

В. И. ПАВЛОВ

**ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ПРОХОЖДЕНИИ
ТОКА ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ И ЖИДКУЮ ФАЗЫ**

**НОВЫЙ ТИП ЭЛЕКТРОЛИЗА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ
(ДЕСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ)**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 8 VII 1946)

Цветные реакции, происходящие в электролите при проникновении в него газовых ионов, могут быть использованы в качестве индикатора для установления глубины проникновения ионов в данный растворитель, т. е. для доказательства того, что газовый ион некоторое время существует и движется в данном растворителе. Именно, газовый ион электрическим полем можно направить из газа непосредственно в столбик чистого растворителя (например, воды), под которым находится какой-либо уже изученный раствор электролита, служащий в качестве индикатора реакции. При такой схеме для того, чтобы вызвать реакцию (цветную) в данном растворе, газовые ионы должны предварительно пройти сквозь слой растворителя. Если и в этих условиях в растворе будут наблюдаться реакции, повторяющие реакции, имевшие место в случае одного только исследуемого раствора, то это будет указывать на то, что ионы данного газа, хотя бы частично, проходят через толщу данного растворителя и, следовательно, могут в нем существовать. При проведении этого опыта прежде всего должна быть обеспечена резкая поверхность раздела между слоем исследуемого растворителя и нижележащего, граничащего с ним индикаторного раствора; далее, должны быть учтены возможные реакции между ионами исследуемого растворителя и индикаторного раствора; наконец, должны быть учтены и предварительно изучены возможные реакции при электролизе исследуемого растворителя с ионами данного газа. В качестве растворителя может быть, в частности, взята вода, что значительно упрощает дело в случае водных растворов электролита. Наиболее удобным газом для данного растворителя был бы такой, атомы которого не входят в состав молекул последнего. Однако это отнюдь не является обязательным условием.

Электролиз описанного типа дает возможность при помощи электрического поля ввести в растворитель, например в воду, и изолировать в ней ионы раствора только одного знака, отводя их нормальных партнеров противоположного знака в обратном направлении, т. е. от границы раздела растворитель—раствор в сторону раствора. Одновременно в тот же слой воды со стороны границы раздела газ—растворитель вводятся ионы исследуемого газа, заменяя для ионов раствора их нормальных партнеров, оставленных

в растворе. Таким образом, в нейтральной среде, например в воде, искусственно создается диссоциированное на ионы вещество, в состав которого входят парные ионы из разных фаз. Процесс молизации этих ионов с образованием новых продуктов представляет особого характера электролиз.

Указаний на электролиз такого типа в литературе не встречается; он открывает новые возможности в связи с тем, что с его помощью мы можем заставить реагировать такие ионы и в таких условиях, которые нельзя осуществить обычными химическими методами, которые не получаются при простом электролизе с газовым разрядом и безусловно не происходят при обычном электролизе.

При общем изучении химических реакций, производимых в электролитах газовыми ионами, которые в условиях нашей экспериментальной установки могут быть только однозарядными, в случае растворов солей с m -валентными ионами следует ожидать m элементарных реакций, заканчивающихся образованием нейтральной молекулы. При этом неизбежно приходится считаться с химическим действием на продукт начальной реакции того иона электролита, который имеет одинаковый знак с газовым ионом и является его естественным конкурентом. Эта роль соответствующих ионов электролита является досадным ограничением при изучении, например, процесса восстановления катионов солей отрицательными ионами газа. Так, при бомбардировке водного раствора Cu и Cu_2 ионами O_2^- и O^- вслед за первой ступенькой восстановления Cu^{++} до Cu^+ немедленно следует соединение иона одновалентной меди с ионами хлора и выпадение нерастворимого осадка CuCl . В этом случае процесс полного восстановления двухвалентного иона меди до металла чрезвычайно затрудняется. Однако, если встреча анионов газа с катионами электролита происходит не в среде раствора CuCl_2 , а в слое дистиллированной воды, то имеется полная возможность наблюдать и вторую ступеньку восстановления Cu^+ до Cu^0 .

Здесь будут описаны результаты применения электролиза «в дистиллированной воде» к восстановлению катионов Ag , Cu , Pb и Au из соответствующих водных растворов их солей.

Электролиз производился в открытом с обеих сторон U-образном сосуде, над одним коленом которого помещался платиновый электрод (катод) в газе (воздухе), а в другом колене находился второй платиновый электрод (анод), погруженный и исследуемый раствор электролита. На поверхность электролита в разрядном (катодном) колене был налит с соответствующими предосторожностями слой дистиллированной воды толщиной около 4–5 см. Специальные приемы наполнения электролизера двумя жидкостями позволяют получать весьма резкую границу раздела между водой и окрашенным раствором. Размытие границы вследствие диффузии наступает лишь спустя значительное время, и с ним можно было не считаться вовсе.

Начиная с первого момента замыкания тока и образования искры над катодным коленом электролизера, в столб воды сверху непрерывно поступают отрицательные ионы из воздуха (O_2^- и O^-), а снизу — катионы из раствора. Реакция их взаимодействия наблюдается по изменению прозрачности и появлению окраски воды вследствие образования в ней мельчайших нерастворимых частиц.

Следует отметить специфическую особенность нашего метода восстановления металлических катионов (M^+) в случае проведения процесса в воздухе, т. е. в случае использования в качестве восстанавливающих агентов отрицательных ионов (O_2^-) кислорода, газа, который сам по себе является окислителем. Тогда мы можем ожидать два основных совершенно противоположных эффекта.

1. Если при встрече M^+ и Γ^- соединения $M\Gamma$ не образуется и явление сводится к реакции $M^+ + \Gamma^- = M^0 + \Gamma^0$, то имеет место процесс окончательного восстановления: например $Cu^{++} + 2O_2^- \rightarrow Cu^0 + \uparrow 2O_2^0$ или $Cu^{++} + 2O^- \rightarrow Cu^0 + \uparrow O_2^0$, где направление стрелки вверх обозначает возвращение нейтрализованных ионов кислорода в газовую фазу.

2. Если, наоборот, соединения типа MO , MO_2 , MO_3 или MO_4 оказываются устойчивыми, то результат получается прямо противоположный: образуются соединения типа окисей или перекисей, например $Ag^+ + O^- \rightarrow AgO$ или $Pb^{++} + O_2^- + O^- \rightarrow PbO + \uparrow O_2$; $Pb^{++} + 2O^- \rightarrow PbO_2$ и т. п.

В качестве промежуточного случая укажем на возможность первичного восстановления катиона до металла и его последующего уже чисто химического окисления, именно — нейтральным атомом кислорода «in statu nascendi», возникшим в результате нейтрализации O^- в случае 1. В предыдущем пришлось бы тогда изменить направление стрелки у образовавшегося в процессе нейтрального O^0 , так как процесс химического окисления препятствовал бы ему вернуться в газовую фазу.

Раствор азотнокислого серебра. В этом случае процесс начинается в верхней части столбика воды и затем постепенно распространяется вниз. Образуется серая взвесь с отдельными черными крупинками, падающими на дно катодного колена электролизера. Такие же черные комочки отделяются от платинового анода, погруженного в раствор, и собираются на дне анодного колена электролизера. Химический анализ показал, что мы получили, с одной стороны, коллоидальный раствор металлического серебра, а с другой стороны, — окись серебра Ag_2O . Черные частички из обоих колен электролизера оказались идентичными, — как известно, окись серебра образуется при анодном окислении серебра в обычном электролизе.

Растворы хлорной, сернокислой и азотнокислой меди. Во всех случаях процесс протекает одинаково: в столбике воды появляется, постепенно заполняя его, бурая взвесь, которая частично коагулирует и дает мелкие непрозрачные частички золотистого цвета. Анализом можно убедиться в том, что эти частички представляют собой металлическую медь, а взвесь — коллоидальный раствор меди. Совершенно естественно, что различие анионов в разных растворах при нашем методе не может играть никакой роли в ходе реакций восстановления одних и тех же катионов.

Раствор уксуснокислого свинца. В столбике воды появляется и постепенно распространяется по его объему серовато-желтая тонкая взвесь, которая коагулирует в желтые хлопья и непрозрачные частички темносерого цвета. Эти частички являются металлическим свинцом.

Раствор хлорного золота. Процесс протекает подобно предыдущим случаям. Столбик воды приобретает розовато-фиолетовую окраску, характерную для раствора коллоидального золота.

Итак, во всех перечисленных случаях электролиза «в дистиллированной воде» мы показали возможность полного восстановления одновалентных, двухвалентных и трехвалентных катионов до соответствующих металлов при помощи отрицательных ионов кислорода (O_2^- и O^-), входящих в воду. Непосредственное устойчивое соединение катиона с ионом кислорода в заметном для анализа количестве наблюдалось для случая серебра и свинца, а в двух других случаях, в основном, имела место только передача заряда. Описанные опыты можно рассматривать также как новый способ получения коллоидальных растворов металлов.

В заключение следует отметить, что схема электролиза «в воде» может иметь применение и в технике обычного электролиза, т. е. в случае выделения металла на катоде, погруженном в воду, соприкасающуюся с раствором электролита. При этом способе электролиза отпадает необходимость в сложной рецептуре приготовления электролитической ванны, так как процесс осаждения металлических ионов на катоде всегда будет происходить в особой среде с заранее заданными химическими свойствами: чистая вода (нейтральная), вода подкисленная или защелоченная. Выбор среды определяется индивидуальными особенностями того или иного металлического катиона и требованиями того или иного качества металлического покрытия катода.

Поступило
8 VII 1946