ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРАЦИЯХ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ХАРАКТЕРНЫМ ТОЧКАМ ДИАГРАММ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И Н. С. КУРНАКОВА

П. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов

Электролиз водных растворов серной кислоты сопровождается двумя основными анодными процессами: электролитическим выделением кислорода и окислением серной кислоты в надсерную с частичным переходом последней в монопадсерную кислоту (кислоту Каро). Известно, что в разбавленных растворах преобладает первый процесс, в концентрированных — второй.

Электроокисление серной кислоты в надсерную сопровождается рядом побочных реакций, что сильно затрудняет выяснение истинной картины этого процесса. Несмотря на большое число работ по его изучению, еще нет достаточно точных сведений о том, при каких условиях начинает образовываться и накопляться надсерная кислота.

В 1868 г. Д. И. Менделеев [1] на основании изучения зависимости удельного веса серной кислоты от ее концентрации, открыл существование в растворах H_2SO_4 следующих гидратов: $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Существование гидратов Д. И. Менделеева, за исключением гидрата $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, было подтверждено Н. С. Курнаковым при помощи физико-химических методов анализа (по Н. С. Курнакову гидрат $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ должен существовать в форме $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$).

Приступая к исследованиям, мы хотели установить, не существует ли связи между степенью гидратации серной кислоты, с одной стороны, и электролитическим выделением кислорода, образованием и накоплением надсерной кислоты, с другой стороны.

Поэтому в настоящей работе анодный процесс изучался в основном в концентрациях H_2SO_4, соответствующих существованию гидратов Д. И. Менделеева.

Наряду с химическими методами исследования мы широко пользовались методом поляризационных кривых, при помощи которого можно решить очень интересный вопрос: будут ли поляризационные кривые, снятые для характерных состояний растворов, открытых Д. И. Менделеевым, иметь какие-либо характерные особенности.

Результаты исследования подтвердили наши предположения о наличии таких особенностей.

Перенапряжение кислорода

Метод измерения поляризационных кривых

Для изучения перенапряжения кислорода на платиновом аноде был снят ряд поляризационных кривых как для концентраций серной кислоты, соответствующих вышеперечисленным гидратам, открытым Д. И. Менделеевым, так и для промежуточных концентраций.

Снятие поляризационных кривых осуществлялось компенсационным методом; электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Опыты производились в H-образном стеклянном сосуде, снабженным носиком с отводом для перемещения воздухом. Объем исследуемого электролита 200 см³. Анодом служили глад-

кие платиновые пластинки, впаянные в стеклянную трубку с ртутью. Другая сторона пластинки была оплавлена стеклом так, что рабочей поверхностью служила только одна сторона анода — общей поверхностью 1,16 см². Платиновая пластинка в центре имела круглое отверстие, служившее для пропускания оттянутого кончика электролитического ключа, скрепленного вместе с анодом, причем диаметр отверстия был равен внутреннему диаметру кончика электролитического ключа. Такая конструкция электрода позволяла сделать омическое падение напряжения в слое электролита между кончиком ключа и поверхностью анода минимальным и постоянным во всех опытах.

Растворы приготовлялись из одной партии серной кислоты. Во всех случаях применялась одинаковая обработка поверхности электрода. Измерения потенциала производились во всех опытах одинаково — через 3 мин. после установления нужной плотности тока; этот интервал был выбран как достаточный для установления стационарного потенциала. Поляризационные кривые передавали соотношения между стационарным потенциалом и плотностью тока.

Для определения потенциала начала процесса окисления серной кислоты в надсерную перед каждым изменением плотности тока D, пипеткой отбиралась проба электролита для качественного анализа на ионы $S_2O_8^{--}$ и SO_5^{--} иодометрическим способом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кривые потенциал — плотность тока

На рис. 1—4 изображены кривые потенциал — плотность тока, снятые для концентраций серной кислоты, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева: $H_2SO_4 . 150\ H_2O$, $H_2SO_4 . 4H_2O$, $H_2SO_4 . 2H_2O$, $H_2SO_4 . H_2O$,

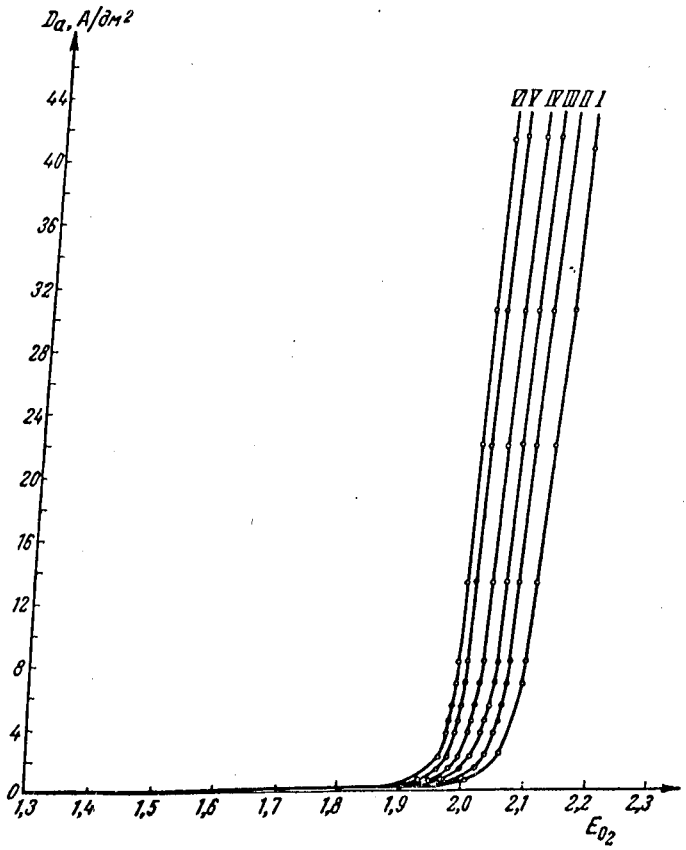

Рис. 1. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 36,1 г/л ($H_2SO_4 . 150\ H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* при $t = 70°$

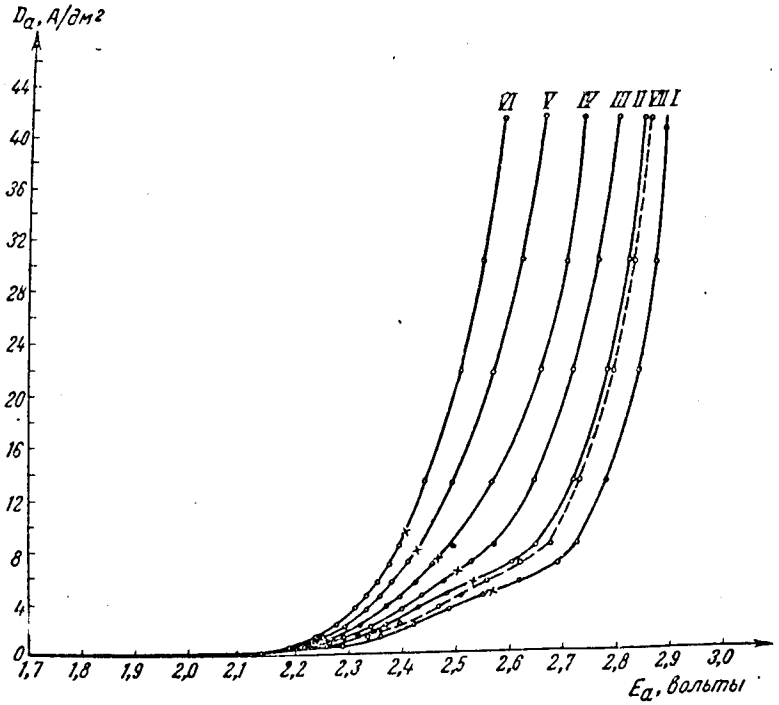

Рис. 2. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

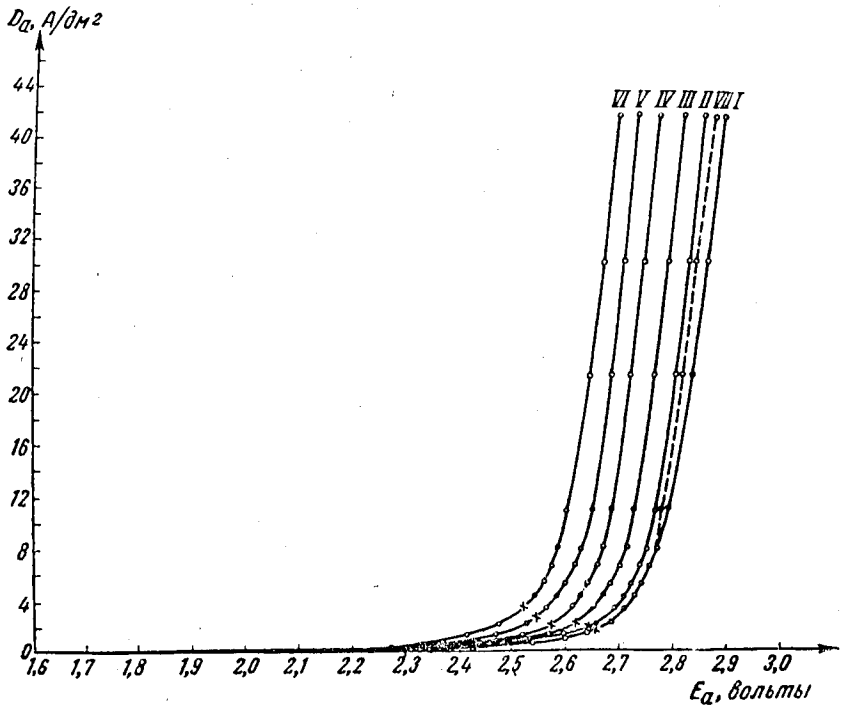

Рис. 3. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

без перемешивания при температурах 20, 30, 40, 50, 60, 70 с перемешиванием при температурах 20 и 70°, а также «промежуточные кривые».

Видно, что во всех растворах имеет место значительная поляризация E, величина которой падает с повышением температуры. Кривые рис. 5 показывают, как изменяется E с увеличением концентрации H_2SO_4.

Перемешивание, устраняющее концентрационную поляризацию, влияет на потенциал анода весьма незначительно.

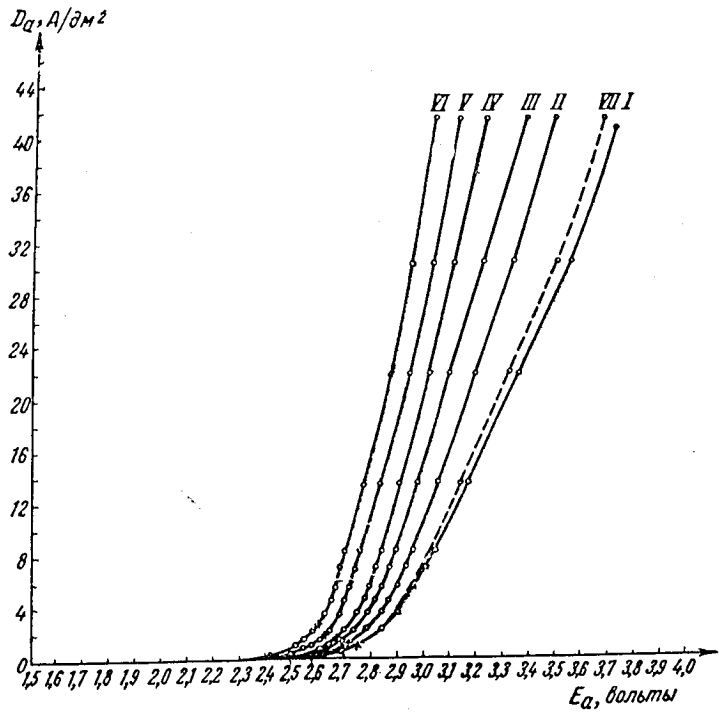

Рис. 4. Поляризационные кривые для концентрации H_2SO_4 1505 г/л ($H_2SO_4.H_2O$). *I* — при $t = 20°$; *II* — при $t = 30°$; *III* — при $t = 40°$; *IV* — при $t = 50°$; *V* — при $t = 60°$; *VI* — при $t = 70°$; *VII* — при $t = 20°$ (с перемешиванием)

Так, при 20° перемешивание немного понижает потенциал анода для гидратов $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и почти не изменяет потенциал гидрата $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$.

При температуре 70° потенциал анода не изменяется с применением перемешивания, так как концентрационная поляризация, вызываемая обеднением прианодного слоя разряжающимися ионами, устраняется повышением температуры электролита.

Вследствие незначительного влияния перемешивания на потенциал анода, кривые потенциал—плотность тока, снятые при температурах 30, 40, 50 и 60° с применением перемешивания, на рисунках не приводятся.

Ход поляризационных кривых для концентрации серной кислоты, соответствующей гидрату $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$ (рис. 1), указывает на существование единого анодного процесса для всех семи кривых, заключающегося в выделении кислорода. Потенциал анода, необходимый для начала процесса электроокисления серной кислоты, при применяемых плотностях тока не достигался. Качественная реакция не обнаруживает ни ионов $S_2O_8^{--}$, ни SO_5^{--}. Кривые для концентраций H_2SO_4 : 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$), 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) и 1505 г/л ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) имеют характер-

ный перегиб, близкий к найденной путем химического анализа точке начала окислительного процесса (рис. 2, 3, 4). Это указывает, что наряду с процессом электролитического выделения кислорода идет второй анодный процесс электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$. При низких температурах все кривые идут более полого, чем при высоких. Последнее обстоятельство резче всего выражено для кривых $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 4). На рис. 5

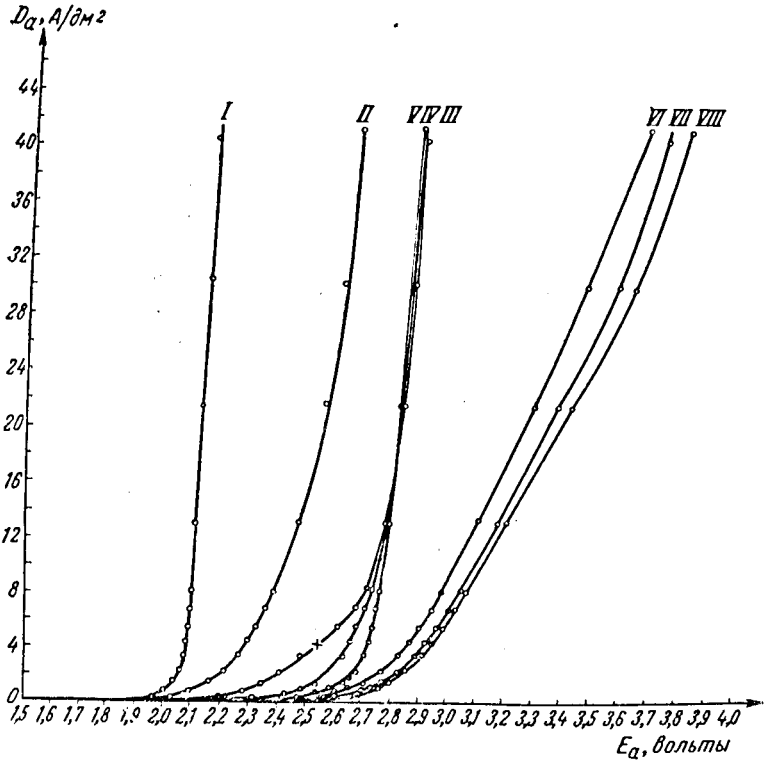

Рис. 5. Поляризационные кривые для разных концентраций H_2SO_4 (включая «промежуточные») $t = 20°$. *I* — для $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$ (36,1 г/л); *II* — концентрация H_2SO_4 417,9 г/л; *III* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (851 г/л); *IV* — концентрация H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1207 г/л); *VI* — концентрация H_2SO_4 — 1357 г/л; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot (1505$ г/л); *VIII* — концентрация H_2SO_4 — 1759 г/л

изображены поляризационные кривые, снятые при температуре 20° для всех исследуемых концентраций серной кислоты. Из рисунка видно, что понижение гидратации электролита повышает поляризацию анода, и ветви кривых имеют более пологий вид.

Для всех снятых кривых выделение первых пузырьков кислорода начиналось при прохождении тока 0,5 — 1 mA — величине, близкой к пределу чувствительности применяемого миллиамперметра. С увеличением концентрации H_2SO_4 (т. е. с уменьшением гидратации анионов) потенциал начала процесса выделения кислорода возрастал. Результаты определения анодного потенциала начала окислительного процесса, полученные на основании качественного анализа на ионы $S_2O_8^{--}$ и $S_2O_5^{--}$, даны в табл. 1 (на кривых рис. 1—4 обозначены крестиками).

Из таблицы видно, что E начала окисления SO_4^{--} в $S_2O_8^{--}$ зависит от концентрации серной кислоты в растворе и от температуры.

С повышением концентрации H_2SO_4, т. е. с уменьшением гидратации аниона, анодный потенциал становится более положительным. Повышение температуры уменьшает его абсолютную величину. Но с повышением гидратации H_2SO_4 D_a, при которой начинается окислитель-

Таблица 1

t°	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$		$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$		$H_2SO_4 \cdot H_2O$	
	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление в А/дм²	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление, в А/дм²	Потенциал E в вольтах	Пл. тока, при которой начин. окисление, в А/дм²
20	2,564	4,31	2,654	1,550	2,746	0,950
30	2,534	5,34	2,639	1,725	2,718	1,120
40	2,505	6,05	2,619	2,155	2,698	1,380
50	2,466	7,01	2,574	2,155	2,670	1,55
60	2,429	7,71	2,543	2,585	2,622	2,155
70	2,404	8,81	2,517	3,018	2,598	2,585

ный процесс на аноде, повышается. Поэтому для проведения электроокисления в менее концентрированных растворах необходимо применять более высокую D_a. Таким образом, видно, что повышение гидратации аниона SO_4^{--} является благоприятным фактором для начала окислительного процесса на аноде, который начинается при более низких значениях потенциалов по мере увеличения гидратации анионов.

Полулогарифмические кривые

Зависимость потенциала анода от логарифма плотности тока

$$E_a = f(\lg D_a) \qquad (1)$$

для всех исследуемых концентраций серной кислоты и при всех примененных температурах изображена на рис. 6—10. Во всех случаях наблюдается сложная зависимость, изображаемая прямыми, переходящими

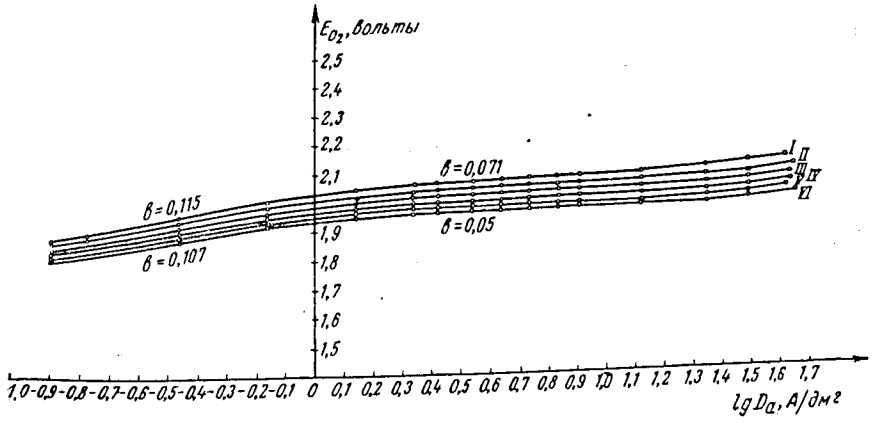

Рис. 6. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4—36,1 г/л [$H_2SO_4 \cdot 150H_2O$]. *I* — для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* — для $t = 70°$

в кривые. При низких плотностях тока эту зависимость можно рассматривать как линейную, в ряде случаев хорошо соблюдающуюся, но с повышением плотности тока кривые загибаются вверх с нарастающей крутизной.

На рис. 6 изображены кривые $E_a = f(\lg D_a)$ для концентраций серной кислоты, отвечающей гидрату $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$. Функция имеет хорошо

выраженную линейную зависимость: $E_a = a + b \lg D_a$, но при плотности тока $D_a = 138$ А / дм^2 меняет свой наклон.

При $\lg D_a$ около величины 1,3 и выше можно усмотреть небольшое отклонение линий вверх. Наклон кривых b выражается величинами от

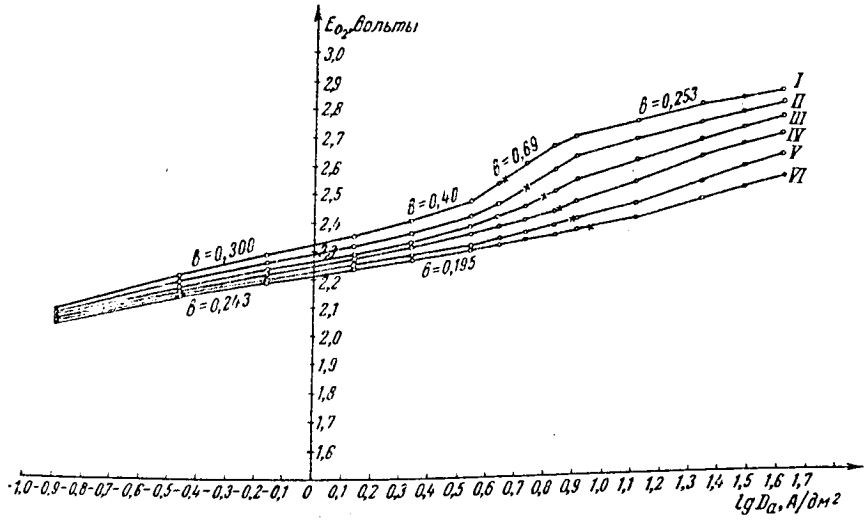

Рис. 7. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4 851 г/л [$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$]. Кривая I для $t = 20°$; II — для $t = 30°$; III — для $t = 40°$; IV — для $t = 50°$; V — для $t = 60°$; VI — для $t = 70°$

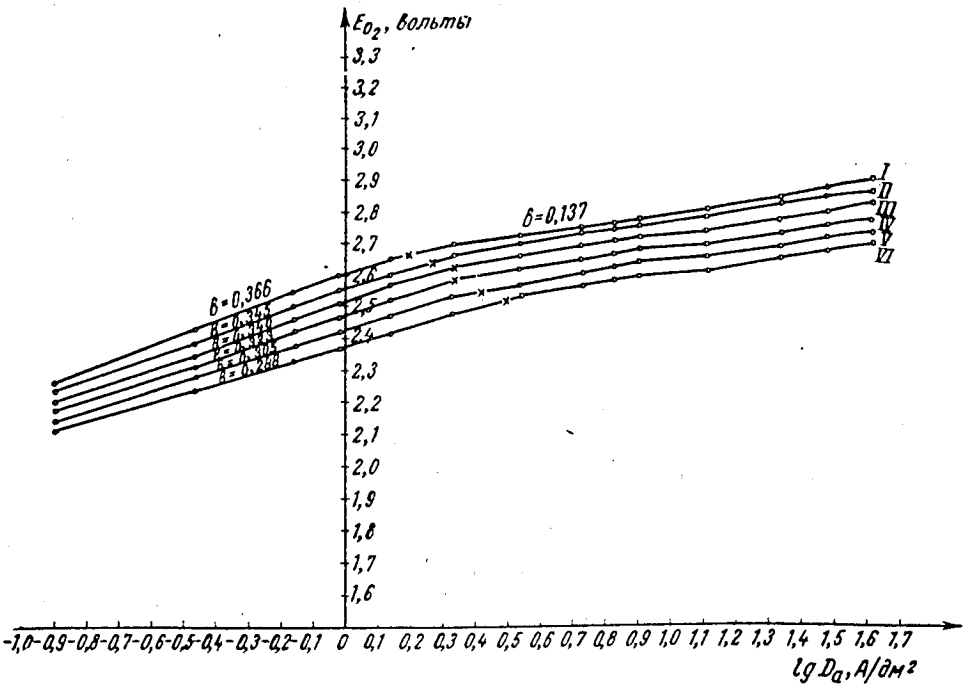

Рис. 8. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4 — 1207 г/л [$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$]. I — для $t = 20°$; II — для $t = 30°$; III — для $t = 40°$; IV — для $t = 50°$; V — для $t = 60°$; VI для $t = 70°$

0,115 до 0,107 для более низких (первых) участков кривых $\lg D_a$ и от 0,071 и до 0,05 для более высоких (вторых) участков, при температурах от 20° до 70°.

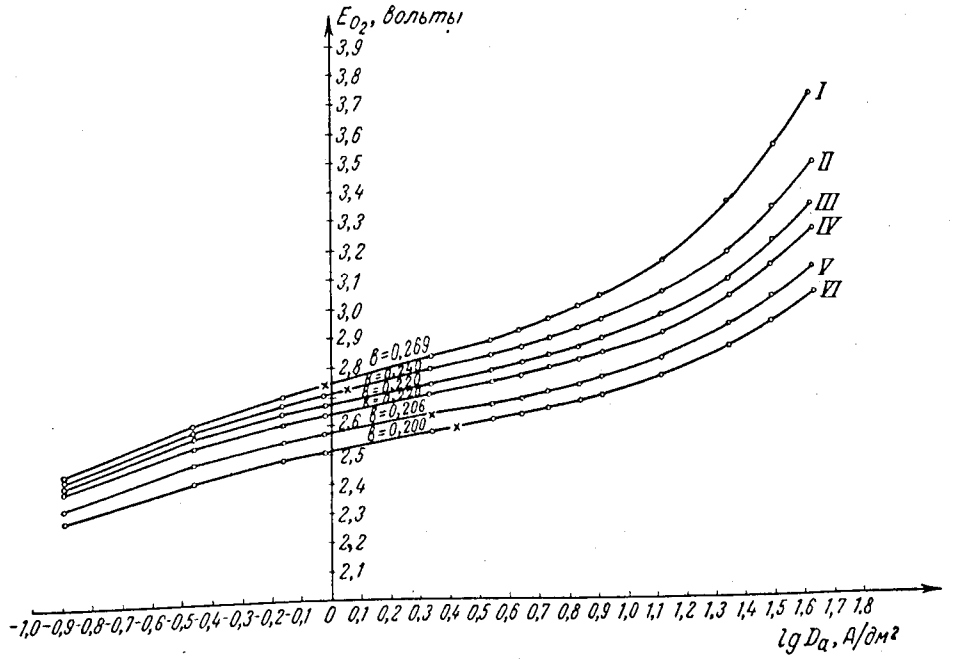

Рис. 9. Зависимость потенциала анода от логарифма пл. тока для концентрации H_2SO_4—1505 г/л [H_2SO_4. H_2O]. *I* — для $t = 20°$; *II* — для $t = 30°$; *III* — для $t = 40°$; *IV* — для $t = 50°$; *V* — для $t = 60°$; *VI* — для $t = 70°$

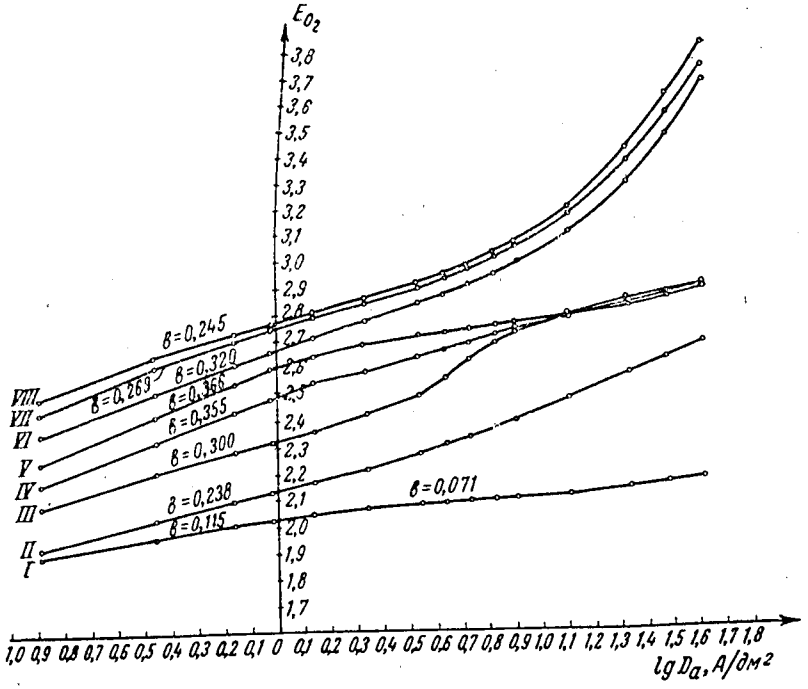

Рис. 10. Зависимость E_{O_2} от $\lg D_a$ для разных концентраций H_2SO_4 при $t = 20°$. *I* — концентрация H_2SO_4. 150 H_2O (36,1 г/л); *II* — концентрация H_2SO_4 417,9 г/л; *III* — концентрация H_2SO_4. $4H_2O$ (851 г/л); *IV* — концентрация H_2SO_4 1141 г/л; *V* — концентрация H_2SO_4. $2H_2O$ (1207 г/л); *VI* — концентрация H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — концентрация H_2SO_4. H_2O (1505 г/л); *VIII* — концентрация H_2SO_4 — 1759 г/л.

Для концентрации серной кислоты, равной 851 г/л ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$), функция $E_a = f(\lg D_a)$ (рис. 7) вначале близка к линейной зависимости; с коэффициентом $b = \frac{dE_a}{d \lg D_a} = 0{,}300$ при 20°, но при плотности тока, большей 1,38 А/дм², принимает сложный вид, что, очевидно, связано с началом окислительного процесса. Повышение температуры уменьшает значение коэффициента b, который при температуре 70° равен 0,243, и приближает функцию $E = f(\lg D_a)$ к прямой линии для всего исследуемого интервала плотности тока.

Для $D_a < 1{,}38$ А/дм² повышение температуры на 1° понижает значение коэффициента b на 0,00114.

На рис. 8 изображены кривые для концентрации H_2SO_4 1207 г/л ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$). В этом случае зависимость E_a приближается к линейной с изменением наклона прямых в районе точек, соответствующих началу окислительного процесса на аноде, для которого значение коэффициента b резко падает (с 0,366 для первого участка до 0,137 для второго участка). Повышение температуры уменьшает значение коэффициента b (0,00156 на 1° для первого участка), но не изменяет характера зависимости. Для концентрации, отвечающей гидрату $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 9), зависимость $E_0 = f(\lg D_a)$ имеет линейный вид только до $D_a = 4{,}31$ А/дм², после чего кривая резко загибается вверх. Значение коэффициента b для линейного участка равно 0,269 при температуре 20° и 0,20 при температуре 70°. С повышением температуры на 1° значение b уменьшается на 0,00138. Изучая изменение коэффициента b для всех исследуемых концентраций (рис. 10), можно сделать следующий вывод: для участка электролитического выделения кислорода коэффициент b возрастает с повышением концентрации и достигает своего максимального значения при концентрации H_2SO_4, соответствующей гидрату $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1207 г/л), после которой он начинает уменьшаться. Аналогично изменяется температурное понижение коэффициента b, имеющее наивысшее значение 0,00156 для гидрата $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

В существующей литературе встречаются различные предположения о природе анионов, участников анодных процессов при электролизе серной кислоты, начиная с практически чистой H_2SO_4 вплоть до ее анионов в разбавленных водных растворах. К числу таких анионов относятся ионы $[HSO_4(H_2O)_m]^-$ различной степени гидратации, учитываемые как анионы со своей химической индивидуальностью $[SO_4(H_2O)_m]^{--}$ и ионы OH^-. Поэтому в настоящее время у нас нет оснований с уверенностью утверждать, в каких случаях ведущим для анодного процесса является тот или иной анион.

Поэтому для характеристики отдельных электродных процессов мы ограничимся здесь лишь графическим изображением хода их поляризационных кривых и уже сделанными пояснениями к ним, также обсуждением зависимости между потенциалами и временем, протекшим с начала процесса.

Кривые потенциал — время

На рис. 11 изображены кривые потенциал — время, снятые для всех исследуемых концентраций при двух плотностях тока, соответствующих только процессу электролитического выделения кислорода и началу окислительного процесса. Ход полученных кривых говорит, что во всех случаях наблюдается рост потенциала анода во времени при постоянной D до некоторой определенной величины, после которой потенциал или остается постоянным, или слегка уменьшается.

Наибольший рост потенциала во времени замечен для концентраций серной кислоты, отвечающих существованием гидратов $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$

и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, несколько меньший для гидрата $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и наименьший для гидрата Менделеева $H_2SO_4 \cdot 150\ H_2O$.

В обратной последовательности изменяется устойчивость потенциала, обнаруженная при снятии поляризационных кривых.

Применение перемешивания почти не изменяет характер кривых потенциал — время.

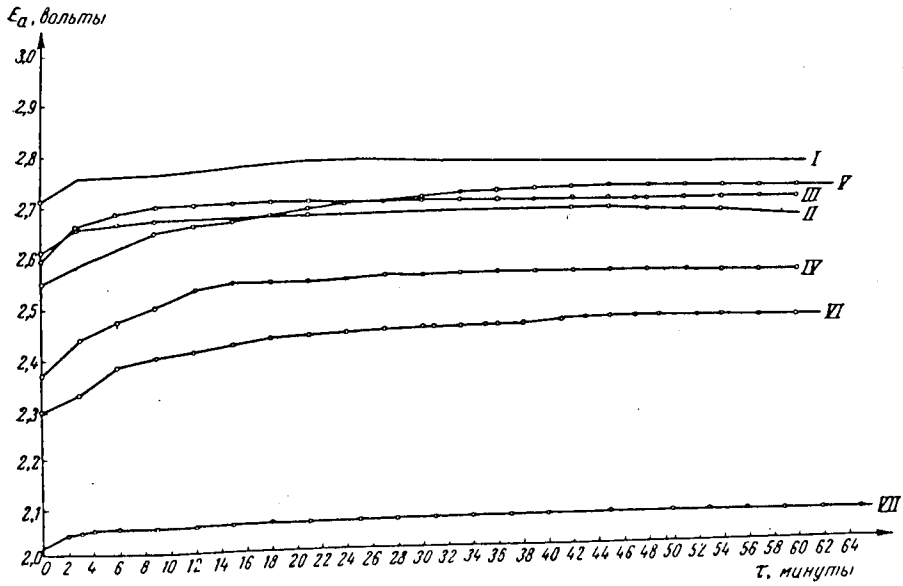

Рис. 11. Зависимость E_a от времени для характерных концентраций H_2SO_4 при $t = 20°$. Кривые *I* и *II* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$: *I* — $D_a = 0{,}950$ А/дм²; *II* — $D_a = 0{,}345$ А/дм²; *III* и *IV* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, *III* — $D_a = 1{,}550$ А/дм²; *IV* — $D_a = 0{,}345$ А/дм², *V* и *VI* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *V* — $D_a = 4{,}31$ А/дм²; *VI* — $D_a = 0{,}860$ А/дм²; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$; *VII* — $D_a = 2{,}0$ А/дм²

Электроокисление серной кислоты на аноде

Метод работы

При электролизе достаточно концентрированных растворов серной кислоты электролитическое выделение кислорода сопровождается вторым анодным процессом — окислением серной кислоты в надсерную. Поэтому нами производилось также особое исследование процесса электроокисления иона SO_4^{--} в $S_2O_8^{--}$ в зависимости от концентраций серной кислоты, соответствующих гидратам Д. И. Менделеева.

$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (851 г/л — 57,65%).
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1297 г/л — 73,1%).
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (1505 г/л — 84,5%).

Опыты проводились также и в промежуточных концентрациях H_2SO_4, приведенных в табл. 2.

Электролиз проводился в стеклянном сосуде, в котором анолит отделялся от католита при помощи асбестовой диафрагмы. Анодом служила платиновая пластинка, катодом — свинцовая. Электролизер снаружи охлаждался проточной холодной водой. Количество прошедшего электричества определялось при помощи медного кулометра.

Так как выход по току продуктов окисления служил основным критерием изучения процесса электроокисления серной кислоты в зависимости от ее концентрации, то все остальные факторы, влияющие на выход по

Таблица 2

Удельный вес при 15 °С	Содержание H_2SO_4 в г/л	% H_2SO_4
1,450	797,9	55,03
1,495	885,3	59,22
1,620	1141	70,42
1,720	1357	78,92
1,840	1759	95,60

току (плотность тока, температура электролита, обработка анода и др.), были сделаны постоянными:

Анодная плотность тока	0,5 А/см²
Катодная плотность тока	0,0258 А/см²
Сила тока	2,32 А
Поверхность анода	4,64 см²
Объем анолита	50 см³
Концентрация тока в анолите	46,5 А/л
Температура электролиза	10—14°

Выход по току надсерной кислоты и на весь активный кислород ($H_2S_2O_8$+ +H_2SO_5 в пересчете на $H_2S_2O_8$) определялся на основании анализов на $H_2S_2O_8$ и H_2SO_5, которые осуществлялись общеизвестным методом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование процесса электроокисления серной кислоты в зависимости от концентрации электролита

На рис. 12—16 даны кривые изменения выхода по току и содержания продуктов окисления H_2SO_4 в ходе электролиза для всех исследуемых

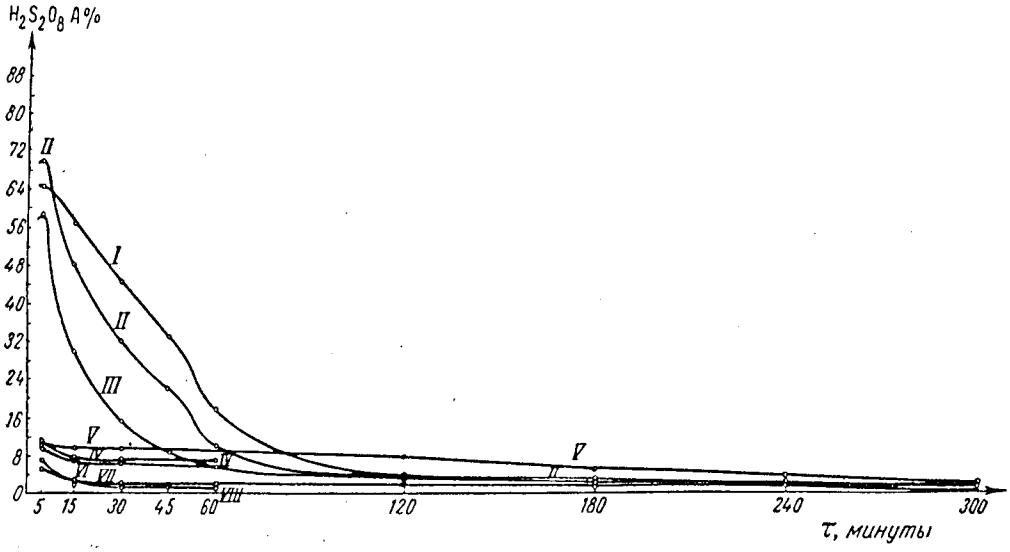

Рис. 12. Зависимость выхода по току $H_2S_2O_8$ от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для концентрации $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для H_2SO_4 1759 г/л

концентраций электролита. Кривые построены на основании опытов электролитического окисления серной кислоты, проведенных при вышеописанных условиях.

На рис. 12 изображена зависимость между выходом по току только надсерной кислоты и временем электролиза. Для концентраций серной кислоты, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева: $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (кривая *V*), $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (кривая *VII*) электролиз проводился в течение 5 час., а для промежуточных концентраций (кривые *I*, *III*, *IV*, *VI* и *VIII*) 1—2 часа. Из рисунка видно, что для всех исследуемых концентраций выход по току сильно зависит от времени электролиза. С увеличением времени выход по току уменьшается. Эта

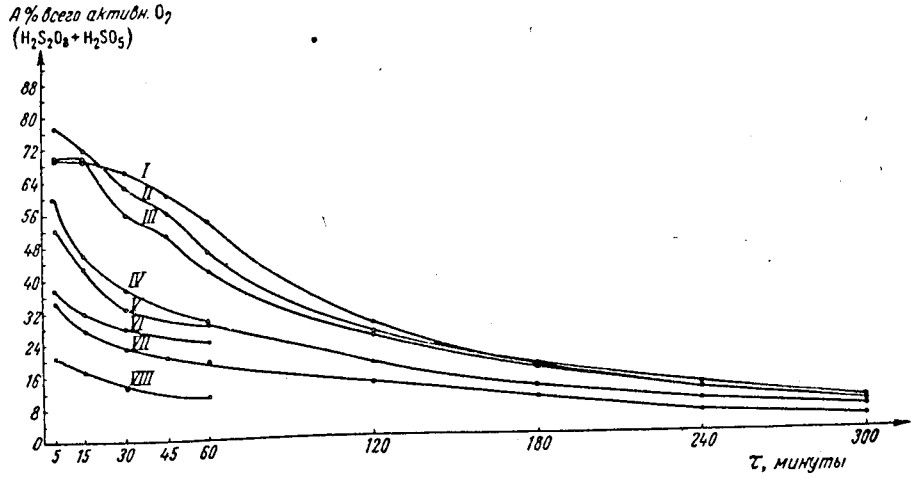

Рис. 13. Зависимость выхода по току активного O_2 от времени электролиза. Кривые. *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

зависимость наиболее ярко выражена для более слабых концентраций: 797,9 г/л (кривая *I*), 851 г/л (кривая *II*) и 885,3 г/л (кривая *III*); для них выход на втором часе электролиза становится меньше, чем выход по току для более высокой концентрации H_2SO_4 — 1207 г/л (кривая *V*).

Выход по току $H_2S_2O_8$ также сильно зависит и от содержания в растворе серной кислоты; с повышением ее концентрации он уменьшается.

Максимальное значение выхода по току, наблюдаемое на пятой минуте электролиза, соответствует гидрату $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*). Для всех других исследуемых концентраций, бо́льших и меньших, он имеет более низкое значение.

Если проследить изменение выхода по току $H_2S_2O_8$ для концентрации H_2SO_4 : 851, 797,9 и 885,3 г/л, то видно, что в первые 7 мин. электролиза выход для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ несколько выше, хотя концентрация его (851 г/л) является промежуточной. По прошествии 7 мин. выход по току $H_2S_2O_8$ для несколько более слабой концентрации (797,9 г/л) достигает выхода для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и становится несколько выше него. После 3 час. электролиза кривые *I*, *II* и *III* примерно сливаются в одну линию.

Для концентраций H_2SO_4 больше 1141 г/л (кривая *IV*) выход по току в ходе электролиза изменяется не так резко, как для кривых *I*, *II* и *III*.

Примерно после первого часа электролиза кривые *I*, *II*, *III* идут ниже, чем кривая *V*, а ход кривых *IV* и *VIII* после 8—12 мин. указывает на меньший выход $H_2S_2O_8$, чем для кривых *V* и *VII*.

На рис. 13 представлена зависимость выхода по току всего активного кислорода ($H_2S_2O_8 + H_2SO_5$) от времени электролиза. Кривые дают более упорядоченную картину хода окисления серной кислоты. На рисунке хорошо виден максимальный выход по току всего активного кислорода для гидрата $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (кривая *II*) в течение первых 20 мин. На всем ходе электролиза кривая *II* не пересекает кривую *V*, а кривые *IV* и *VIII* не пересекают кривых *VI* и *VII*, как это имело место для кривых рис. 12. Последнее обстоятельство объясняется тем, что для кривых *I*, *II* и *III* после первого часа электролиза, а для кривых *IV* и *VIII* еще раньше, имеет место более энергичное разложение надсерной кислоты, в результате чего выход по току для нее падает сильнее. Выход по току всего активного

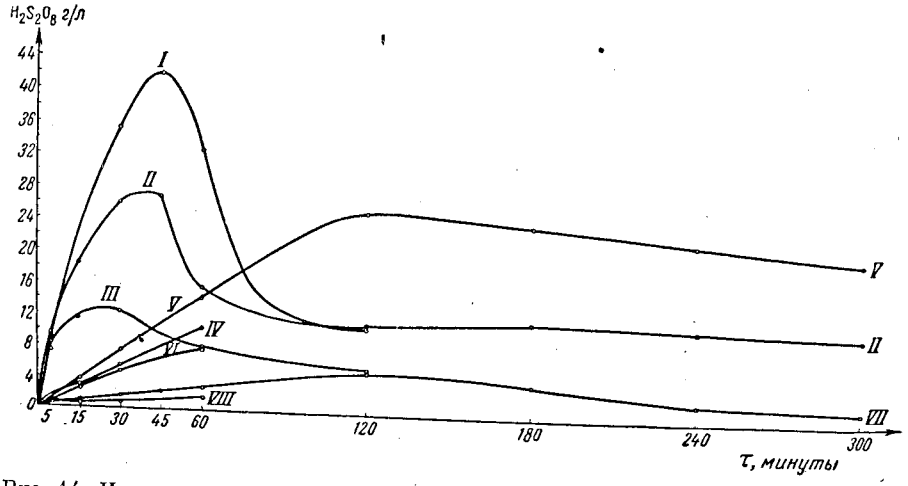

Рис. 14. Изменение концентрации $H_2S_2O_8$ в анолите от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4.4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для концентрации $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — для $H_2SO_4.H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

кислорода с повышением концентрации H_2SO_4 уменьшается во времени более плавно, чем это имело место для надсерной кислоты, так как здесь учитывается активный кислород, содержащийся в кислоте Каро.

На рис. 14 показано изменение содержания надсерной кислоты в анолите (в г/л) в ходе электролиза. Из этого рисунка видно, что для наиболее гидратированной серной кислоты имеет место максимум накопления $H_2S_2O_8$ в анолите, наблюдаемый в первые 30—45 мин. электролиза. С понижением концентрации серной кислоты величина максимума растет, хотя наступает при несколько более длительном времени электролиза. Примерно после второго часа электролиза содержание надсерной кислоты в анолите для всех концентраций серной кислоты остается практически постоянным на весь период наблюдения, что говорит о наступлении некоторого устойчивого соотношения между H_2SO_4, $H_2S_2O_8$, H_2SO_5. Для гидратов $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ содержание $H_2S_2O_8$ в анолите после второго часа электролиза слегка уменьшается.

На рис. 15 показано накопление кислоты Каро в ходе электролиза. Кислота Каро образуется в анолите за счет химического разложения надсерной кислоты, которое ускоряется с повышением концентрации серной кислоты и температуры электролиза. В первые минуты электролиза наибольшее содержание кислоты Каро наблюдается для концентрации H_2SO_4 1141 г/л (кривая *IV*). Близко к этой концентрации расположены кривые для гидратов $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Для более слабых концентраций H_2SO_4 (797,9; 851 и 885 г/л) накопление кислоты Каро сравнительно невелико, но в ходе развития процесса

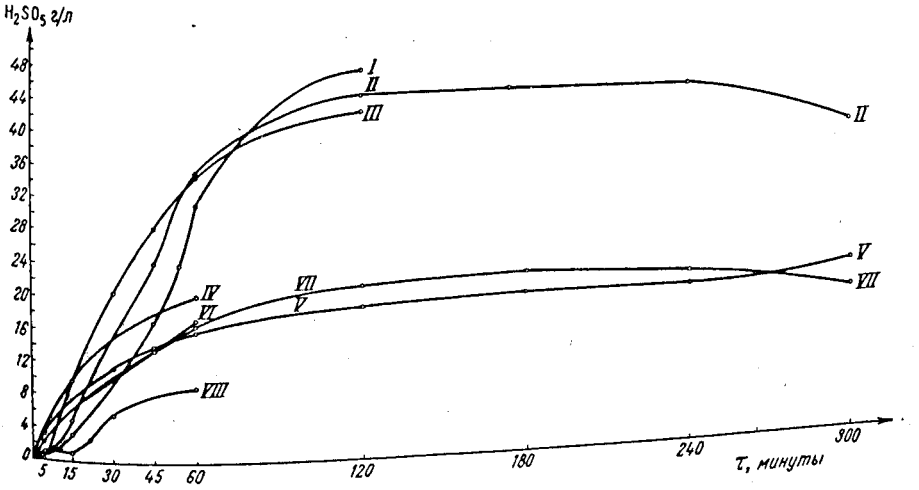

Рис. 15. Изменение концентрации H_2SO_5 в аноли́те в зависимости от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797, 9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для концентрации H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л
$H_4SO_4 \cdot 2H_2O$; *VI* — для концентрации

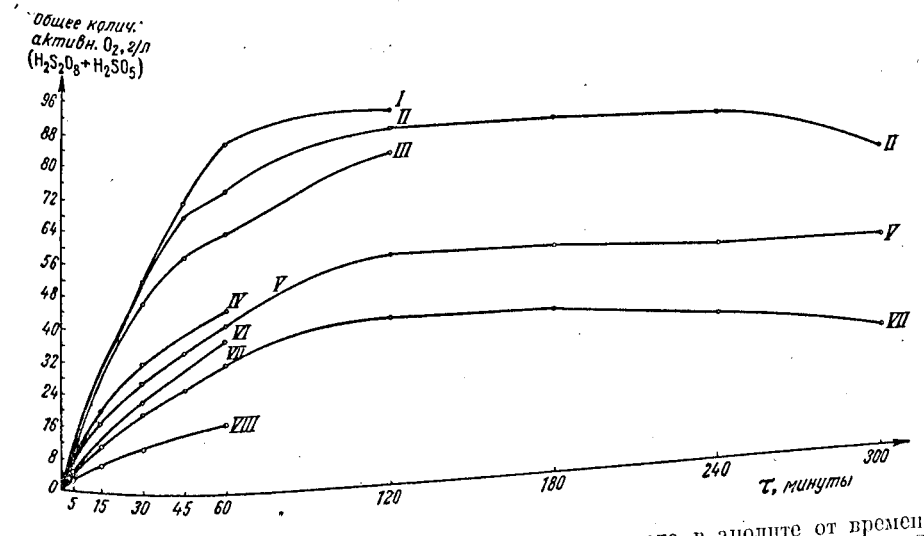

Рис. 16. Изменение общего содержания активного кислорода в аноли́те от времени электролиза. Кривые: *I* — для концентрации H_2SO_4 797,9 г/л; *II* — для $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; *III* — для концентрации H_2SO_4 885,3 г/л; *IV* — для H_2SO_4 1141 г/л; *V* — для $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, *VI* — для концентрации H_2SO_4 1357 г/л; *VII* — $H_2SO_4 \cdot H_2O$; *VIII* — для концентрации H_2SO_4 1759 г/л

оно растет значительно быстрее, чем для всех других концентраций, и после 30—45 мин. становится наивысшим.

Ход кривых можно объяснить изменением равновесия между реакциями:

$$2SO_4^{--} - 2e \rightarrow S_2O_8^{--};$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5;$$
$$H_2SO_5 + 2OH^- \rightarrow H_2SO_4 + O_2 + H_2O + 2e;$$
$$2OH^- - 2e \rightarrow O_2 + H_2O,$$

в зависимости от концентраций серной кислоты.

Изменение содержания всего активного кислорода в аполите в ходе электролиза показано на рис. 16. Видно, что для всех исследуемых концентраций содержание активного кислорода растет со временем до определенной величины, после чего становится постоянным и даже несколько падает. С повышением концентраций серной кислоты содержание всего активного кислорода в аполите уменьшается. Никаких максимумов и пересечений кривых, как это видно на двух предыдущих графиках, здесь не наблюдается.

Кривые рис. 16 соответствуют кривым выхода по току всего активного кислорода.

Таким образом, в ходе исследования процесса электроокисления серной кислоты в концентрациях, отвечающих существованию гидратов Д. И. Менделеева, установлено, что наивысший выход по току для $H_2S_2O_8$, наблюдаемый в первые 60 мин. электролиза, и наивысший выход по току всего активного кислорода за весь период электролиза соответствует серной кислоте с наибольшей гидратацией аниона. С понижением гидратации H_2SO_4 в целом, а также, следовательно, при меньшей гидратации аниона HSO_4, выход по току для всего активного кислорода падает. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с данными работы И. А. Изгарышева и А. А. Петровой [2], показавших рост выхода по току персульфатов с повышением гидратации аниона SO_4^{--}.

Нашими предшественниками по установлению связи между выходами указанных кислот с условиями электролиза были Эльбс, Шенгерр, Мюллер, Ферстер. Их числовые результаты при условиях, одинаковых с нашими или близких к ним, давали неплохие совпадения с ними, что указывало на достаточную воспроизводимость методов и на точность выполнения исследований.

Принципиальным отличием наших работ было то, что мы особое внимание уделили тем концентрациям, при которых возникают гидраты Д. И. Менделеева, появлению которых мы приписываем особое значение. Наше ожидание, что эти гидраты имеют вполне заметное влияние на ход анодного процесса и на его результаты, вполне подтвердилось.

Выводы

1. Впервые произведено исследование перенапряжения кислорода в растворах серной кислоты, соответствующих гидратам Д. И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

2. Подтверждена зависимость поляризации анода от концентрации электролита.

3. Получены логарифмические кривые $E_a = f(\lg D_a)$, которые при плотностях тока до наступления процесса электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$ имеют вид близких к прямым.

4. Найдены значения коэффициента b в уравнении Тафеля для исследуемых концентраций. Оказалось, что для высоких концентраций серной кислоты коэффициент b значительно выше, чем для низких концентраций.

Было обнаружено, что при плотностях тока до начала процесса анодного окисления серной кислоты коэффициент b возрастает с повышением концентрации кислоты до некоторого максимума, соответствующего гидрату $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

5. Получены потенциалы начала окислительного процесса на аноде. Найдено, что они уменьшаются с ростом гидратации аниона.

6. Изучен процесс электроокисления серной кислоты на аноде в зависимости от гидратации H_2SO_4. Показано, что наибольшие выходы по току надсерной кислоты за первый час электролиза и всего активного кислорода за весь период электролиза наблюдаются для растворов серной кислоты с наибольшей гидратацией ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$).

7. Обнаружена связь между максимумом выхода по току надсерной кислоты и всего активного кислорода и гидратацией аниона.

8. В результате определения максимального выхода по току надсерной кислоты, определения потенциала начала процесса окисления на аноде и исследования хода электролиза серной кислоты во времени получено подтверждение работы И. А. Изгарышева и А. А. Петровой, проведенной для персульфатов и говорящей о зависимости процесса электроокисления иона SO_4^{--} в ион $S_2O_8^{--}$ от гидратации анионов: чем сильнее гидратирован анион, тем легче до указанного предела идет процесс электроокисления серной кислоты.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
14.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, т. III, стр. 295. Госхимтехиздат, Л., 1934.
2. И. А. Изгарышев и А. А. Петрова, ЖФХ, 24, 881, 1950.