

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

О ВЛИЯНИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ НА ТЕЧЕНИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ИХ ХЛОРИДОВ

В предыдущей нашей статье ⁽¹⁾ мы показали наличие коренных различий всего хода анодного процесса при электролизе хлоридов калия и натрия, с одной стороны, и кальция — с другой.

В настоящей статье мы приводим результаты изучения хода электролиза и поляризационные кривые для хлоридов лития, магния и бария в целях дальнейшего накопления специально подобранного материала для выяснения причин указанных различий в действии катионов.

При изучении хода электросинтеза в электролизере использовались те же платиновые гладкие электроды, как и в предыдущей работе

Таблица 1

Продолжительность в час.	Общее количество в Ач	Темп-ра в °С	Результаты в г				Результаты в %			Выход по току в %	Число Ач, после которого полагается перхлорат
			всего сух. вещества	В том числе:			хлорид	хлорат	перхлорат		
				хлорид	хлорат	перхлорат					
а) Электролиз LiCl (конц. 152,6 г на 1 л)											
3,3	20	27	7,97	0,54	1,517	5,915	6,77	19,03	74,2	60,2	10
3	18	26	8,01	0,05	0,15	7,81	0,625	1,875	97,5	94,09	9
3	18	26	8,05	0,02	0,17	7,86	0,24	2,10	97,66	94,7	10
4	24	60	7,43	—	0,98	6,45	—	13,2	86,8	57,2	15
3	18	25	8,12	—	0,09	8,03	—	1,18	98,82	96,7	9
б) Электролиз MgCl ₂ ·2H ₂ O (конц. 215,3 г на 1 л)											
8	48	26	10,49	0,08	1,069	9,35	0,76	10,19	89,05	37,4	25
9	54	25	11,35	0,01	0,95	10,39	0,07	8,4	91,53	37,0	28
9	54	27	10,95	—	0,83	10,12	—	7,6	92,4	36,1	26
12	72	71	11,8	0,10	1,75	9,95	0,85	14,8	84,35	26,9	52
в) Электролиз BaCl ₂ ·H ₂ O (конц. 374 г на 1 л)											
8,3	50	70	11,25	0,01	0,17	11,07	0,1	1,5	98,4	22,6	25
9,2	55	70	12,05	—	0,20	11,85	—	1,7	98,3	28,02	28
10	61	70	13,32	—	0,17	13,15	—	1,3	98,7	28,34	25
6,6	40	25	14,41	0,03	0,22	14,16	0,2	1,5	98,3	45,7	16
6	35	25	14,72	0,01	0,33	14,38	0,1	2,8	97,1	52,6	14
5	30	25	15,17	0,03	0,31	14,83	0,3	2,0	97,7	66,47	18

(объем раствора 70 мл); платиновые же электроды применялись для получения поляризационных кривых (в аппарате, рис. 1). Для качественного и количественного химического изучения хода процесса применялись те же способы, что и в предыдущей работе.

Все опыты проводились в 3,6 N растворах, в слабо кислой среде, при плотности тока $D=0,5$ А/см² в случае электросинтезов.

Результаты опытов, важные для характеристики особенностей течения процессов, представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 уже сами по себе показывают, как сильно зависят результаты электролиза трех хлоридов от их катионов. Однако, чтобы

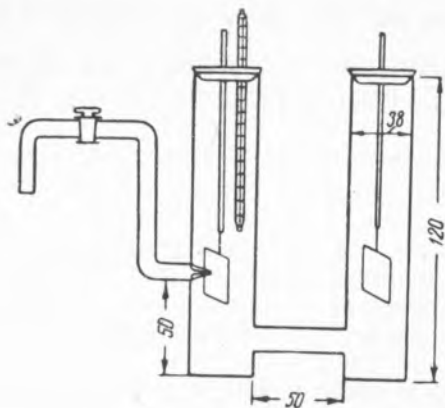


Рис. 1

более конкретно подчеркнуть особенности этих результатов, выразим эти различия числом г-экв. перхлоратов на 1 Аh для каждого из хлоридов, включая и те, электролиз которых был описан в упомянутой нашей статье (1) (табл. 2).

Таблица 2

Соли	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂
Среднее число г-экв. на 1 Аh	0,0041	0,00105	0,0011	0,00195	0,0047	0,0022
Выход по ток в %	94,4	48,9	47,3	36,8	89,3	54,7
Энергия гидратации катиона в ккал. по Берналлю	136 экс. 131 выч.	114 экс. 116 выч.	94 экс. 92 выч.	490 экс. 495 выч.	410 экс. 410 выч.	346 экс. 350 выч.
Число вольт и ампер для первых точек перегиба поляризационных кривых	0,77— 1,08 V, 0,096— 0,112 А	0,9 V, 0,5 А	—	1,0— 1,2 V, 0,022— 0,060 А	0,7— 0,72 V, 0,015 А	1,31— 1,5 V, 0,17— 0,22 А
Радиусы катионов по Гольдшмидту в Å	0,78	0,98	1,33	0,78	1,06	1,43

Табл. 2 показывает, что наибольшее количество продукта высшей степени окисления (перхлората) на 1 Аh получается для первой группы при электролизе LiCl, повидимому, в связи с тем, что Li⁺ обладает наименьшим радиусом, наибольшим потенциалом и наибольшей

энергией гидратации. Это последнее свойство, повидимому, способствует наибольшему дегидратированию $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ ионами лития, что в свою очередь способствует образованию высшей степени окисления.

Для других катионов можно тоже признать энергию гидратации одним из важнейших факторов, влияющих на анодный процесс $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_4^-$, но этот фактор, видимо, далеко не единственный.

В случае металлов второй группы наибольшее количество перхлората (на 1 Ah) приходится для Ca^{++} , занимающего среднее положение между Mg^{++} и Ba^{++} и по энергии гидратации и по радиусу. Следовательно, для данного катиона, а потому и для других катионов второй группы, нельзя отдать первого места ни влиянию энергии гидратации, ни ионного радиуса, а следовательно, потенциала. Свойство Ca^{++} , вероятно, определяется двумя причинами, а может быть, и большим их числом.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые для всех трех солей. Нижние точки перегиба кривых указывают на начало образования

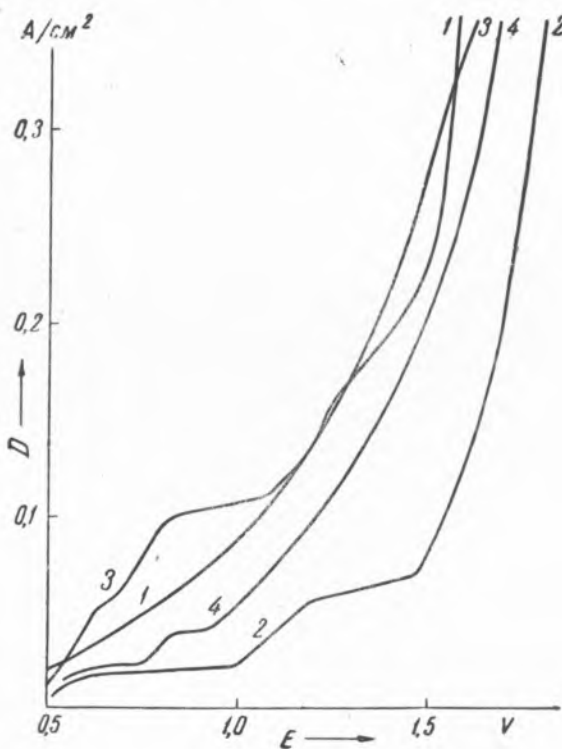


Рис. 2. 1 — BaCl_2 , 3,6 N; 2 — MgCl_2 , 3,6 N; 3 — LiCl , 3,6 N; 4 — NaCl , 3,6 N. Среда кислая, $t = 25^\circ \text{C}$

ClO_4 , что подтверждается появлением фиолетовой окраски метиленовой сини.

При использовании графитового катода для электролиза CaCl_2 при всех других вышеупомянутых условиях и при $t = 25^\circ \text{C}$ содержание перхлората достигает 99,84% в течение 8 час.

При электролизе NH_4Cl (тоже без диафрагмы) и при равных прочих условиях общий процесс имел совершенно иное направление. В начале же при разряде NH_4^+ из него и хлора возникал хлористый

азот, воспламенявшийся в контакте с воздухом. Анализ после электролиза показал отсутствие NH_4^+ , наличие сильно кислой реакции и ClO_4^- . Поэтому полученные данные не могли быть использованы для сравнения с предыдущими.

Поступило
23 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян, ДАН, **56**, № 9 (1947). ² J. Ver-
nal and R. Fowler, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).