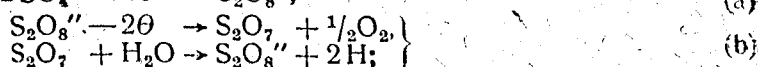


К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТА НАТРИЯ

О. Есин и Е. Алфимова

Как было показано при электролитическом образовании персульфата аммония¹, на аноде при достаточно больших плотностях тока ($\geq 2 \text{ А/см}^2$) и концентрациях сульфата ($= 8 \text{ г. экв/л}$) имеют место лишь два электро-ных процесса:



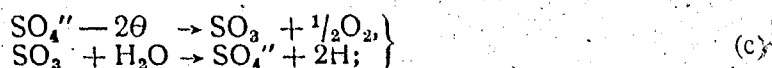
и выход по току A на персоль (или активный кислород) определяется уравнением:

$$A = \frac{c_4 \cdot 100\%}{c_4 + c_8} = \frac{(c_0 + 2c_8)}{(c_0 - c_8)} \cdot 100\% \quad (1)$$

в котором c_0 — начальная концентрация сульфата, а c_4 и c_8 — концентрации сульфата и персульфата в рассматриваемый момент электролиза.

Е. Ризенфельд и А. Соловьян² указали, что уравнение (1) может быть выведено более просто, чем это сделано ранее, если допустить, что ионы SO_4'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$ разряжаются пропорционально их концентрациям.

Далее, было установлено³, что, если при той же начальной концентрации сульфата уменьшать плотность тока ниже 2 А/см^2 , то на аноде кроме процессов (a) и (b) имеет место еще процесс:



и выход по току определяется более сложным уравнением:

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_8} - k \right) 100\% = \left(\frac{c_0 - 2c_8}{c_0 - c_8} - k \right) 100\% \quad (2)$$

Величина K , показывающая, как распределяется ток между процессами (a) и (c), уменьшается с увеличением анодного потенциала, плотности тока и начальной концентрации сульфата. Для данной плотности тока и начальной концентрации сульфата K является величиной постоянной.

Условия электролитического образования персульфата натрия несколько отличаются от условий образования персульфата аммония. Сравнительно небольшая растворимость сульфата натрия в воде по сравнению с суль-

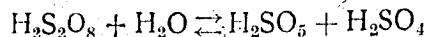
¹ О. Essin, ZS, Elektrochem., 32, 267 (1926).

² Е. Н. Ризенфельд и А. Соловьян, Zs. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband 405 (1931).

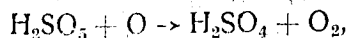
³ О. Essin и Е. Krylow, Zs. f. Elektrochem., 33, 107 (1927).

фатом аммония сильно увеличивает величину K и уменьшает тем самым выход по току. Проведенные нами ориентировочные опыты в аппарате с ртутным катодом (см. далее) с нейтральным насыщенным раствором сульфата натрия при температуре 22°C и плотности тока $4-5 \text{ А/см}^2$ показали, что даже при небольших еще концентрациях ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\approx 0,04 \text{ г. экв/л}$) выход по току очень мал, от 8 до 16%.

Для увеличения выхода по току увеличивают концентрацию ионов SO_4^{2-} , добавляя в электролит H_2SO_4 или применяя в качестве электролита вместо сульфата бисульфат¹. Однако увеличение концентрации ионов H^+ ускоряет², процесс образования кислоты Каро:

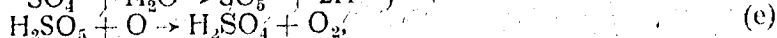
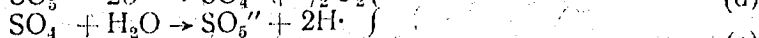
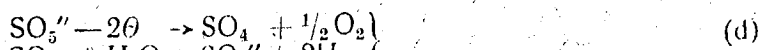


которая, взаимодействуя с анодным кислородом:



понижает выход по току на активный кислород³.

В опытах по изучению образования персульфата аммония подобное действие ионов H^+ , возникающих в этом случае благодаря лишь процессам (в) и (с), так как исходный электролит нейтрален, устранялось непрерывным добавлением в электролит соответствующих количеств NH_4OH . При электролитическом же образовании персульфата натрия уже исходный электролит содержит достаточную концентрацию ионов H^+ , чтобы при электролизе имело место образование кислоты Каро и связанное с ним усложнение анодного процесса. Таким образом в этом случае к процессам (а), (в) и (с) добавляются еще процессы (d) и (e):



так или иначе влияющие на выход по току активного кислорода. Если мы обозначим концентрации ионов SO_4^{2-} , SO_5^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ соответственно c_4 , c_5 и c_8 (гр. экв/л); то по аналогии с процессом образования персульфата аммония относительное количество электричества, идущее на разряд ионов SO_4^{2-} , будет равно:

$$\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8}.$$

Так как, однако, ионы SO_4^{2-} разряжаются по двум направлениям (а) и (с), причем на процесс (с) тратится часть тока, равная k , то выход по току активного кислорода был бы равен:

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8} - k \right) 100\%,$$

если бы не имел места процесс (e).

¹ Müller u. Schellhaas, Zs. f. Elektrochem., 13, 260 (1907). F. Skirrow u. E. Stein, Trans. Am. Electrochem. Soc., 38, 209 (1920).

² Eibs u. Schönherr, Zs. f. Elektrochem., 1, 470 (1895); Mugdan, Zs. Elektrochem., 9, 719 (1903); Taguri, Gaz. chim. ital., 32, II, 333 (1902); Levi u. Migliorini, Gaz. chim. ital., 36, II, 599 (1906); Green u. Masson, Journ. Chem. Soc., 97, 2083 (1910); H. Palle, Zs. f. anorg. Chem., 112, 97 (1910).

³ Müller u. Schellhaas, loc. cit. Anders, Dissert, Dresden (1913); H. v. Ferber, Dissert., Dresden (1913).

Предположим, что с анодным кислородом реагируют согласно схеме (е) только разряжающиеся на аноде ионы SO_5'' (но не вся находящаяся в электролите H_2SO_5), тогда скорость процесса (е) будет пропорциональна числу встреч ионов SO_5'' с атомами кислорода на поверхности электрода. Обозначив концентрации ионов SO_5'' и атомов кислорода на поверхности анода соответственно c_5' и c_0' , получим:

$$v = k_2 \cdot c_5' \cdot c_0'. \quad (3)$$

Уменьшение же выхода по току, вызываемое этим процессом, будет:

$$\frac{S \cdot v \cdot F}{i} = k_2 \cdot \frac{F \cdot S}{i} c_5' \cdot c_0',$$

где i — сила тока, F — константа Фарадея, а S — величина поверхности электрода.

Так как на всей поверхности электрода разряжаются только ионы SO_4'' , SO_5'' и $\text{S}_2\text{O}_8''$ и пропорционально своим концентрациям в электролите, то величина поверхности может быть представлена величиной, пропорциональной сумме концентраций этих ионов, т. е.

$$k_3 (c_4 + c_5 + c_8),$$

а концентрация ионов SO_5'' на поверхности:

$$c_5' = k_4 \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8}.$$

Подставим полученное выражение для c_5' в уравнение (3) и преобразуем его:

$$ak_2k_4 \cdot \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8} \cdot \frac{c_0'S}{\frac{ia}{F}}.$$

Величина $\frac{ia}{F}$, где a — электрохимический эквивалент кислорода, показывает, какое количество кислорода должно было бы теоретически выделиться в единицу времени, а величина $c_0'S$ — то, которое присутствует в данный момент на поверхности. Допуская, что количество присутствующего кислорода равно или пропорционально количеству кислорода, выделяющегося в секунду, находим, что отношение

$$\frac{c_0'S}{\frac{ia}{F}}.$$

Подставим полученное выражение для c_5' в уравнение (3) и преобразуем его:

$$ak_2k_4 \frac{c_5}{c_4 + c_5 + c_8} \cdot \frac{c'S}{\frac{ia}{F}}.$$

Будет равняться выходу по току кислорода, т. е.

$$k_5 \cdot \frac{c'S}{\frac{ia}{F}} = (1 - A).$$

Таким образом уменьшение выхода по току активного кислорода, вызываемое процессом (с), может быть выражено:

$$k_1 \frac{c_5(1-A)}{c_4 + c_5 + c_8},$$

а выход по току:

$$A = \left(\frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8} - k - k_1 \frac{c_5(1-A)}{c_4 + c_5 + c_8} \right) 100\%. \quad (4)$$

Обозначим начальную концентрацию ионов $\text{SO}_4^{''}$ через c_0 , тогда:

$$c_4 = c_0 - c_5 - 2c_8.$$

Заменив c_4 в уравнении (4), получим

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_8 - c_5}{c_0 - c_8} - k - k_1 \frac{c_5(1-A)}{c_0 - c_8} \right) 100\%.$$

Решая это уравнение относительно A , имеем:

$$A = \left[\frac{(1-k)c_0 - (2-k)c_8 - (1+k_1)c_5}{c_0 - c_8 - k_1c_5} \right] 100\%. \quad (5)$$

Константа k_1 зависит только от температуры, а k , по аналогии с процессом образования персульфата аммония, должна быть постоянной при заданной плотности тока и начальной концентрации ионов $\text{SO}_4^{''}$.

Если концентрация ионов $\text{SO}_5^{''}$ очень мала, как это имело место в опытах с персульфатом аммония, то уравнение (5) переходит (при подстановке $c_5 = 0$) в уравнение (2):

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_8}{c_0 - c_8} - k \right) 100\%.$$

С целью экспериментальной проверки уравнения (5) были проведены нижеследующие опыты. Конструкция электролизера была той же, что и в опытах с персульфатом аммония. Аппарат состоял из пористой диафрагмы размерами $l = 13 \text{ см}$ и $d = 5 \text{ см}$, наполненной ртутью (катод) и погруженной в цилиндрический стакан емкостью 600 см^3 . Анодом служила платиновая проволока диаметром $0,5 \text{ мм}$ и длиной 3 см , а в качестве электролита применялся раствор, содержащий различные количества сульфата натрия и серной кислоты. Для избежания излишнего увлечения концентрации ионов H^+ [главным образом, от процесса (с)] в электролит из бюретки непрерывно добавлялся с определенной скоростью концентрированный раствор едкого натра. Скорость прибавления его была выбрана из тех же соображений, что и при работе с персульфатом аммония. В цепь был включен медный вольтметр. Общее содержание активного кислорода ($\text{S}_2\text{O}_8^{''} + \text{SO}_5^{''}$) определялось обычным перманганатным методом, а концентрация кислоты Каро иодометрически.

О П Ы Т 1

Объем электролита $V=400 \text{ см}^3$, $t^\circ=13-16^\circ \text{C}$, начальная концентрация ионов $\text{SO}_4^{''}$ $c_0=14,55 \text{ г-экв/л}$, начальная концентрация ионов Na $c_{\text{Na}}=4,92 \text{ г-экв/л}$, начальная концентрация ионов H^+ $c_{\text{H}^+}=9,63 \text{ г-экв/л}$, сила тока $i=3\text{A}$, анодная плотность тока $D_A=6 \text{ A/см}^2$

Ампер-часы ам. ст.	$c_s + c_e$ г-экв/л	c_s г-экв/л	c_e г-экв/л	A% эксперим.	A% по уравн. (5)	$K_1=40$, $K=0,400$
3,21	0,174	0,164	0,010	58,3	57,6	
3,12	0,327	0,303	0,019	53,4	55,6	
3,02	0,475	0,450	0,025	54,0	53,6	
6,06	0,754	0,715	0,039	50,0	49,3	

При дальнейшем продолжении электролиза начинает выпадать твердый персульфат натрия.

О П Ы Т 2

$V=400 \text{ см}^3$, $t^\circ=20-28^\circ \text{C}$, $c_0=12,54$, $c_{\text{Na}}=7,04$, $c_{\text{H}^+}=5,50$, $i=3\text{A}$, $D_A=6\text{A/см}^2$

ам. ст.	$c_s + c_e$	c_s	c_e	A% эксперим.	A% по уравн. (5)	$K_1=40$, $K=0,446$
2,72	0,138	0,133	0,005	54,4	54,1	
3,33	0,301	0,291	0,010	53,3	51,0	
3,55	0,455	0,437	0,018	47,6	48,6	
3,19	0,574	0,550	0,024	42,8	46,2	
3,01	0,689	0,660	0,029	44,3	44,1	
6,10	0,880	0,836	0,044	33,0	38,6	
2,82	0,971	0,923	0,048	37,6	37,5	
8,69	1,195	1,127	0,068	27,4	27,7	
9,25	1,359	1,272	0,087	22,1	18,0	
10,63	1,461	1,364	0,097	12,9	12,0	

О П Ы Т 3

$V = \text{от } 360 \text{ до } 400 \text{ см}^3$, $t^\circ=23-26^\circ$, $c_0=8,55$, $c_{\text{Na}}=5,46$, $c_{\text{H}^+}=3,09$, $i=3\text{A}$, $D_A=6\text{A/см}^2$

$V \text{ см}^3$	ам. ст.	$c_s + c_e$	c_s	c_e	A% экспер.	A% по уравн. (5)	$K_1=40$ $K=0,459$
391	6,29	0,267	0,248	0,019	44,6	46,0	
386	3,14	0,403	0,379	0,024	43,7	42,4	
380	2,94	0,521	0,492	0,029	38,9	38,6	
375	3,05	0,631	0,589	0,042	34,2	31,7	
366	6,12	0,797	0,745	0,052	23,7	23,4	
200	2,97	0,872	0,815	0,057	19,2	19,2	

О П Ы Т 4

 $V = 400 \text{ см}^3, t^\circ = 23-28^\circ, c_0 = 12,8, c_{\text{Na}^+} = 7,43, c_{\text{H}^+} = 5,37, i = 3 \text{ А}, D_A = 6,0 \text{ А/см}^2$

ам. ст.	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	А% эксперимент	А% по уравн. (5)	$K_1 = 40$ $K = 0,487$
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	0,638	0,039	40,4	37,1	
3,15	0,823	0,779	0,044	35,0	34,9	
9,04	1,011	0,943	0,038	25,5	25,8	

О П Ы Т 5

 $V = 400 \text{ см}^3, t^\circ = 23-25^\circ, c_0 = 10,71, c_{\text{Na}^+} = 6,76, c_{\text{H}^+} = 3,95, i = 3,0 \text{ А}, D_A = 6,0 \text{ А/см}^2$

ам. ст.	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	А% экспер.	А% из уравн. (5)	$K_1 = 40$ $K = 0,426$
2,77	0,135	0,123	0,007	52,3	51,9	
3,32	0,238	0,218	0,010	50,0	52,8	
3,09	0,419	0,410	0,019	50,0	49,5	
3,11	0,562	0,541	0,021	47,4	47,6	
3,03	0,685	0,660	0,05	44,6	45,1	
6,16	0,900	0,84	0,036	40,2	39,3	
2,79	0,991	0,952	0,039	33,5	37,2	
4,99	1,134	1,033	0,048	36,2	32,1	
3,22	1,211	1,153	0,053	29,3	28,8	

О П Ы Т 6

 $V = 400 \text{ см}^3, t^\circ = 24-28^\circ, c_0 = 9,65, c_{\text{Na}^+} = 6,15, c_{\text{H}^+} = 3,10, i = 3 \text{ А}, D_A = 6,0 \text{ А/см}^2$

ам. ст.	$c_8 + c_5$	c_8	c_5	А% экспер.	А% из уравн. (5)	$K_1 = 40$ $K = 0,524$
6,00	0,225	0,214	0,011	40,2	42,3	
3,00	0,327	0,312	0,05	37,4	39,8	
6,15	0,523	0,49	0,021	35,5	34,4	
6,46	0,635	0,635	0,030	29,0	29,8	
9,32	0,915	0,877	0,038	25,3	22,2	
3,00	0,971	0,932	0,039	23,4	21,0	

Приведенные таблицы показывают, что уравнение (5) согласуется с достаточной точностью (в пределах ошибок измерений) с результатами опытов. Константа K_1 во всех опытах остается величиной постоянной, отвечающей средней температуре опыта -25°C (за исключением опыта 1, где средняя $t^\circ = 15^\circ\text{C}$). Однако величина ее ($K_1 = 40$) указывает, что разряд ионов SO_5'' вызывает, повидимому, кроме взаимодействия H_2SO_5 с анодным кислородом по схеме (е) еще какой-то новый процесс. В самом деле, если бы даже все разряжающиеся ионы SO_5'' реагировали с анодным кислородом, то наибольшая величина уменьшения выхода тока согласно процессу (е) достигала бы всего лишь

$$2 \cdot \frac{c_5}{c_0 - c_3}.$$

При величине же константы $k_1 = 40$ это уменьшение равняется, однако,

$$20 \cdot \frac{c_5}{c_0 - c_3},$$

если принять выход по току 50%. Таким образом очевидно, что разряд ионов SO_5'' и их взаимодействие с кислородом вызывают еще какую-то новую потерю тока, пропорциональную количеству реагирующих с кислородом ионов SO_5'' . Опытами Фербера¹ было установлено, что взаимодействие H_2SO_5 с кислородом вызывает некоторую деполяризацию анода. Понижение анодного потенциала, как известно, увеличивает число ионов SO_4'' , разряжающихся по схеме (с). Константа K_1 , таким образом, включает в себя также увеличение числа ионов SO_4'' , заряжающихся по схеме (с), пропорционально деполяризующему действию ионов SO_5'' , реагирующих при своем разряде с анодным кислородом. Уменьшение выхода по току от разряда иона SO_5'' , таким образом, складывается: из разряда самого иона SO_5'' , реакции его с кислородом и разряда некоторого количества ионов SO_4'' , по схеме (с), пропорционального деполяризации, вызванной процессом (е).

Константа K остается для каждого данного опыта величиной постоянной. Изменение ее в зависимости от состава электролита довольно сложно. Сопоставив ее величину с составом исходного электролита, получим следующую таблицу.

№ опытов	c_0	c_{Na}	c_{H}	K	$c_0 \cdot \frac{c_{\text{Na}}}{c_{\text{H}}}$
1	14,55	4,92	9,63	0,400	7,45
2	12,54	7,04	5,50	0,446	16,09
3	8,55	5,46	3,09	0,459	15,10
4	12,80	7,43	5,37	0,487	17,65
5	10,71	6,76	3,95	0,426	18,3
6	9,25	6,15	3,10	0,524	18,3

Исходный сульфат натрия в опытах 1, 2 и 3 был, другой марки, нежели в опытах 4, 5 и 6. Различный процент возможных примесей в нем

¹ Н. v. Ferber, Dissert., Dresden, S. 57 (1913).

(в обоих случаях невысокий, поскольку оба препарата химически чистые), мог, конечно, повлиять на величину анодного потенциала присутствием, например, ионов Cl^- или F^- . Константа K в опытах 1, 2 и 3 уменьшается, как и следовало ожидать, вместе с уменьшением начальной концентрации ионов SO_4^{2-} (c_0). В опытах же 4, 5 и 6 эта закономерность нарушается опытом 5. Известная симбатность наблюдается также между величинами K и соотношением $c_0 \frac{c_{\text{Na}^+}}{c_{\text{H}^+}}$.

Выводы

1. Необходимость применения сильно кислых растворов сульфата в процессе электролитического образования персульфата натрия, ведущая к накоплению заметных количеств кислоты Каро в электролите, сильно осложняющей анодный процесс, не позволяет применить в этом случае простейшие закономерности, установленные ранее для выхода тока при электролизе сульфата аммония.

2. Было предположено, что ионы кислоты Каро не только принимают участие в разряде пропорционально их относительной концентрации в электролите, но разряжаясь реагируют с анодным кислородом пропорционально числу встреч с ним на поверхности электрода. На основе этих предпосылок была выведена следующая зависимость для выхода по току активного кислорода.

$$A = \left[\frac{(1-k)c_0 - (2-k)c_s - (1+k_1)c_5}{c_0 - c_s - k_1c_5} \right] 100\%,$$

обращающаяся подстановкой $c_s = 0$ в уравнение, данное ранее для электролиза нейтральных растворов сульфата аммония:

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_s}{c_0 - c_s} - k \right) 100\%.$$

3. Выведенное уравнение было проверено опытами, которые проводились при постоянной силе, концентрации и плотности тока с различным составом электролита (менялась общая концентрация ионов SO_4^{2-} , а также ионов Na^+ и H^+). Уравнение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

4. Во всех опытах в согласии с выводом константа K_1 была постоянной. Однако большая численная величина ее заставляет предполагать, что пропорционально числу встреч разряжающихся ионов SO_5^{2-} с анодным кислородом увеличивается (благодаря деполяризации) число ионов SO_4^{2-} , разряжающихся с выделением кислорода по схеме (с). Константа K остается постоянной для заданного начального состава электролита. Зависимость ее от изменений последнего, повидимому, очень сложна.

ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN BILDUNG DES NATRIUMPERSULFATS

O. Jesin und E. Alfimowa

Zusammenfassung

1. Die Notwendigkeit der Anwendung von sauren Sulfatlösungen in Prozesse der elektrolytischen Bildung des Natriumpersulfats die zur Anreicherung der Carotschen Säure führt, und den Anodeprozess kompliziert macht gestattet nicht die schon früher für das Ammoniumpersulfat festgestellten einfachen Gesetzmäßigkeiten anzuwenden.

2. Es wurde angenommen, dass die SO_5'' -Ionen sich proportional ihrer relativen Konzentrationen entladen und mit dem anodischen Sauerstoff, proportional der Zahl der Begegnungen an der Elektrodenoberfläche, reagieren. Auf Grund dieser Annahme wurde folgende Gleichung für die Stromausbeute abgeleitet:

$$A = \left[\frac{(1-k)c_0 - (2-k)c_8 - (1+k_1)c_5}{c_0 - c_8 - k_1 c_5} \right] 100\%,$$

die sich bei $c_5 = 0$ in die für den Ammoniumpersulfatsbildungsprozess gegebene umwandelt:

$$A = \left(\frac{c_0 - 2c_8}{c_0 - c_8} - k \right) 100\%.$$

3. Die abgeleitete Gleichung wurde bei konstanter Stromdichte, Stromstärke und Stromkonzentration, geprüft (es wurde die Konzentration der SO_4'' und ebenfalls der Na und H variiert). Die Gleichung stimmt mit den experimentell gefundenen Resultaten befriedigend überein.

4. Die Grösse K war in allen Versuchen konstant. Jedoch veranlasst der grosse Zahlenwert der Konstante K_1 anzunehmen; dass die Zahl der SO_4'' Ionen, die sich nach Schema (c) mit Sauerstoffentwicklung entladen, proportional der Zahl der Begegnungen der sich entladenden SO_5'' -Ionen mit dem anodischen Sauerstoff wächst (infolge der Depolarisation). Die Grösse K bleibt konstant für jede gegebene Zusammensetzung des Anfankelektrolyten und bei Veränderung des letzteren wird der Zusammenhang, augenscheinlich, sehr kompliziert.