2,526; C_{\text{H}^+} = 6,51; t = 13 - 19^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60$; $k = 0,4267$
2,86	0,1397	0,0048	53,8	54,3
2,89	0,2683	0,0096	50,9	50,9
4,04	0,3976	0,0182	46,7	45,7

ОПЫТ 20

$$C_0 = 9,345; C_{\text{NH}_4^+} = 3,56; C_{\text{H}^+} = 5,785; t = 14 - 15^\circ,$$

$$D_A = 6 \text{ А см}^2$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60$; $k = 0,6580$
2,07	0,0624	0,0039	34,8	31,8
1,08	0,0932	0,0054	32,6	30,8
2,42	0,1523	0,0093	29,4	28,1
3,05	0,2100	0,0123	23,7	25,7
2,53	0,2479	0,0148	19,3	23,8
9,78	0,3582	0,0257	15,4	15,4
3,33	0,3729	0,0296	8,9	12,3

Нижеследующие опыты с NH_4^+ проведены при непрерывном добавлении в анолит определенного количества NH_4OH .⁵

ОПЫТ 21

$$C_0 = 7,965; C_{\text{NH}_4^+} = 2,002; C_{\text{H}^+} = 5,963; t = 19^\circ$$

(добавл. NH_4OH)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60$; $k = 0,4356$
3,68	0,1687	0,0070	51,6	51,5
6,90	0,4026	0,0187	42,3	42,3
3,64	0,5109	0,0248	35,0	36,5
8,07	0,6812	0,0350	26,4	25,0
2,52	0,7272	0,0359	23,1	23,4

ОПЫТ 22

 $C_0 = 8,068; C_{\text{NH}_4^+} = 3,986; C_{\text{H}^+} = 4,082; t = 21^\circ$
 (добавл. NH_4OH)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60;$ $k = 0,4080$
3,05	0,2567	0,0050	57,6	54,0
1,55	0,3395	0,0095	51,5	51,1
1,40	0,4085	0,0132	48,5	48,3
4,18	0,5918	0,0192	40,0	42,0
1,65	0,6338	0,0225	36,7	39,4

ОПЫТ 23

 $C_0 = 8,00; C_{\text{NH}_4^+} = 5,784; C_{\text{H}^+} = 2,216; t = 18 - 20^\circ$
 (добавл. NH_4OH)

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 60;$ $k = 0,2080$
2,19	0,1664	0,0045	73,9	76,2
2,22	0,3122	0,0065	72,4	73,6
4,97	0,6233	0,0110	71,3	67,6
4,26	0,8590	0,0170	64,3	61,6
4,51	1,0788	0,0197	56,1	55,9
4,91	1,2703	0,0232	46,6	49,5

Как и для предыдущих катионов 1) константа k остается постоянной и равной 60; 2) однако в противоположность Mg^{++} , Zn^{++} и Al^{+++} величина k уменьшается с ростом концентрации NH_4^+ (табл. 4); 3) концентрация же SO_5^{--} уменьшается с увеличением концентрации NH_4^+ в противоположность опытам с Mg^{++} и Zn^{++} (рис. 3, опыты 18 и 19, 21, 22 и 23; на рисунке дана также кривая для чистой серной кислоты).

ТАБЛИЦА 4

№ опыта		Состав электролита			K
		C ₀	C _{NH₄⁺}	C _{H⁺}	
Без добавл. NH ₄ OH	19	9,036	2,526	6,510	0,4267
	18	7,965	2,002	5,963	0,6218
С добавл. NH ₄ OH	23	8,00	5,784	2,216	0,2080
	22	8,068	3,986	4,082	0,4080
	21	7,965	2,002	5,963	0,4356

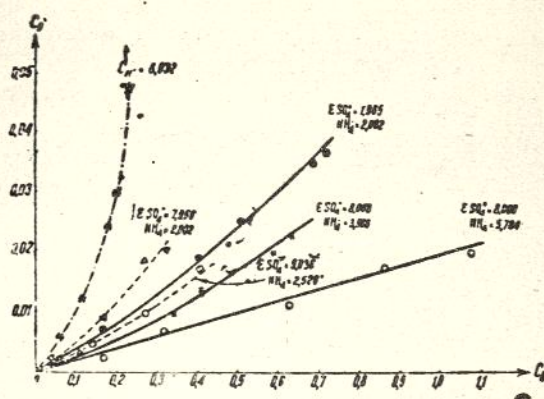


Рис. 3. опыты без добавки щелочи; — опыты с добавкой щелочи; — — опыт с чистой H_2SO_4

Опыты с Na^+

ОПЫТ 24

$C_0 = 10,01$; $C_{Na^+} = 2,02$; $C_{H^+} = 8,08$; $t = 15 - 19^\circ$

А-часы	C_s	C_b	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 40$; $k = 0,661$
2,60	0,0831	0,0031	35,6	32,2
2,35	0,1516	0,0064	33,0	30,7
1,96	0,1983	0,0100	28,3	28,9
3,33	0,2689	0,0148	25,0	26,6
2,99	0,3215	0,0197	21,6	22,3
5,56	0,4096	0,0284	20,1	20,0
4,11	0,4515	0,0388	13,2	15,5
2,99	0,4605	0,0488	11,7	10,5

В наших предыдущих работах ^{3, 5} уже было показано, что при образовании персульфата натрия 1) константа k_1 остается всегда равной 40, а также, 2) что увеличение концентрации Na^+ вызывает, по-видимому, рост k .

Опыты с K^+

ОПЫТ 25

$C_0 = 9,302$; $C_{K^+} = 0,253$; $C_{H^+} = 9,049$; $t = 14 - 17^\circ$;

объем анолита 1 600 cm^3

А-часы	C_s	C_b	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 73$; $k = 0,5876$
1,06	0,0097	0,0006	41,3	41,8
2,90	0,0388	0,0048	38,8	38,4
4,10	0,0677	0,0096	35,1	35,5
1,83	0,0768	0,0139	33,3	32,7

Малая растворимость $K_2S_2O_8$ не позволяет производить опытов с большим содержанием K_2SO_4 в исходном электролите и при больших концентрациях тока вследствие перехода персульфата калия почти с начала опыта в твердую фазу.

Опыты с H^+

ОПЫТ 26

$$C_0 = C_{H^+} = 8,032; \quad t = 18 - 20^\circ$$

А-часы	C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,7986$
1,51	0,0109	0,0010	—	19,9
3,31	0,0615	0,0060	18,1	18,7
4,24	0,1112	0,0120	16,8	16,9
6,19	0,1784	0,0243	14,0	14,3
2,30	0,1997	0,0300	13,5	13,3
4,94	0,2282	0,0470	10,3	10,0

Нижеследующие опыты взяты из работы Э. Мюллера и Х. Шеллхааса¹ и пересчитаны в соответствии с принятыми нами обозначениями. Здесь же помещены, наряду с экспериментально найденными выходами по току, выходы, рассчитанные по уравнению (1).

ОПЫТ 27 (1)

$$C_0 = C_{H^+} = 8,326; \quad t = 14 - 15^\circ; \quad D_A = 0,5 \text{ А/см}^2;$$

$$V = 200 \text{ см}^3; \text{ катод Pt}$$

C_8	C_5	А % эксп.	А % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,8791$
0,031	0,0040	11,4	11,6
0,040 *	0,0045 *	10,8	10,9
0,054	0,006	10,2	10,6
0,083	0,007	9,5	10,1
0,092	0,013	9,1	9,1
0,166	0,024	7,6	6,4

В опытах электролиза свободной серной кислоты 1) константа k_1 попрежнему остается постоянной и равной 12, а 2) увеличение концентрации ионов водорода влечет за собой увеличение концентрации SO_5'' , как это уже неоднократно отмечалось и ранее (каталитическое действие ионов водорода в процессе омыления надсерной кислоты).⁶ Вышеприведенные опыты показывают, таким образом, что природа катиона влияет и весьма причудливо на скорость всех реакций.

* Интерполировано.

разыгрывающихся на аноде и в электролите при образовании персульфатов. В табл. 5 дан сводный результат экспериментов, показывающий влияние природы катиона на отдельные реакции.

ТАБЛИЦА 5

Катионы Реакции	H ⁺	Zn ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Al ⁺⁺⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
1. Вредная реакция $\text{SO}_5'' + \text{O} \rightarrow \text{SO}_4'' + \text{O}_2$ (константа k_1)	12	18	25	40	52	60	73
	→ ускоряется →						
2. Вредная реакция $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (вызванная малой скоростью реакции) $2\text{SO}_4'' + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{S}_2\text{O}_8'' + 2\text{OH}^-$ константа k) с увеличением концентрации катиона	—	Ускор.	Ускор.	—	Ускор.	Замедл.	—
3. Вредная реакция омыления $\text{S}_2\text{O}_8'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{SO}_4''$ с увеличением концентрации катиона	Ускор.	Ускор.	Ускор.	—	Почти не изм.	Замедл.	—

ОПЫТ 28 (2)

$C_0 = C_{\text{H}^+} = 13,92$; $t = 18 - 19^\circ$; $D_A = 0,5 \text{ A/cm}^2$; $V = 200 \text{ см}^3$; катод Pt

C_8	C_5	A % эксп.	A % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,453$
0,255	0,140	49,3	45,1
0,250	0,200	39,4	41,1
0,210	0,260	34,0	36,8
0,204	0,326	29,3	31,2
0,250	0,380	23,6	25,1
0,260	0,440	19,1	17,8
0,300	0,480	16,0	11,3

ОПЫТ 29 (5)

$C_0 = C_{\text{H}^+} = 13,92$; $t = 12 - 13^\circ$; $D_A = 0,25 \text{ A/cm}^2$; $V = 200 \text{ см}^3$; катод Pt

C_8	C_5	A % эксп.	A % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,50$
0,027	0,003	51,8	49,8
0,148	0,059	47,4	48,7
0,163	0,117	41,8	42,0
0,173	0,169	36,1	38,4
0,180	0,280	23,0	29,4

ОПЫТ 30 (6)

$C_0 = C_{H^+} = 13,92$; $t^+ = 6-16^\circ$; $D_A = 0,75$ А/см²; $V = 200$ см³; катод Pt

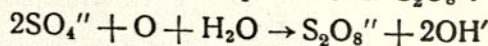
	C_5	A % эксп.	A % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,279$
0,352	0,040	68,8	68,2
0,872	0,270	50,2	51,1
0,940	0,440	36,6	35,0

ОПЫТ 31 (8)

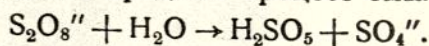
$C_0 = C_{H^+} = 13,92$; $t^+ = \text{от } -1^\circ \text{ до } +9^\circ$;
 $D_A = 0,5$ А/см²; $V = 200$ см³; катод Pt

	C_5	A % эксп.	A % из уравн. (1) при $k_1 = 12$; $k = 0,243$
0,172	0,013	74,3	74,1
0,320	0,030	71,7	72,5
0,368	0,047	71,7	71,5
0,563	0,067	69,4	69,2
0,820	0,320	45,5	53,4

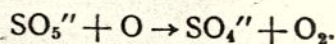
Из приведенной таблицы можно сделать, повидимому, следующий общий вывод: чем больше катион увеличивает скорость полезной реакции окисления ионов $SO_4^{''}$ в ионы $S_2O_8^{''}$:



тем больше он замедляет вредный процесс омыления:



Другими словами, чем более устойчивой делает он группировку $S_2O_8^{''}$, тем резче он ускоряет вредную реакцию анодного распада кислоты Каро:



Резюме

1. Проведен ряд опытов электролитического получения персульфатов калия, аммония, алюминия, натрия, магния, цинка и водорода.

2. Показано, что ранее выведенная зависимость выхода по току от концентрации ионов $SO_4^{''}$, $S_2O_8^{''}$ и $SO_5^{''}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальным материалом.

3. По изменению констант этой зависимости, а также по остальным опытными данным установлено своеобразное каталитическое влияние природы катиона на скорость отдельных реакций, имеющих место на аноде и в электролите.

Свердловск.

Лаборатория электрохимии
Уралфизхима.

Поступило в Редакцию
13 декабря 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Elbs, u. O. Schoenherr, Z. Elektroch., 2, 247, 1895, E. Muller u. H. Schellhaas, ibid., 13, 268, 1907.
2. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 838—839, 1922.
3. F. Foerster, l. c., S. 842, а также O. Essin und E. Alfimova, Z. Elektroch., 39, 891, 1933.
4. H. v. Ferber, Dissert., Dresden, 1913.
5. O. Essin, Z. Elektroch., 32, 267, 1926; Z. physik. Chem., 164, 87, 1933; O. Essin u. E. Krylow, Z. Elektroch., 33, 107, 1927; O. Essin u. E. Alfimova, Z. physik. Chem., 162, 44, 1932.
6. Elbs u. Schöenherr, Z. Elektroch., 1, 470, 1895; Mugdan, Z. Elektroch., 9, 719, 1903; Taguri, Gazz. chim. ital. (2), 32, 383, 1902; Levi u. Migliorini, ibid. (2), 36, 599, 1906; Green u. Masson, J. Chem. Soc. (London), 97, 2083, 1910; H. Palme, Z. anorg. Chem., 121, 97, 1920.

ÜBER DEN EINFLUSS DES KATIONS AUF DIE ELEKTROLYTISCHE PERSULFATBILDUNG

O. Essin und E. Alfimova

1. Es wurde eine Reihe der Versuchen von elektrolytischen Bildung der K^+ , NH_4^+ , Al^{+++} , Na^+ , Mg^{++} , H^+ und Zn^{++} Persulfaten durchgeführt.

2. Es wurde eine befriedigende Übereinstimmung der früher abgeleiteten Abhängigkeit zwischen der Stromausbeute und der Konzentration des SO_4^{--} , SO_5^{--} und $S_2O_8^{--}$ -Ionen mit dem Versuchsmaterial gezeigt.

3. Nach der Änderung der Konstanten von dieser Abhängigkeit wurde eigentümliche katalytische Wirkung der Natur des Kations auf der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen, die hier an der Anode und im Elektrolyten stattfinden, konstatiert und kurz besprochen.

Sverdlovsk.

Elektrochem. Laboratorium

d. Ural. Physikal. Chem. Forschungsinstituts
