

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и М. Г. ХАЧАТУРЯН

## ЗАВИСИМОСТЬ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ПЕРХЛОРАТОВ ОТ КАТИОНА ИСХОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

К настоящему времени довольно глубокому изучению подверглись лишь анодные процессы получения перхлоратов натрия и калия из их хлоратов, взятых в качестве исходных веществ. Результаты электролиза перхлоратов других катионов описаны в литературе лишь мимоходом и весьма поверхностно (1).

Настоящее исследование предпринято нами с целью изучения хода процесса, начинающегося с разряда  $\text{Cl}^-$ , переходящего в том же электролизере в  $\text{ClO}_4^-$  через последовательный непрерывный ряд превращений  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ . При этом предметом особого внимания должны быть особенности влияния катионов на ход процесса при подборе одинаковых режимов электролиза для каждой из солей, в первую очередь для  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ .

Последние две соли никогда не использовались для последовательного превращения в перхлораты; сперва получались хлораты при одном режиме, а затем их переводили в перхлораты при другом режиме; чаще всего с помощью электролиза получали  $\text{NaClO}_3$ , чтобы затем превратить его в  $\text{KClO}_3$  с помощью химической реакции



Поэтому весьма актуальным является выяснение возможности применения других хлоридов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  для непосредственного получения хорошо растворимых перхлоратов в целях их технического использования или для их перевода в  $\text{KClO}_4$ .

Исследование процессов непрерывного электролиза хлоридов вплоть до образования перхлоратов. Данная группа экспериментов производилась с растворами хлоридов кальция, натрия, калия и бария с использованием обычной аппаратуры для электролиза и для получения поляризационных кривых (без диафрагмы).

В самом начале электролиза  $\text{CaCl}_2$  происходило выделение хлора; вслед затем появлялся гипохлорит и хлорат, и лишь спустя некоторое время наш реактив (метиленовая синь) обнаруживал первые признаки перхлората, концентрация которого после этого быстро нарастала. После прохождения через систему соответствующего количества электричества (12—20 ампер-часов, в зависимости от условий)  $\text{CaCl}_2$  практически нацело был переведен в  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ .

В табл. 1 приведены необходимые данные для характеристики более типичных примеров выполненных нами электролизезов.

Из данных табл. 1 видно: 1) Образование перхлората кальция может при подборе благоприятных условий протекать весьма гладко

с практически полным использованием хлорида. 2) Наибольший выход перхлората по веществу (от 98,7 до 99,7%) имеет место в довольно широких пределах изменений температуры (от 24 до 42°), а по току (~88—89%) — в пределах от 22 до 28°. Первоначальная величина

Таблица 1

Условия и результаты электросинтеза  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  из  $\text{CaCl}_2$  при силе тока  $i=6\text{A}$  и анодной плотности тока  $D_a=0,5\text{A}/\text{дм}^2$

Концентрация N	Темп. электро- лита	Продолжитель- ность электролиза в часах	Общее число Ah	Среда в электролизере	Добавка в раст- вор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Число Ah, соотв. первым призна- кам $\text{ClO}_4^-$	Результаты анализа продукта в %			Выход в % по току
							хлорид	хлорат	перхлорат	
4	70	5	30	Сл. кисл. . . . .	Нет	18	0,59	25,23	74,18	52,5
4	70	5,5	33	» » . . . . .	»	17	0,63	27,0	72,37	50,7
4	65	5	30	» » . . . . .	»	17	0,60	25,0	74,4	53,8
4	70	5	30	» » . . . . .	0,2%	16	—	20,0	80,0	57,0
4	45	4,5	27	Сл. щелоч. . . . .	Нет	14	0,21	1,45	98,34	70,1
4	43	4	24	Сл. кисл. . . . .	»	13	—	1,3	98,7	72,3
4	42	4,5	27	» » . . . . .	0,2%	14	—	0,7	99,3	76,5
4	25	4	24	Сл. щел. . . . .	Нет	16	—	0,8	99,2	79,0
4	28	4,5	27	» » . . . . .	»	15	—	0,9	99,1	87,8
4	22	5	30	Сл. кисл. . . . .	0,2%	12	—	0,4	99,6	89,0
4	23	4	24	Сл. щел. . . . .	Нет	15	—	0,7	99,3	88,0
4	21	4,5	27	Нейтр. . . . .	»	13	—	0,3	99,7	85,0
4,6	23	7	42	» . . . . .	»	18	0,7	0,4	98,9	84,0
6	70	7,5	45	Сл. щел. . . . .	»	20	0,7	26,4	72,9	54,7
6	65	8	48	Сл. кисл. . . . .	0,2%	20	1,5	25,0	73,5	53,2
6	69	7,5	45	» » . . . . .	0,2%	20	—	27,0	73,0	55,1

pH имела в наших условиях мало значения, однако щелочная реакция все же снижает выход, т. е. вредит процессу. 3) Повышение концентрации хлорида не компенсирует вредного действия (на выход) большого увеличения температуры — до 65—70°.

Таблица 2

Условия и результаты электросинтеза перхлоратов из 3,6 N  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  при силе тока  $i=6\text{A}$  и анодной плотности тока  $D_a=0,5\text{A}/\text{дм}^2$

Исходное вещество	Темп. электро- лита	Продолжитель- ность электроли- за в часах	Общее число Ah	Среда в электролизере	Добавка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в ра- створ	Число Ah, соотв. первым призна- кам $\text{ClO}_4^-$	Результаты анализа в %			Выход по току в %
							хлорид	хлорат	перхлорат	
KCl . . . . .	25	16	96	Сл. кисл.	0,2%	20	5,0	45,0	50,0	47,3
KCl . . . . .	24	20	120	Сл. щел.	Нет	18	20,2	40,8	39,0	35,0
NaCl . . . . .	25	20	120	Сл. кисл.	0,2%	19	—	53,7	46,3	48,2
NaCl . . . . .	25	23	138	Сл. щел.	Нет	16	1,0	50,3	48,7	37,5
NaCl . . . . .	23	18	108	Сл. кисл.	0,2%	17	—	49,0	51,0	49,7
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	25	5,5	33	» »	Нет	12	—	0,8	99,2	89,3
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	25	4,5	27	Сл. щел.	»	13	—	0,6	99,4	88,5
$\text{NaCl}_2$ . . . . .	70	23	138	Сл. кисл.	0,2%	20	12,2	48,7	39,1	35,3

Электролиз хлоридов калия и натрия. Электролиз был проведен совершенно аналогично тому, как он был выполнен в вышеописанных опытах с растворами хлористого кальция. При

этих последних экспериментах выяснилось, что электролиз идет в основе аналогично тому, что наблюдалось для растворов хлористого кальция, но с совершенно другими количественными результатами, как видно из табл. 2.

Постоянными условиями для данных опытов были те же концентрация электролита, плотность и сила тока; в качестве низкой поддерживалась температура, в среднем,  $24^\circ$ , а примером высшей служила температура  $70^\circ$ .

Разбор числового материала табл. 2 дает возможность сделать следующие выводы: 1) При электролизе хлоридов калия и натрия получаются не только гипохлориты и хлораты, но и перхлораты, образующиеся, несмотря на то, что в растворе существуют ионы хлора; к концу опытов они оставались в большом количестве, когда в качестве исходного раствора был  $KCl$ , и в значительно меньшем — для раствора  $NaCl$ . 2) Различие  $CaCl_2$  от  $KCl$  и  $NaCl$  заключается в том, что переход первой соли в перхлорат совершается практически полностью и в значительно более короткий срок. Так, после введения 120 ампер-часов электроэнергии осталось неиспользованным 20,2% хлористого калия, между тем как при тех же условиях 27 ампер-часов (при постоянной  $i$ ) вызвали образование 99,4% перхлората кальция, причем сохранились неокисленными 0,6%  $KClO_3$ . Очевидно, выход по току и веществу для  $CaCl_2$  несравненно благоприятнее. 3) Показано, что кислая среда чаще тоже более благоприятна для синтеза, чем щелочная. 4) Повышение температуры до  $70^\circ$  сильно ухудшило выход перхлората.

Получение поляризационных кривых для растворов хлористого кальция. Кривые получались достаточно воспроизводимо при перемешивании анолита с воздухом, причем наблюдалось удовлетворительное совпадение кривых при возрастании силы и плотности тока и их уменьшении.

Первые следы перхлората обнаруживались по зеленой окраске индикатора уже при  $D = 0,084 - 0,091$  А/см<sup>2</sup>; фиолетовая окраска появлялась при  $D = 0,240 - 0,275$  А/см<sup>2</sup>. Появление зеленой окраски соответствовало наиболее характерным изломам кривых, указывающим, вероятно, на условия образования первых следов перхлората на аноде; фиолетовая окраска отвечает плавно восходящим ветвям кривых, лежащим выше района диаграмм, характеризуемого упомянутыми изломами кривых. Рис. 1 показывает ход кривых в зависимости от температуры для 4N (кривые I, II) и 2N (кривые III, IV) растворов хлорида кальция. Рис. 2 характеризует ход процесса для хлоридов калия, натрия и кальция при  $t = 25^\circ$  и для 3,6N растворов — в присутствии бихромата калия.

Электролиз раствора хлористого бария. Для 1N раствора хлористого бария была построена поляризационная кривая при  $t = 20^\circ$ , сильно отличающаяся от кривой для хлорида кальция; она имеет лишь один плавный переход от нижней очень небольшой

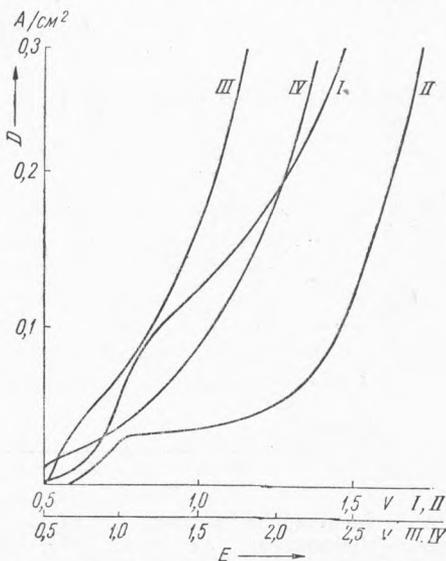


Рис. 1. I —  $CaCl_2$  4N раствор,  $t = 70^\circ$  С; II —  $CaCl_2$  4N раствор,  $t = 25^\circ$  С, среда кислая; III —  $CaCl_2$  2N раствор,  $t = 70^\circ$  С; IV —  $CaCl_2$  2N раствор,  $t = 20^\circ$  С, среда кислая

восходящей ветви к верхней, имеющей вид прямой линии. Метиле-  
новая синь дала зеленое окрашивание при  $D = 0,08 \text{ A/cm}^2$ .

Эти наблюдения показывают, что образование перхлората начи-  
нается уже на ранней стадии электролиза, причем последовательное  
превращение хлор-иона в ион перхлората совершается плавно при  
всех условиях, отраженных на данной кривой.

О причинах различия электродных процессов для  
изученных солей. Большие различия, существующие между  
солями с катионами первой группы периодической системы и соля-  
ми с катионами второй группы,

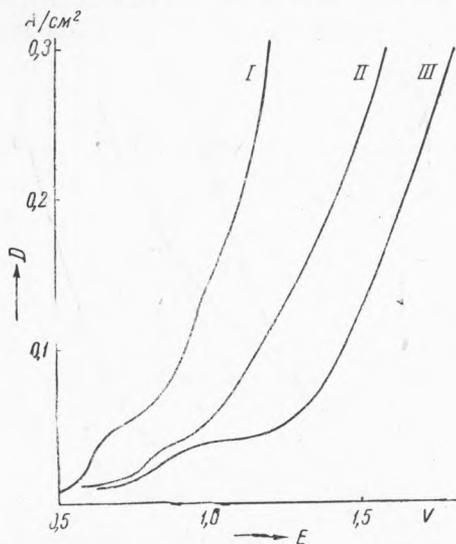


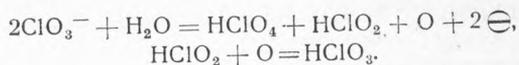
Рис. 2. I—  $\text{KCl}$ , 3,6N раствор,  $t = 25^\circ \text{C}$ ; II—  
 $\text{NaCl}$  3,6N раствор,  $t = 25^\circ \text{C}$ ; III—  $\text{CaCl}_2$   
3,6 N раствор,  $t = 25^\circ \text{C}$ , среда кислая

а также различие между влия-  
нием катионов каждой из групп  
подсказывают, что разгадку явле-  
ний следует искать в различии  
влияний разных катионов на анод-  
ный процесс. Такое влияние уже  
неоднократно констатировалось  
(<sup>2</sup>) для некоторых электрохими-  
ческих процессов и многочис-  
ленных химических реакций.

В настоящее время трудно еще  
разработать удовлетворительную  
теорию явления, но для ее соз-  
дания можно наметить два сле-  
дующих направления: а) элект-  
рохимические свойства ионов за-  
висят от их активности; катионы  
должны влиять на активность  
анионов, зависящую от ионной  
силы растворов, например со-  
гласно уравнению Ньютона—  
Джильберта Льюса; б) различие  
между анодными процессами за-

висит от индивидуального влияния катионов на степень гидратации  
анионов.

Электролиз  $\text{KClO}_3^*$ . Дополнительно к описанным экспериментам  
был исследован обоими способами известный уже раньше процесс  
получения перхлората калия из хлората и уточнены некоторые его  
детали. Так, например, было установлено, что бихромат, вводимый  
в раствор для предохранения перхлората от восстановления на като-  
де, влияет также на анодный процесс, как это видно из соответ-  
ствующей поляризационной кривой. Кроме того, было уточнено, что  
щелочная реакция раствора понижает выход перхлората, что под-  
тверждает справедливость следующей схемы течения анодного про-  
цесса:



Поступило  
20 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Förster, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, 1922; *Handb. der technischen Elektrochemie*, 2, 1, V. Engelhardt, 1933; Н. А. Изгарышев, *Электрохимия и ее техническое применение*, 1931; E. Blau und R. Weigand, *Z. Elektrochem*, 27, 1 (1921); А. Ф. Сагайдачный, Н. И. Василенко и А. О. Скиртюманский, *Тр. научных ин-тов НКТП СССР*, 18 (1934). <sup>2</sup> N. Isgarichew u. S. Berkman, *Z. Elektrochem.*, 37, 4 (1922); Н. А. Изгарышев и Н. М. Груздева, *ЖРФХО (хим. часть)*, 62 (1930); Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, *ЖОХ*, 6, 1207 (1935).

\* В работах по электролизу  $\text{KClO}_3$  участвовала К. Г. Беркман.