

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Ч. 1.

ЭЛЕКТРОЛИЗ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Иваново 2016

УДК 621.357.12 (076.5)

Шеханов, Р.Ф. Лабораторный практикум по прикладной электрохимии
Ч.1. Электролиз без выделения металлов. / Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин;
Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2016. – 100 с.

В учебном пособии дано описание 11 лабораторных работ, включенных в программу "Основы электрохимической технологии" по специализации ТЭП (Электролиз без выделения металлов). Эти работы охватывают разделы прикладной электрохимии: электролиз воды (1, 2), электролиз хлоридов (3, 4), неорганический (5-10) и органический синтез (11).

Предназначено для студентов и магистров направления "Химическая технология", профиль "Технологии электрохимических производств и источников электрической энергии" дневной и заочной формы обучения, магистерской программы "Электрохимические процессы и производства".

Табл. 17 Ил. 22. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук Д.В. Батов (Институт химии растворов РАН);

доктор химических наук В.И. Парфенюк (Институт химии растворов РАН).

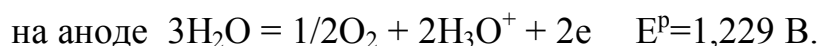
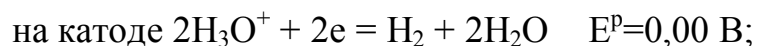
© Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., 2016

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2016

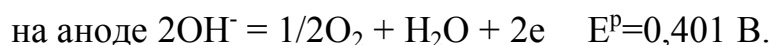
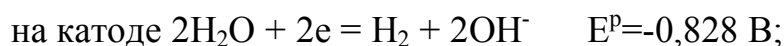
Работа 1. ИЗУЧЕНИЕ БАЛАНСА НАПРЯЖЕНИЯ МОНОПОЛЯРНОЙ ВАННЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Электролитическое разложение воды позволяет простым путем получать чистый водород. В качестве побочного продукта при этом производится кислород. Чистая вода плохо проводит электрический ток. Практическое осуществление электролиза воды возможно при повышении ее электропроводности за счет следующих добавок: H_2SO_4 , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 .

При электролизе кислых растворов на электродах протекают реакции:



В щелочных растворах соответственно имеем:



Получение электролитического водорода связано с большим расходом электрической энергии. Затраты на энергию составляют значительную долю расходов производства. Снижение удельного расхода энергии при получении электролитического водорода является актуальной задачей.

Практический расход энергии постоянного тока на 1 м^3 водорода определяется уравнением:

$$W_{\text{практ}} = U \cdot 1000 / (\text{ВТ} \cdot q),$$

где U - напряжение на ванне, В;

BT - выход по току (доли единицы);

q - электрохимический эквивалент водорода, л/А·ч, равный 22,4/(2·26,8);

1000 - переходный коэффициент от литров к м³.

Составление баланса напряжения помогает решить задачу рационального конструирования электролизера и определить оптимальные условия эксплуатации.

Баланс напряжения ванны электролиза воды:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{эл} + \Delta U_d + \Delta U_э + \Delta U_{конт},$$

где E_a^p и E_k^p - равновесные потенциалы анода и катода, В;

η_a и η_k - перенапряжение выделения кислорода на аноде и водорода на катоде, В;

$\Delta U_{эл}$, ΔU_d , $\Delta U_э$, $\Delta U_{конт}$ - падение напряжения соответственно в электролите, диафрагме, электродах и контактах, В.

Падение напряжения в электролите:

$$\Delta U_{эл} = K_2 \cdot j_{ср} \cdot l \cdot \rho \quad \text{или} \quad \Delta U_{эл} = K_2 \cdot j_{ср} \cdot l / \chi,$$

где K_2 – коэффициент газонаполнения;

ρ - удельное сопротивление электролита, Ом·м;

l - расстояние между электродами, м;

$j_{ср} = (j_a \cdot j_k)^{1/2}$ - плотность тока, А/м²;

χ – удельная электрическая проводимость электролита, См/м.

Удельное сопротивление ρ зависит от состава, концентрации и температуры электролита. При электролизе воды оно увеличивается по мере обо-

гашения раствора пузырьками газа. Удельное сопротивление такого электролита будет:

$$\rho_{\text{газ}} = K_{\Gamma} \cdot \rho .$$

Коэффициент K_{Γ} всегда больше единицы и связан с газонаполнением уравнением Машовца:

$$K_{\Gamma} = 1 / (1 - 1.78\Gamma + \Gamma^2),$$

где Γ - газонаполнение электролита (отношение объема газовых пузырьков к общему объему электролита). Газонаполнение зависит от плотности тока, конструкции электродов, скорости циркуляции электролита, расстояния между электродами, а также давления. В зависимости от величины газонаполнения удельное сопротивление $\rho_{\text{газ}}$ составляет от ρ до 2ρ .

Для 20—30 %-х растворов КОН удельная электрическая проводимость при 20 °С χ_{20}° составляет:

массовая доля КОН, %	20	22	24	26	28	30
χ_{20}° , См/м	55,3	57,5	59,5	60,6	59,6	58,0

Удельная электрическая проводимость растворов NaOH в интервале концентраций 15—21 % изменяется незначительно:

массовая доля NaOH, %	15	17	19	21
χ_{20}° , См/м	33,5	34,0	34,1	33,7

Падение напряжения в диафрагме $\Delta U_{\text{д}}$ определяют по формуле:

$$\Delta U_{\text{д}} = I \alpha \beta^2 / (\chi \Pi S),$$

где I – ток, А; α - толщина диафрагмы, м; β - коэффициент извилистости пор (отношение длины поры к толщине диафрагмы); Π – объемная пористость (отношение объема пор к кажущемуся объему диафрагмы);

S – габаритная площадь поверхности диафрагмы, м².

Для расчета можно принять $\beta = 1,5$; $\Pi = 0,5$.

Потери напряжения в электродах и контактах могут быть оценены условным значением 0,1 В.

Измерив экспериментально падение напряжения в электролите и считав это же значение без учета газонаполнения, находят K_r :

$$K_r = \Delta U_{эл} / j \cdot \rho \cdot l .$$

Преобразовав уравнение Машовца, получаем:

$$\Gamma^2 - 1.78\Gamma + (K_r - 1) / K_r = 0 .$$

Расчет газонаполнения Γ сводится к определению корней квадратного уравнения по дискриминантам:

$$\Gamma_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

где $a=1$; $b=-1.78$; $c=(K_r-1) / K_r$.

Для известной конструкции ванны и установленного режима ее работы напряжение может быть рассчитано. Однако полученная расчетом величина лишь приблизительно отвечает практическому значению напряжения. При расчете не удастся полностью учесть изменение отдельных величин, составляющих напряжение (постепенное окисление анода, обогащение углекислыми солями щелочного электролита и рост его удельного сопротивления). Экспериментальным путем составляющие напряжения могут быть измерены более точно.

Цель работы: изучение влияния плотности тока и материала электродов на баланс напряжения электролизера, определение коэффициента газонаполнения (K_r) и газонаполнения электролита (Γ).

Методика проведения работы

При изучении баланса напряжения опытным путем определяются следующие величины: общее напряжение на ванне, потенциал анода, потенциал катода, падение напряжения в диафрагме, падение напряжения в диафрагме и электролите. Схема включения электролизера показана на рис. 1.1.

Электролизер прямоугольной формы открытого типа выполняется из винипласта. Диафрагмой он разделен на две равные части - анодную и катодную. В его конструкции предусмотрена возможность установки диафрагм из различных материалов (асбест, мипор, мипласт, керамика) определенной толщины. Electroды используются стальные, никелевые, медные и др. в зависимости от цели проводимых опытов. В ванне электроды могут устанавливаться на разном расстоянии друг от друга. Электролит заливается в ванну таким образом, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Во избежание быстрой карбонизации электролита после работы электролизер необходимо закрывать специальной крышкой.

Электродами сравнения служат хлорсеребряные электроды. Перед измерением потенциалов при заданной плотности тока проводится электролиз в течение 10 минут. Потенциал анода определяется при измерении разности потенциалов между анодом 8 и электродом сравнения 7. Потенциал катода – между катодом 3 и электродом сравнения 4. Падение напряжения $\Delta U_{эл} + \Delta U_{д}$ соответствует разности, измеренной между электродами в положении 4 и 7. Электродами в точках 5 и 6 определяется падение напряжения в диафрагме.

Условия проведения опытов и результаты измерений рекомендуется представлять в виде следующих таблиц.

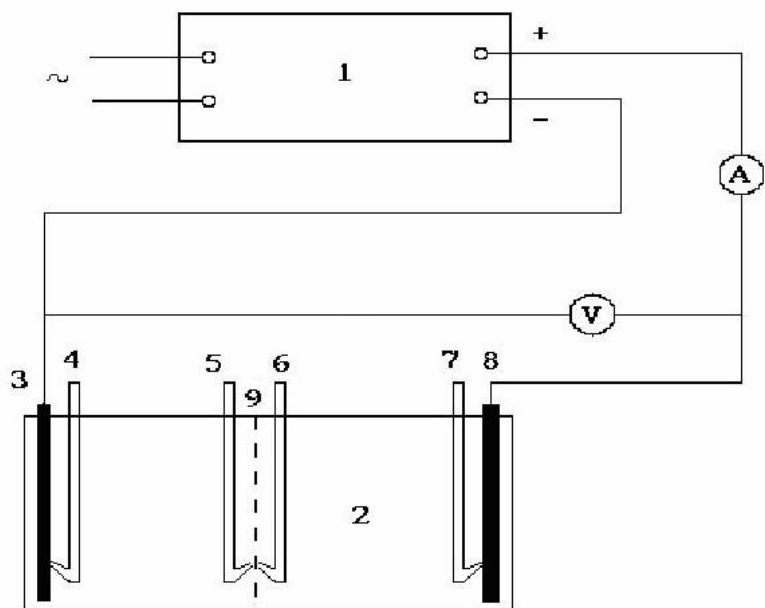


Рис. 1.1. Схема включения электролизера:

1 - выпрямитель; 2 - электролизер; 3, 8 - электроды; 4-7 - положения электродов сравнения; 9 - диафрагма

Таблица 1.1

Условия проведения опытов

№ п/п	Фиксируемый параметр	Ед. изм.	Номер опыта				
			1	2	3	4	5
1	Состав электролита NaOH или KOH	г/л					
2	Температура электролита	°C					
3	Материал анода	-					
4	Материал катода	-					
5	Катодная плотность тока	A/m ²					
6	Расстояние между электродами	м					
7	Материал диафрагмы	-					
8	Толщина диафрагмы	м					

Таблица 1.2

Данные измерения составляющих баланса напряжения

τ , мин	j , А/м ²	I, А	U, В	K _r	Г	Потенциалы относительно электрода сравнения, мВ		Потенциалы относительно нормального водородного электрода, мВ		Падение на- пряжения, мВ	
						катод	анод	катод	анод	диа- фраг- ма	эл-лит + диа- фрагма

При работе со щелочью необходимо соблюдать осторожность. При попадании электролита на кожу или в глаза следует немедленно промыть пораженное место водой, затем протереть ватным тампоном, смоченным 2% -м раствором борной кислоты и снова промыть водой. Удалять электролит из электролизера разрешается только с помощью сифона с резиновой грушей.

Варианты заданий

1. Исследование влияния на напряжение и на составляющие его величины одного из следующих факторов: плотности тока (от 100-400 А/м²), расстояния между электродами, материалов анода и катода, материала и толщины диафрагмы, концентрации электролита.
2. Определение коэффициента увеличения удельного сопротивления электролита за счет газонаполнения и величины газонаполнения: в зависимости от плотности тока, расстояния между электродами, концентрации электролита.

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УТЕЧЕК ТОКА В БИПОЛЯРНОЙ ВАННЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ [2]

Благодаря утечкам тока возрастают энергозатраты, усложняется эксплуатация электролизеров и сокращается срок их службы. Утечки тока или появление в системе так называемых блуждающих токов часто встречаются в электрохимических производствах. Серийное расположение монополярных электролизеров с централизованным подводом электролита и общим коллектором предопределяет появление параллельных электрических цепей. Однако в биполярных электролизерах утечки тока особенно велики. Этому способствуют малые размеры электролизных ячеек и их предельно близкое взаимное расположение, а также высокое общее напряжение на электролизере. По мере ухудшения изоляции корпуса электролизной ванны от земли блуждающие токи усиливаются.

Ячейки сообщаются между собой через систему подачи циркулирующего электролита. Она состоит из канала, идущего вдоль электролизера, от которого к каждой ячейке отходит питающий штуцер. Кроме того, ячейки соединяются одна с другой газовыми каналами, которые частично заполнены электролитом. Таким образом, путь блуждающих токов проходит как по каналу для подвода электролита к ячейкам, так и по каналам (кислородному и водородному) отвода газожидкостной эмульсии из ячеек.

Утечки тока определяются разностью потенциалов между разноименными электродами в любом их сочетании, а также электрическим сопротивлением электролита, заполняющего каналы и штуцеры, по которым проходит блуждающий ток. Поэтому на различных участках питающих и отводящих магистралей биполярного электролизера значение утечки электрического тока неодинаково. Оно тем выше, чем больше ячеек в электролизере. Это заметно влияет на выход по току водорода, снижая его в отдельных ячейках на

3-8%. Утечки тока усиливаются по мере повышения температуры из-за возрастания удельной электрической проводимости электролита.

Утечки тока происходят не только через электролит. Чаще всего в электрические цепи блуждающих токов включаются металлические детали электролизера (секции каналов, штуцеры или диафрагменные рамы). В этом случае утечка тока усиливается. Детали, находящиеся в пределах электролизной ячейки, начинают работать как моно- или биполярно включенный электрод. В результате не только дополнительно снижается выход по току кислорода и водорода, но и происходит взаимное загрязнение газов.

Цель работы: изучение влияния плотности тока и размеров зазора между нижним краем электрода и дном ванны на величину утечек тока.

Методика проведения работы

Электрическая схема установки показана на рис. 2.1.

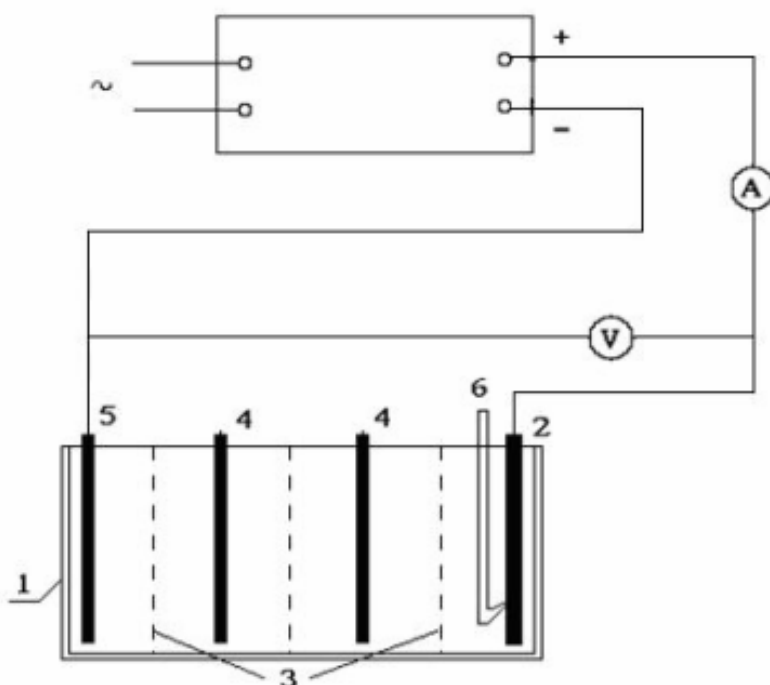


Рис. 2.1. Схема включения биполярного электролизера:
1- корпус; 2 - никелевый анод; 3 - мипластовая диафрагма; 4 - биполярный электрод; 5 - стальной катод; 6 – капилляр хлорсеребряного электрода

Электролизер с биполярными электродами имеет прямоугольный корпус 1 из органического стекла. В продольных стенках корпуса расположены узкие пазы, в которые плотно вдвигаются четыре металлических электрода 2, 4, 5 и три гладкие мипластовые диафрагмы 3. Два крайних электрода, к которым подведен ток, работают монополярно, а два средних - биполярно. Крайние электроды изолированы с нерабочей стороны эпоксидной смолой.

При замере потенциалов капилляр плотно прижимается к поверхности электрода или диафрагмы. Перемещение капилляра вдоль электролизера осуществляется с помощью небольшого переносного штатива, электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод.

Измерение электродных потенциалов, а также падения напряжения в электролите и диафрагме производят так же, как и в работе I.

Нахождение утечки тока и расчет I_y осуществляется графическим методом.

Порядок проведения работы следующий. Электроды в электролизере размещают таким образом, чтобы среди них, по крайней мере, два (один - биполярный, другой - монополярный) были из одного и того же материала и имели одинаково обработанную поверхность. Рекомендуется следующее чередование электродов: стальной (катод) - никелевый (биполярный) - стальной (биполярный) - никелевый (анод); в этом случае имеются две пары одинаковых электродов, что позволяет провести два параллельных определения.

Первоначально электроды устанавливают плотно вдвинутыми в пазы электролизера. Снимаются поляризационные кривые одной полярности на обоих стальных и обоих никелевых электродах. Кривые "потенциал-ток" на каждой паре электродов должны быть достаточно близки, что будет свидетельствовать об отсутствии неплотностей между электродами и корпусом электролизера, вызывающих утечку тока.

Затем один из полярных электродов выдвигают так, чтобы у дна электролизера образовалась щель заданного размера, и поляризационную кривую снимают повторно. Теперь часть тока пойдет через электролит, минуя электрод, и фактическая плотность тока окажется ниже. Поэтому повторная поляризационная кривая сместится в область менее отрицательных потенциалов для катодной стороны и менее положительных потенциалов для анодной стороны электрода. Незначительным уменьшением рабочей площади поверхности электрода в этом случае можно пренебречь. Точно так же поступают с другим биполярным электродом.

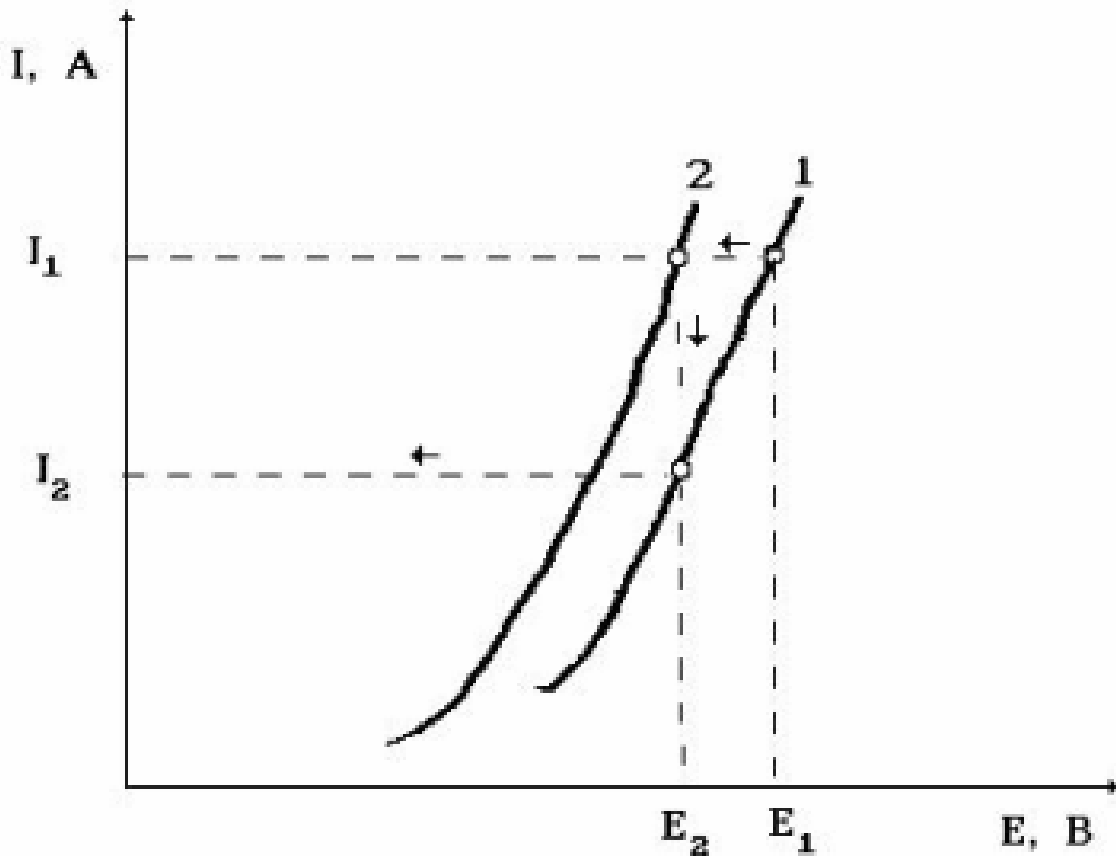


Рис. 2.2. Поляризационные кривые биполярного электрода, позволяющие рассчитать утечку тока:

1 - без утечки тока; 2 - с утечкой тока

Значение утечки тока находится следующим образом. Предположим, что обе катодные кривые биполярного электрода разместились так, как показано на рис.2.2. Тогда потенциал E_2 фактически должен отвечать току не I_1 , а I_2 поскольку смещение кривой 1 в положение 2 вызвано только изменением токовой нагрузки. Поэтому ток утечки должен быть равен разности $I_y = I_1 - I_2$.

В качестве электролита в работе используют 16%-й раствор NaOH.

При работе со щелочью необходимо соблюдать осторожность. При случайном попадании электролита на кожу или в глаза следует немедленно промыть пораженное место водой, затем протереть ватным тампоном, смоченным 2% -м раствором борной кислоты, и снова промыть водой. Удалять электролит из электролизера разрешается только с помощью специального сифона с резиновой грушей.

В интервале плотностей тока 50-500 А/м² через каждые 50 А/м² снимают анодные зависимости "потенциал-ток" на никелевых электродах и аналогичные катодные зависимости на стальных электродах. Затем биполярные электроды выдвигают на 10 мм (зазор фиксируют пластмассовым вкладышем) и поляризационные кривые снимают повторно. Измерения повторяют при зазоре 20 мм. Данные измерений записывают в таблицу, в которой буквами К и А обозначают катод и анод каждой ячейки, а индекс соответствует порядковому номеру электрода.

Таблица 2.1

Опытные данные поляризационных измерений

Материал электрода и размер зазора	Плотность тока, А/м ²	Ток, А	Потенциалы электродов относительно электрода сравнения, мВ						Напряжение на ячейках, В			Общее напряжение на электролизере, В
			1-я ячейка		2-я ячейка		3-я ячейка					
			К ₁	А ₂	К ₂	А ₃	К ₃	А ₄	1	2	3	

Строят поляризационные кривые и рассчитывают I_y .

Варианты заданий

В качестве электролита можно использовать растворы: NaOH (14-16%), KOH (7-10%) и Na₂CO₃ (15-25%).

Электрическое сопротивление данных растворов определяется по методике, приведенной в практикуме по теоретической электрохимии.

Работа 3. ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ МОДЕЛИ ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ДИАФРАГМОЙ

Производство хлора и каустической соды методом электролиза водных растворов хлористого натрия - одна из важнейших и быстро развивающихся отраслей химической промышленности. Мировая выработка этих продуктов удваивается каждые 10 лет.

В промышленности находят применение три метода электролиза: с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой, с жидким (ртутным) катодом без диафрагмы и с ионообменной мембраной. Все способы используют основной процесс - электролиз насыщенного (310-315 г/л) раствора хлористого натрия. При этом во всех случаях на аноде происходит разряд ионов хлора и выделение газообразного хлора:



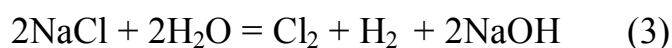
На твердом катоде происходит выделение водорода и в растворе образуется едкий натр:



На жидком ртутном катоде водород выделяется с большим перенапряжением. В то же время разряд ионов натрия на ртути происходит с деполаризацией за счет образования амальгамы. Полученная в электролизере амальгама поступает в разлагатель, где разлагается водой с образованием водорода и щелочи. Практически чистая ртуть возвращается в электролизер.

В методе с ионообменной мембраной осуществляется отдельная циркуляция в анодном и катодном пространствах. Мембрана, являясь проницаемой для ионов Na^+ , препятствует переходу ионов Cl^- и OH^- из катодного пространства в анодное.

Суммарно процесс электролиза выражается уравнением:



В электролизере с твердым катодом необходимо разделить продукты электролиза. Это достигается применением диафрагмы, предотвращающей смешение католита и анолита, и взаимное проникновение газов. Образующиеся в катодном пространстве ионы гидроксид-ионы (2) в электрическом поле будут мигрировать через диафрагму к аноду и разряжаться на нем с выделением кислорода:



При использовании графитовых анодов выделяющийся кислород частично расходуется на окисление графита:

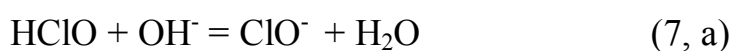


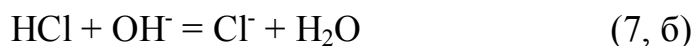
Таким образом, попадание ионов OH^- в анодное пространство снижает выход по току основных продуктов (хлора и щелочи) и непроизводительно расходует анодный материал. Соотношение между выходами по току хлора и кислорода определяется концентрацией NaCl в растворе, плотностью тока, температурой и pH анолита, наличием кислородсодержащих ионов (например, SO_4^{2-}). Для уменьшения переноса гидроксид-ионов к аноду осуществляют непрерывный поток анолита через диафрагму в катодное пространство, т.е. направление потока противоположно движению ионов OH^- . Скорость протекаемости в каждом случае выбирается с учетом плотности тока, чтобы степень разложения NaCl не превышала величину 0.5-0.55.

Необходимо отметить также другие нежелательные при получении хлора процессы, вызываемые переходом гидроксид-ионов в анолит. Растворенный в анолите хлор частично гидролизует с образованием хлорноватистой и хлористоводородной кислот:

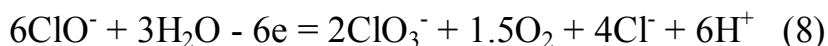


Проникающие в анодное пространство ионы OH^- нейтрализуют кислоты и смещают равновесие реакции (6) вправо:

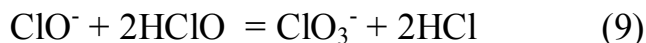




Ионы гипохлорита могут окисляться на аноде дальше до хлората:



Кроме того, в объеме анолита в слабокислой среде проходит химическая реакция:



Протекание всех побочных реакций уменьшает выход по току конечных продуктов.

Сочетание пористой диафрагмы с протоком анолита устраняет проникновение ионов OH^- , предотвращает смешение газообразных продуктов, образующихся на противозлектродах, и конвективное перемешивание католита с анолитом.

Диафрагма может быть изготовлена из керамики, асбеста или другого стойкого в агрессивных средах материала. В промышленности почти исключительно применяется диафрагма, получаемая из асбестовой пульпы путем осаждения асбеста на железную сетку-катод. В последнее время находят применение диафрагмы из синтетических материалов.

Даже при условии предотвращения перехода ионов OH^- в анодное пространство на аноде возможно выделение кислорода за счет разряда молекул воды (в нейтральной или слабокислой среде). В нейтральном растворе обратимый потенциал кислородного электрода составляет +0.826 В, а хлорного электрода +1.33 В (при концентрации NaCl в анолите 270 г/л и повышенной температуре).

При малых плотностях тока и, соответственно, низких перенапряжениях на аноде происходит преимущественное выделение кислорода. С ростом плотности тока кислородное перенапряжение на платине, графите, магнетите растет значительно быстрее, чем перенапряжение выделения хлора.

В промышленных электролизерах при рабочих плотностях тока 1000-1500 A/m^2 перенапряжение для выделения хлора в несколько раз ниже тако-

вого для кислорода. Поэтому на аноде преимущественно выделяется хлор. В порах графитового анода плотность тока ниже, чем на поверхности, и в глубине пор выделяется не хлор, а кислород.

В настоящее время разработаны новые виды анодов из титана, покрытого тонким слоем платины (платино-титановые) и титана с нанесенными на его поверхность окислами рутения (оксидно-рутениевые). Вновь строящиеся хлорные производства оборудуются, как правило, электролизерами с оксидно-рутениевыми анодами. По сравнению с графитовыми оксидно-рутениевые аноды не выгорают с образованием CO_2 и могут работать без замены 3-5 лет.

Католит, вытекающий из электролизера, называют электролитическим щелоком. Он содержит едкий натр, неразложившийся хлористый натрий, углекислый натрий, гипохлорит и хлорат натрия. Отношение концентрации едкого натра и концентрации хлористого натрия в католите определяет важный показатель технологического режима - степень разложения (коэффициент превращения) хлористого натрия при электролизе. Согласно стехиометрии уравнения (3) теоретическое количество хлористого натрия, необходимое для получения 1 кг едкого натра, составляет 1.46 кг.

Степень разложения (отношение числа г-молей NaCl , превратившихся в щелочь, к числу г-молей NaCl , поступивших на электролиз) определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{1.46 \cdot C_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaCl}} + 1.46 \cdot C_{\text{NaOH}}}, \quad (10)$$

где α - степень разложения (величина безразмерная),

C_{NaOH} - концентрация едкого натра в электролитическом щелоке, г/л;

C_{NaCl} - концентрация хлористого натрия в электролитическом щелоке, г/л.

Степень разложения зависит от скорости подачи рассола на электролиз и концентрации хлористого натрия в рассоле.

Преобразуя формулу (10), получаем:

$$\frac{C_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaCl}}} = \frac{\alpha}{1.46(1 - \alpha)} \quad (11)$$

Из формулы (11) видно, что отношение концентрации едкого натра к концентрации хлористого натрия зависит от степени разложения. Экспериментально найдено, что выход по току хлора и едкого натра при электролизе с фильтрующей диафрагмой снижается, если степень разложения превышает величину 0.5. Это связано с тем, что при повышении концентрации щелочи в католите увеличивается также перенос тока ионами ОН⁻. В промышленных электролизерах, работающих при температуре 90°C и выше, предельной степени разложения соответствует концентрация едкого натра в электролитическом щелоке 140-150 г/л. Превышение этого значения свидетельствует о нарушении нормального режима электролиза. При снижении температуры степень разложения, а следовательно, и предельная концентрация щелочи в католите уменьшается.

Степень разложения может быть также определена по формуле:

$$\alpha = \frac{m}{V_p \cdot C_p} \quad (12)$$

где m - количество разложившегося хлористого натрия, г;

V_p - объем введенного в электролизер рассола, л;

C_p - концентрация рассола, г/л.

Выходы по току едкого натра и хлора определяются большей частью двумя методами: объемным и газовым. Объемный метод заключается в том, что количество едкого натра определяется замером объема полученных щелоков и анализом содержания в них NaOH. Установленное количество NaOH

сопоставляется с теоретическим количеством электричества. Газовый метод, основанный на анализе хлор-газа, выходящего из анодного пространства, ус-танавливает распределение тока на выделение хлора и кислорода на аноде.

В случае отсутствия механических потерь продуктов электролиза вы-ход по току хлора примерно равен выходу по току едкого натра.

Выход по току каждого из продуктов электролиза может быть опреде-лен по формуле:

$$\eta_k = \frac{m_i}{g_i \cdot I \cdot \tau} = \frac{Q_i}{Q_{\text{общ}}} , \quad (13)$$

где m_i - количество i -го продукта, г;

I - сила тока, А;

τ - продолжительность электролиза, ч;

g_i - электрохимический эквивалент i -го продукта, г/А·ч;

$Q_{\text{общ}}$ - количество электричества, проходящее через электролизер, А·ч;

Q_i - количество электричества, израсходованное на образование i -го про-дукта, А·ч.

Цель работы: изучение влияния условий электролиза растворов хло-ристого натрия в электролизере с твердым катодом и фильтрующей диафраг-мой на выход по току, удельный расход энергии, состав хлор-газа; составле-ние материального и энергетического балансов в электролизере.

Методика проведения работы

Лабораторный электролизер с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой имеет устройство, показанное на рис.3.1. Он состоит из двух отдельных частей: главного блока 1 и корпуса электролизера 2.

Корпус электролизера представляет собой открытую ванну из органического стекла. Внутри блока закреплен анод 3, выполненный из титана с окисно-рутениевым покрытием рабочих частей. Снаружи блока закреплены: диафрагма 5, изготовленная из асбеста и хлорвиниловой ткани, и прилегающий к ней перфорированный титановый катод 4 в виде отдельных полуцилиндров, имеющий на крышке блока вывод (две равнозначные клеммы). Сверху блока имеются штуцера для отвода хлор-газа и подачи рассола.

Главный блок электролизера в период консервации находится в промежуточном сосуде.

При запуске электролизера в работу анодный блок из промежуточного сосуда устанавливается в корпусе ванны 2 и через штуцеры соединяется с газоанализатором и емкостью с рассолом 6. Анодное пространство и корпус ванны заполняются рабочим рассолом (310-322 г/л NaCl). Под сливной штуцер устанавливается сосуд-сборник католита 7.

Собирается электрическая схема. Фиксируются показания счетчика ампер-часов.

Включается вентилятор. На главной щитке включается главный выключатель и тумблер "вентилятор".

Включить установку.

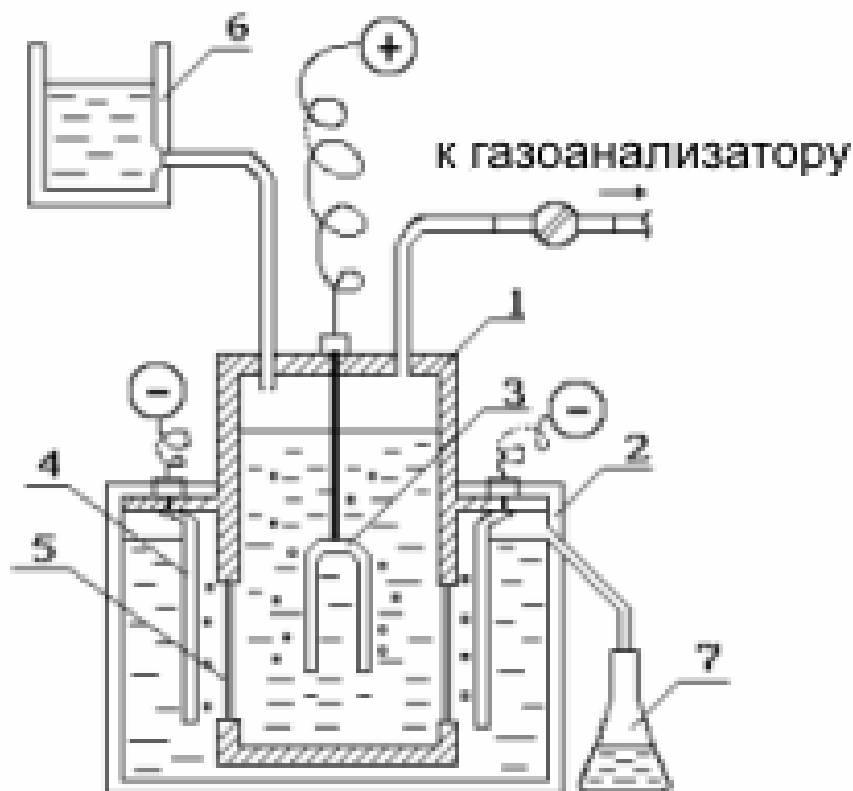


Рис.3.1. Принципиальная схема установки

Вилку от выпрямителя присоединить к розетке главного щитка. Включить выпрямитель. Плавным движением регулятора установить заданный ток. Зафиксировать время пуска. Записать показания приборов и замерить температуру рассола в катодном пространстве.

При работающей ванне водород удаляется непосредственно в атмосферу. Вблизи электролизера могут образовываться взрывоопасные смеси его с воздухом. Поэтому к электролизеру не следует приближаться с огнем. Для избежания искрения провода должны быть надежно присоединены к клеммам.

Хлор из анодного пространства через штуцер по резиновому шлангу направляется через трехходовой кран газоанализатора (положение 1) в канал тяги вентилятора.

При снижении уровня рассола в анодном пространстве до уровня крышки включить подачу рассола (2 капли за 5 сек.). Анализ хлор-газа (см.

методическое указание для работы на аппарате Орса) проводится каждый час. Электролиз проводят в течение 2-3 часов.

После окончания опыта перекрыть подачу рассола, отключить ток. Перевести регулятор выпрямителя в крайнее левое положение. Отсоединить главный блок электролизера от сосуда с рассолом и газоанализатора. Перевести его осторожно в промежуточный сосуд. Раствор католита из корпуса ванны и сборника переливают в мерный цилиндр. Замеряют объем католита и отбирают 100 мл рассола для анализа. Остаток сливают в емкость, установленную в вытяжном шкафу. Фиксируют показания счетчика ампер-часов.

Анолит переливают в корпус ванны, а затем в мерный цилиндр. После замера отбирают пробу на анализ (в объеме 50 мл). Остаток сливают в емкость (смешивают с католитом). Главный блок электролизера помещают в промежуточный сосуд. Присоединяют шланги подачи рассола и отвода хлор-газа. Трехходовой кран аппарата Орса перевести в положение I. Вылить из емкости отработанный электролит в раковину. Корпус ванны и использованную посуду промыть водой. Провести уборку в вытяжном шкафу. Стекло опустить вниз.

Вентилятор отключить через 20 минут.

ПОМНИТЕ! Хлор ядовит! Раздражающее действие его становится заметным при содержании в атмосфере 1-6 мг/м³. Концентрация 12 мг/м³ трудно переносима, а 100 мг/м³ - опасна для жизни. Установка для получения и анализа хлор-газа должна помещаться в вытяжном шкафу.

При работе следить за состоянием аппаратуры. Недопустимо оставлять работающий электролизер без присмотра. В случае нарушения нормального режима работы электролизера (проникновение хлора в атмосферу, нарушения давления в анодном пространстве и др.) электрический ток должен быть выключен и неполадки устранены.

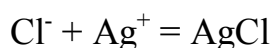
При работе с катодными щелоками, содержащими щелочь, и анодным рассолом, содержащим активный хлор, необходимо пользоваться за-

щитными очками. Пробу для анализа следует засасывать в пипетку резиновой грушей или через предохранительную склянку.

Анализ растворов

А. Определение хлоридов в рассоле

Ионы хлора определяют аргентометрическим методом, основанным на осаждении малорастворимого хлористого серебра:



В качестве индикатора применяют хромат калия. После эквивалентной точки избыточные ионы серебра образуют с хромат-ионами красно-бурый осадок хромата серебра. Реакция должна проводиться в нейтральной или слабощелочной среде.

Ход определения. Пипеткой отбирают 2 мл рассола и переносят в мерную колбу на 100 мл. Объем доводится до метки дистиллированной водой. После перемешивания отбираются пипеткой две пробы по 10 мл в конические колбы на 250 мл, прибавляются 25 мл воды, 0.5 мл 10 %-го раствора хромата калия. Титрование проводят при энергичном перемешивании, приливая 0.1М раствор AgNO_3 . При появлении медленно исчезающей красноватой окраски титрант прибавляют по каплям до установления устойчивой при перемешивании окраски. Концентрацию NaCl г/л определяют по формуле:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot (V_1 - 0.2) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{2 \cdot 10} \text{ г/л,}$$

где V_1 - объем 0.1 М раствора AgNO_3 , израсходованный на титрование, мл;

0.2 - примерный объем 0.1 М раствора AgNO_3 , расходуемый на образование хромата серебра;

2, 10, 100 - учет разбавления;

$C(\text{AgNO}_3)$ - молярная концентрация AgNO_3 , моль/л;

$M(\text{NaCl})$ - молярная масса NaCl (58.44);

K - поправочный коэффициент к молярности.

Концентрацию $C(\text{NaCl})$ находят по результатам двух параллельных опытов.

Б. Определение хлоридов в анолите

Определению хлоридов в анолите аргентометрическим методом мешает низкое значение pH , т.к. в этом случае хромат серебра растворим. Поэтому избыточную кислотность устраняют добавлением сухого бикарбоната натрия или карбоната кальция до установления нейтральной среды (прекращение выделения пузырьков CO_2) с проверкой по универсальной индикаторной бумаге.

Ход определения. Определение проводят так же, как при анализе рассола (пункт А). После добавления раствора хромата калия прибавляют сухую соль NaHCO_3 или CaCO_3 до прекращения выделения углекислого газа. После этого титруют раствором азотнокислого серебра по вышеизложенной прописи.

В. Анализ католита

Католит, вытекающий из электролизера, содержит NaOH , неразложившийся при электролизе NaCl , а также Na_2CO_3 и примеси NaClO и NaClO_3 .

1. Определение хлорида натрия в католите. Проводится аргентометрическим методом в присутствии хромата калия. Для устранения щелочности среды пробу нейтрализуют сначала HNO_3 , избыток которой удаляется затем нейтрализацией углекислым кальцием.

Ход определения. Отбор пробы и разбавление проводится так же, как при анализе рассола (пункт А). Перед добавлением хромата калия в коническую колбу с анализируемым раствором приливают 2 мл 2 М раствора HNO_3 . После перемешивания в раствор вносится углекислый кальций до прекращения его растворения с выделением CO_2 . В нейтральный раствор добавляется

затем раствор хромата калия. Дальнейшие действия проводят по вышеуказанной прописи.

2. Определение щелочи в католите. Содержание NaOH и Na₂CO₃ в католите определяют методом нейтрализации соляной кислотой в присутствии индикатора - фенолфталеина и метилоранжа. В присутствии фенолфталеина определяется весь NaOH и половина карбоната натрия. При дальнейшем титровании в присутствии метилоранжа определяется оставшийся бикарбонат.

Ход определения. Пипеткой отбирают 2 мл католита и переносят в мерную колбу на 100 мл. После разбавления водой до метки раствор перемешивают. В коническую колбу на 250 мл отбирают пипеткой 20 мл раствора, прибавляют 20 мл воды, несколько капель фенолфталеина. При перемешивании титруют 0,1 М раствором HCl до исчезновения малиновой окраски (до слабо-розового оттенка). Затем прибавляют 2-3 капли метилоранжа и продолжают титровать до перехода желтой окраски в бледно-оранжевую. Расчет проводят по формулам:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot K \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 100}{2 \cdot 20};$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2 \cdot (V_2 - V_1) \cdot K \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot 100}{2 \cdot 20},$$

где $C(\text{NaOH})$ - концентрация NaOH и католите, г/л;

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ - концентрация Na₂CO₃ в католите, г/л;

$C(\text{HCl})$ - молярная концентрация HCl, моль/л;

V_1, V_2 - объемы 0.1М HCl, пошедшие соответственно на первое и суммарное, на первое и второе титрование, мл;

2, 20, 100 - учет разбавления;

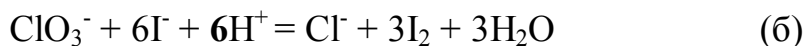
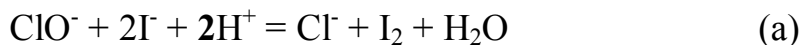
$M(\text{NaOH}), M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)$ - молярные массы эквивалентов NaOH, Na₂CO₃

(40; 53);

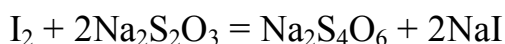
K - поправочный коэффициент к молярности.

3. Определение гипохлорита и хлората в катодите

Определение содержания NaClO и NaClO₃ проводится иодометрическим методом:



Выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом в присутствии индикатора - крахмала:



Из сравнения реакций "а" и "б" видно, что в первом случае реакция может проходить в слабокислой среде, тогда как во втором случае необходим избыток кислоты. Поэтому определение гипохлорита проводят иодометрически в уксуснокислой среде, а хлората - в солянокислой среде.

Ход определения. 20 мл катодита пипеткой переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл 10% раствора KI и 10 мл ледяной CH₃COOH. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в темном месте 10-15 минут. Выделившейся по реакции "а" йод оттитровывают 0.1М раствором тиосульфата. Перед концом титрования добавляют 0.5 мл раствора крахмала и продолжают по каплям приливать раствор тиосульфата до обесцвечивания раствора. Затем к раствору приливают 20 мл HCl (d = 1,19) и снова оставляют стоять в темном месте 10-15 минут. Выделившийся по реакции "б" йод оттитровывают 0.1 М раствором тиосульфата. Расчет ведется по формулам:

$$C(\text{NaClO}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_1 \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{NaClO}\right)}{20} \quad \text{г/л;}$$

$$C(\text{NaClO}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_2 \cdot M\left(\frac{1}{6} \text{NaClO}_3\right)}{20} \quad \text{г/л,}$$

где $M(\frac{1}{2} \text{NaClO})$ и $M(\frac{1}{6} \text{NaClO}_3)$ – молярные массы эквивалентов гипохлорита и хлората натрия, соответствующие реакциям "а" и "б"(37.23 и 17.74);

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - молярная концентрация тиосульфата, моль/л;

V_1, V_2 - объемы тиосульфата, пошедшие соответственно на первое и второе титрование, мл.

Анализ хлор-газа

Газовый анализ проводится в газоанализаторе типа Орска. Приборы ГХ-1 (газоанализатор химический) имеют аналогичное устройство. Сначала поглощается хлор, затем O_2 . Поглотителями для хлора обычно служат следующие растворы: SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI в воде. Обычно используют раствор хлористого олова, т.к. при этом не образуется осадков, забивающих отверстия. Поглотителем для O_2 служит щелочной раствор пиригаллола $\text{C}_3\text{H}_3(\text{OH})_3$. Уравнительная склянка (7) заполняется насыщенным раствором NaCl , т.к. в воде растворимость хлора выше.

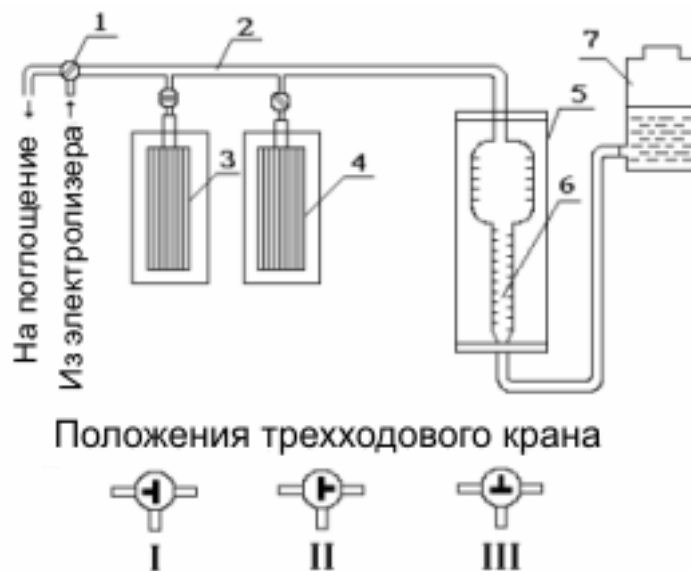


Рис.3.2. Газоанализатор и положения трехходового крана:

1- трехходовой кран; 2- гребенка; 3- поглотительный сосуд для хлора; 4- поглотительный сосуд для O_2 ; 5- стеклянный кожух; 6- бюретка; 7- уравнительная склянка; I- гребенка и бюретка заперты; II- бюретка соединена с источником хлор-газа; III- бюретка соединена с атмосферой

Подготовка газоанализатора к работе

Проверяют готовность газоанализатора к работе. Для этого осматривают прибор и газопроводы (резиновые трубки), соединяющие газоанализатор с источником хлор-газа и атмосферой.

Проверяют повертываемость кранов: трехходового (1) и на поглотительных сосудах (3,4). При отсутствии в уравнильной склянке (7) солевого раствора необходимо залить 200-250 мл насыщенного раствора NaCl. Все поглотительные сосуды должны быть залиты поглотительными растворами. Закрыв краны, соединяющие гребенку (2) с поглотительными сосудами, переводят кран (1) в положение III и, поднимая уравнильную склянку, заполняют рассолом измерительную бюретку. При этом рассол не должен попасть в гребенку.

Устанавливают трехходовой кран в положение I (закрыто). Поочередно открывая краны на поглотительных сосудах, постепенно опускают уравнильный сосуд до тех пор, пока поглотительный раствор в каждом сосуде не поднимается доверху (до метки), не выходя в гребенку. При достижении раствором верхней метки, кран на поглотительном сосуде закрывают. Затем, повернув кран (1) в положение III, с помощью уравнильной склянки (7) заполняют бюретку (6) рассолом до метки. Таким образом, все поглотительные сосуды и бюретка должны быть заполнены растворами до верхней метки, т.е. свободное пространство должно быть минимальным (в гребенке и ее боковых отростках). В этом случае при заборе хлор-газа будет наблюдаться его минимальное разбавление оставшимся в хлорпроводах и гребенке воздухом.

Опускают уравнильный сосуд (7) и проверяют герметичность аппарата. Уровень растворов должен оставаться на верхней метке.

Отбор пробы хлор-газа

Переводят трехходовой кран (1) в положение III. При этом бюретка (6) через гребенку (2) и резиновую трубку соединяются с источником хлор-газа. Опускают уравнильный сосуд (7) медленным движением таким образом, чтобы не происходило подсоса воздуха через неплотности. Во всяком случае, первая отобранная проба хлор-газа содержит воздух, находящийся в соединительных трубках и гребенке. Поэтому первую пробу не анализируют, а удаляют в атмосферу. Для этого кран (1) ставят в положение III и, поднимая уравнильный сосуд, выталкивают хлор-газ в атмосферу (или на поглощение). **ВНИМАНИЕ!** *Растворы, находящиеся в поглотительных сосудах и в газовой бюретке, не должны попасть в гребенку.*

Забор хлор-газа повторяют, причем сначала набирают в бюретку несколько более 100 мл хлор-газа. Затем переводят кран (1) в положение I и поднимают уравнильный сосуд до тех пор, пока уровень рассола в нем не совпадет с уровнем рассола в бюретке, установленным на отметке 100 мл (рис.3.2). Во всех случаях отсчета по бюретке необходимо совместить уровни раствора в бюретке и уравнильном сосуде. Совместив уровни раствора, переводят кран в положение III для выхода избытка хлор-газа, а затем снова ставят кран в положение I. При этом гребенка будет отсоединена от источника хлор-газа.

Ход анализа хлор-газа

Медленно поднимают уравнильную склянку (7) и, открыв кран поглотительного сосуда (3), переводят в него хлор-газ из бюретки. При этом рассол в бюретке не должен подниматься выше верхней метки и попасть в гребенку. Медленно опускают уравнильную склянку и переводят непоглотившийся хлор-газ назад в бюретку. Снова переводят хлор-газ из бюретки в

поглотительный сосуд и обратно в бюретку до тех пор, пока объем непоглотившегося газа перестанет уменьшаться. После этого уровень раствора SnCl_2 в сосуде (3) устанавливают на верхней метке, т.е. возвращают в исходное положение.

Совмещают уровни рассола в бюретке и уравнительном сосуде и отсчитывают объем газа в бюретке. Разность объема отобранного хлор-газа (100 мл) и объема газа, не поглотившегося в сосуде (3), равна объему хлора в хлор-газе.

Дальше проводят поглощение O_2 в поглотительном сосуде (4) по вышеописанной методике. Разность объемов газа, оставшегося после первого и второго поглощения, составляет объем O_2 .

Обработка опытных данных

Общее количество пропущенного электричества устанавливается по счетчику Ампер-часов.

Определив объем католита и анолита, а также содержание в них компонентов, рассчитывается выход по току NaOH , степень разложения NaCl (по формуле 10). Затем, применяя формулу (13), находят ВТ компонентов раствора. Полученные величины учитывают далее при составлении материального баланса по натрию.

Установленная объемным методом (с помощью химического анализа) величина выхода по току NaOH сравнивается с выходом по току, определенным из анализа газов. Рассчитывается также удельный расход энергии на единицу продукции.

Таблица 3.1

Состав газообразных продуктов электролиза

Номер пробы газа	Время отбора пробы хлор-газа, мин	Объемная доля в анодном газе, %	
		Cl ₂	O ₂

Таблица 3.2

Данные измерений при электролизе

τ, ч	Объем эл-га, мл		S _a , м ²	j, А/м ²	I, А	Q, А·ч	U, В	Масса NaOH, г		ВТ, %		РЭ, кВт·ч/кг	
	К	А						теор	практ	NaOH	Cl ₂	NaOH	Cl ₂

Варианты заданий

Определение показателей электролиза:

- 1) в зависимости от концентрации рассола (200-310 г/л);
- 2) от плотности тока (400-1000 А/м²).

Работа 4. ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Являясь сильным окислителем, гипохлорит натрия NaClO (хлорноватистокислый натрий) находит широкое применение в качестве отбеливающего вещества в текстильной и бумажной промышленности, в цветной металлургии, для очистки сточных вод и других целей.

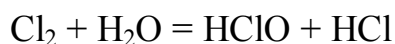
При электролизе водных растворов хлоридов на аноде выделяется хлор:



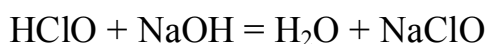
а на катоде - водород:



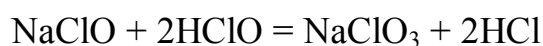
Выделяющийся хлор реагирует с водой, образуя слабодиссоциированную хлорноватистую кислоту:



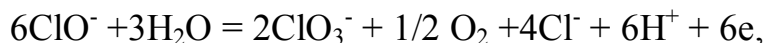
При отсутствии диафрагмы ионы OH^- , накапливающиеся у катода, реагируют с HClO с образованием хорошо диссоциированной соли - гипохлорита натрия:



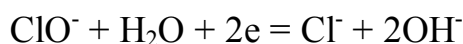
Гипохлорит натрия может окисляться хлорноватистой кислотой до хлората за счет реакции диспропорционирования:



Поскольку ионы ClO^- окисляются при более положительных потенциалах, чем Cl^- , по мере накопления гипохлорита в растворе на аноде начинает протекать реакция образования хлората:



а на катоде - восстановление гипохлорита:



Эти процессы ведут к снижению выхода гипохлорита по току.

Для предотвращения катодного восстановления ClO^- в электролит вводят бихромат натрия или менее эффективную добавку хлорида кальция. Добавки образуют на поверхности катода пленки, играющие роль диафрагмы и препятствующие восстановлению ионов гипохлорита.

Отсутствие перемешивания благоприятствует образованию гипохлорита и затрудняет подход легко окисляемых и восстанавливаемых ионов ClO^- к электродам.

Положительно влияет также увеличение плотности тока. При увеличении температуры и щелочности раствора ВТ гипохлорита снижается. Поэтому электролизу подвергают нейтральные концентрированные растворы NaCl (250-280 г/л) при температуре 20-25 °С. Анодные материалы – платина, платинированный титан, графит, PbO_2 на титановой основе, магнетит; катодные – сталь.

Цель работы: изучение влияния условий проведения электролиза на технологические показатели процесса получения гипохлорита.

Методика проведения работы

Экспериментальная часть работы состоит из двух разделов:

1 - получение гипохлорита, 2 - химический анализ исходного раствора и конечных продуктов.

1. В работе используется монополярный стеклянный электролизер (рис.4.1), на крышке которого закреплены электроды: в середине - графитовый анод, по краям - стальные катоды. Нерабочие стороны катодов изолируют лаком. Крышка электролизера герметизирует его с помощью резиновой прокладки и зажимов. Крышка снабжена газоотводной трубкой, через которую электролизные газы шлангом отводятся под тягу.

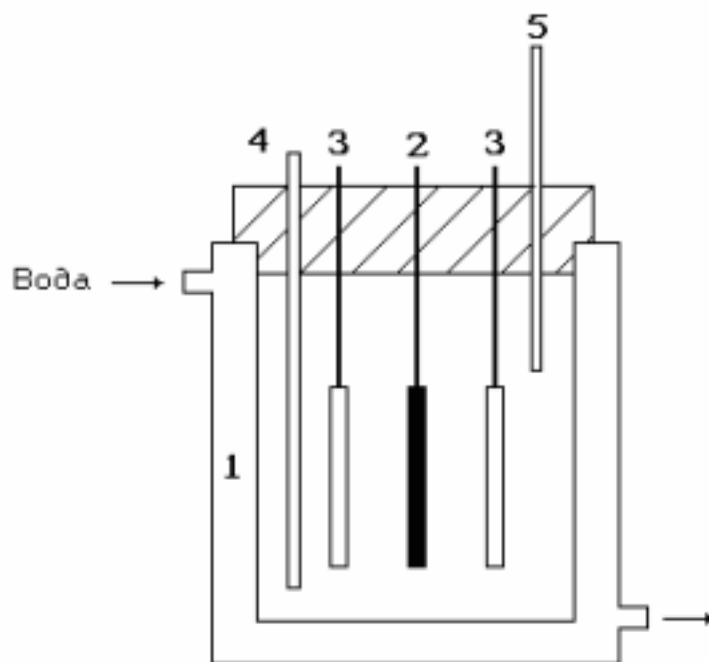


Рис. 4.1. Электролизер для получения гипохлорита:

1 - корпус с водяной рубашкой; 2 - графитовый анод; 3 - стальные катоды; 4 - трубка для отбора проб электролита; 5 - газоотводная трубка

Через крышку пропущена также стеклянная трубка для отбора проб электролита. Во время электролиза верхнее отверстие трубки для отбора проб должно быть закрыто пробкой.

Электролизер включают в электрическую схему (рис. 4.2.)

Количество электричества, прошедшее через электролизер, измеряется счетчиком А·ч. Перед началом работы электролизер наполняют электролитом.

Величину силы тока, указанную в задании, поддерживают неизменной в течение всего опыта. Продолжительность опыта, частота замеров и анализов также определяются заданием. При силе тока, равной 2.5 А, анализ электролита производят ежечасно, при общей продолжительности около 3 ч.

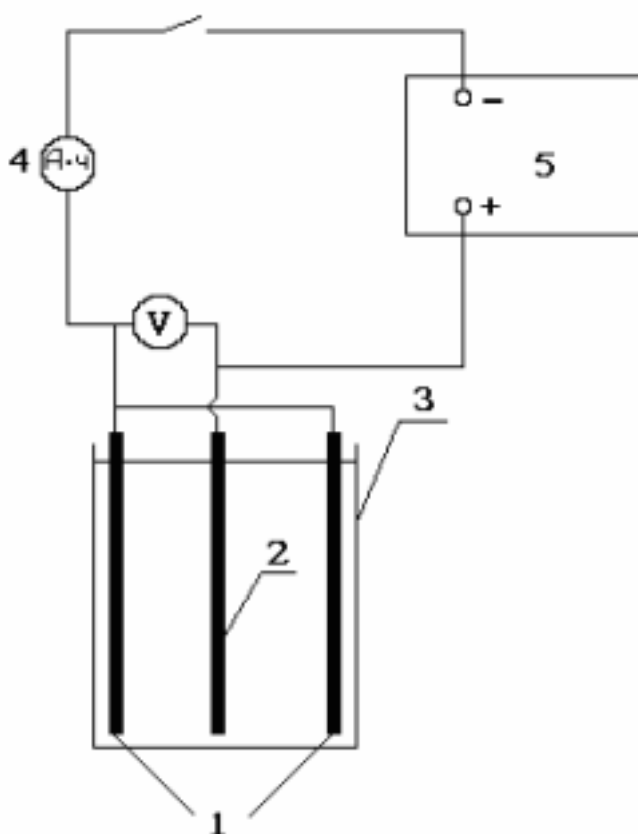


Рис. 4.2. Электрическая схема установки:

1 - катоды; 2 - анод; 3 - электролизер; 4 - счетчик ампер-часов;

5 - выпрямитель

Взятие проб электролита с помощью пипетки на 1 мл производят через трубку в крышке электролизера, которая в ходе всего опыта должна быть погружена в электролит.

2. Химический анализ исходного раствора и конечных продуктов

Определение содержания NaCl, NaClO и NaClO₃ проводят по методикам, описанным в работе 3.

Расчет выхода по току гипохлорита проводят по формуле:

$$ВТ_{\text{NaClO}} = \frac{m_{\text{NaClO}}^{\text{пр}}}{m_{\text{NaClO}}^{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{C_{\text{NaClO}} \cdot V_{\text{эл-та}}}{g_{\text{NaClO}} \cdot Q} \cdot 100\%,$$

где C_{NaClO} - концентрация NaClO, г/л, определенная химанализом;

$V_{\text{эл-та}}$ - объем электролита в электролизере, л;

g_{NaClO} - электрохимический эквивалент NaClO, г/А·ч;

Q - количество электричества, измеренное счетчиком, А·ч.

Расход электрической энергии определяют по формуле:

$$РЭ = \frac{U_{\text{ср}} \cdot Q}{C_{\text{NaClO}} \cdot V_{\text{эл-та}}} \text{ Вт·ч/г},$$

где $U_{\text{ср}}$ - среднее напряжение на электролизере (В).

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу.

τ, ч	U _{эл} , В	V _{эл} , мл	Концентрации, г/л			m NaClO, г	m NaClO ₃ , г	ВТ NaClO, %	ВТ NaClO ₃ , %	РЭ, Втч/г
			NaCl	NaClO	NaClO ₃					

Варианты заданий

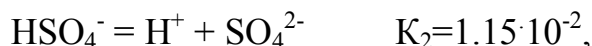
Изучение изменений концентраций NaCl, NaClO, NaClO₃, а также ВТ и РЭ во времени при следующих оптимальных условиях электролиза: температура - комнатная, концентрация NaCl - 250 г/л, анодная плотность тока - 1-4 кА/м². 1. Без добавок.

2. Электролит содержит добавку 2 г/л Na₂Cr₂O₇.
 3. Электролит содержит добавку 5 г/л CaCl₂.
 4. С перемешиванием.
 5. В зависимости от анодной плотности тока: 1-4 кА/м² *).
 6. В зависимости от температуры: 20-70 °С . *)
 7. В зависимости от концентрации NaCl: 150-300 г/л. *)
 8. В зависимости от pH раствора: 6-8. *)
 9. В зависимости от материала анода: Pt, графит, PbO₂.*)
- *)- остальные показатели электролиза – оптимальные.

Работа 5. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Пероксодисерная кислота и ее соли находят применение для получения перекиси водорода, а также в качестве окислителя, инициатора реакций полимеризации, для отбеливания жиров и мыла, входит в состав некоторых инсектофунгицидов.

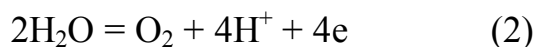
Серная кислота диссоциирует по двум ступеням:



т.е. диссоциация по второй ступени примерно в 100 раз меньше, чем по первой, поэтому при электролизе растворов H_2SO_4 на платиновом аноде идет разряд ионов бисульфата:



Параллельно идет окисление молекул воды до кислорода:

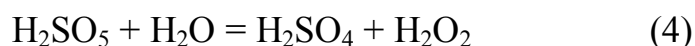
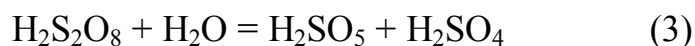


На ВТ пероксодисерной кислоты и её солей оказывает влияние ряд факторов:

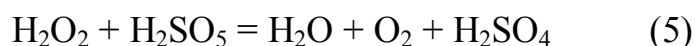
- 1) соотношение скоростей реакций (1) и (2),
- 2) потери персульфата за счет вторичных реакций,
- 3) скорость реакции катодного восстановления, обратной реакции (1).

Рост концентрации H_2SO_4 увеличивает скорость основной реакции (1) за счет изменения активности разряжающихся ионов HSO_4^- при одновременном снижении активности молекул воды. Это способствует увеличению ВТ.

Основными вторичными реакциями являются реакции гидролиза с образованием мононадсерной кислоты и затем – перекиси водорода:



При благоприятных условиях эти реакции могут свести выход по току пероксодисерной кислоты или персульфатов к нулю, чем пользуются, когда ставят целью получение перекиси водорода. Между продуктами реакций (3) и (4) возможно дальнейшее взаимодействие:



Наоборот, факторы, подавляющие реакции гидролиза, способствуют увеличению ВТ персульфатов. Это, во-первых, снижение температуры электролиза, во-вторых, сокращение продолжительности процесса до достижения требуемой концентрации персульфата (250-300 г/л), которая обеспечивается высокой объемной плотностью тока. В производстве снижение концентрации гидролизуемого иона, и, следовательно, скорости гидролиза, достигается каскадным расположением ванн.

При получении солей пероксодисерной кислоты, термически более устойчивых, чем сама кислота, возможно использование температуры процесса в пределах 25-30°C вместо 15°C для $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Объемная плотность тока может быть также несколько снижена.

Максимальный ВТ достигается при плотности тока порядка 10 кА/м^2 . Однако при $5\text{-}7 \text{ кА/м}^2$ заметно снижается расход платины и уменьшается расход электроэнергии.

Для увеличения перенапряжения выделения кислорода и соответственного роста ВТ могут вводиться добавки (фториды, хлориды, тиоцианиды), которые адсорбируются на активных центрах поверхности платины. Анионы Cl^- и F^- устойчивы в условиях электролиза, но резко повышают агрессивность среды и снижают коррозионную стойкость оборудования. Ионы CNS^- не влияют на коррозионные свойства электролита, но они окисляются на аноде, что требует частой их корректировки.

Персульфаты можно получать как в электролизерах с диафрагмой, так и в бездиафрагменных. В последнем случае охлаждение электролита осуществляют с помощью катода – холодильника, а в электролит, кроме ионов CNS^- , вводят K_2CrO_4 . Хроматы образуют у катода защитную пленку гидроокиси хрома, играющую роль диафрагмы, которая препятствует катодному восстановлению персульфата.

Цель работы: изучение влияния условий электролиза (концентрации кислоты, плотности тока, температуры, добавок, времени электролиза) на ВТ и удельный РЭ при получении персульфатов.

Методика проведения работы

На рис. 5.1 изображен электролизер для получения персульфата аммония. Он представляет собой цилиндрический стеклянный сосуд 1 с анодом 2 в виде титановой пластинки, на которую приварена платиновая фольга, и катодом 3, представляющим собой свинцовый змеевик, через который пропускается охлаждающая вода. Электролизер снабжен мешалкой 4, на крышке его монтируется термометр 5.

Электрическая схема установки представлена на рис.5.2. В схему входят два параллельно соединенных кулонометра, включаемые в цепь поочередно, чтобы не прерывая электролиза, определять промежуточные количества электричества.

Перед началом опыта в электролизер заливают точно отмеренный объем раствора электролита.

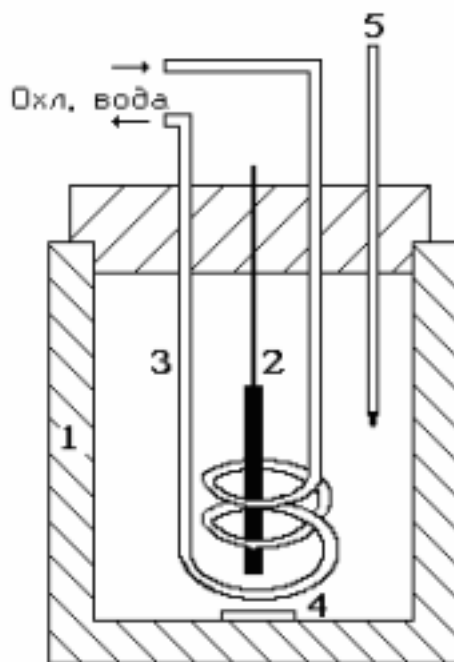


Рис. 5.1. Электролизер для получения персульфатов:

- 1- корпус; 2 - анод; 3 - катод-холодильник; 4 - магнитная мешалка;
5 - термометр

Работа с серной кислотой требует осторожности и максимальной аккуратности. В случае попадания на кожу серной кислоты пораженное место промывают большим количеством воды и смазывают вазелином.

До включения тока электролит охлаждают до заданной начальной температуры (15-30°C). Поскольку титан в процессе электролиза пассивируется, для расчета силы тока используется только поверхность платиновой фольги. Далее включается ток и одновременно отмечается время начала опы-

та. Через каждые 30 минут проводятся замеры напряжения, тока и температуры. Каждый час переключают кулонометр и делают отборы двух проб электролита по 20 мл для анализа на персульфат. Катод отключенного кулонометра промывают, сушат, взвешивают и рассчитывают количество электричества за прошедший период электролиза.

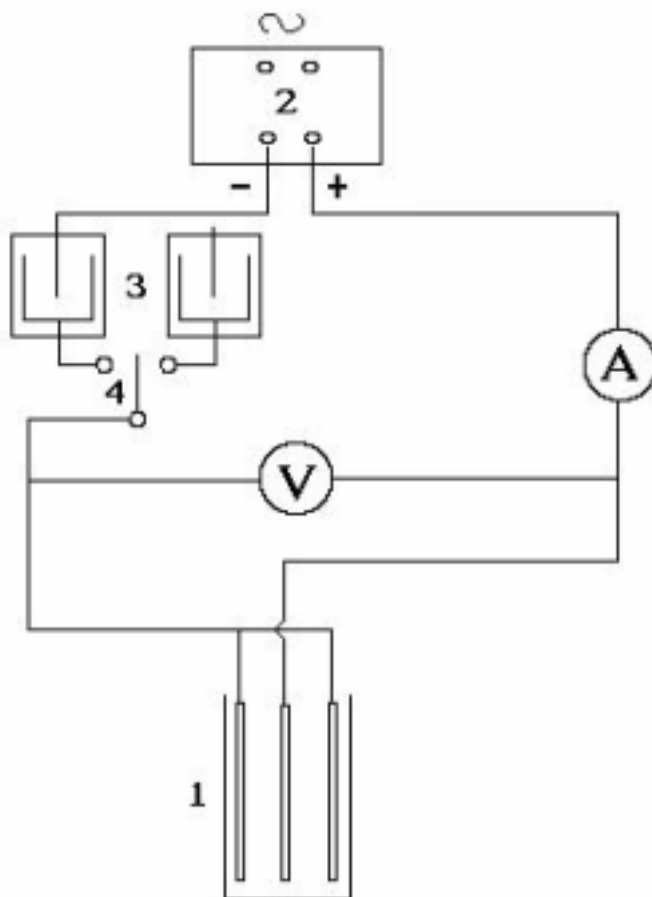
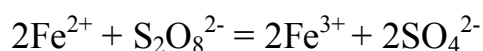


Рис. 5.2. Электрическая схема установки для получения персульфатов:

1- электролизер; 2 - выпрямитель; 3 - кулонометры; 4 - переключатель кулонометров

Анализ раствора

Определение содержания персульфата в пробе проводят перманганатометрически, предварительно используя реакцию:



Ход анализа. Сначала титруют холостую пробу сульфата железа. Для этого в коническую колбу на 100 мл помещают 20 мл FeSO_4 , концентрация которого близка к 0.1М (концентрация сульфата железа (II) медленно изменяется во времени) и оттитровывают 0.1М ($1/5 \text{KMnO}_4$) раствором. Предположим, что на титрование пошло V_1 мл KMnO_4 . Затем титруют рабочую пробу, содержащую 2 мл электролита и 20 мл FeSO_4 . Из-за окисления части Fe^{2+} ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на титрование в этом случае пойдет меньшее количество KMnO_4 , а именно V_2 мл. Разность ($V_1 - V_2$) мл KMnO_4 пропорциональна количеству в пробе персульфата. Количество персульфата во всем объеме электролита составляет:

$$m = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(\text{fc}) \cdot V_0 \cdot 10^{-3} / V_{\text{п}},$$

где V_1, V_2 - среднеарифметические значения двух титрований, мл;

$M(\text{fc})$ - молярная масса эквивалента получаемой соли ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$);

V_0 - общий объем электролита, мл;

$C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ - молярная концентрация KMnO_4 , моль/л;

$V_{\text{п}}$ - объем электролита в пробе, мл.

По количеству пропущенного электричества за данный отрезок времени и приращению количества персульфата рассчитывают ВТ и РЭ за этот период. ВТ рассчитывают по формуле:

$$\text{ВТ}_{\Delta\tau} = \Delta m \cdot 100 / g \cdot Q_{\Delta\tau} (\%),$$

где Δm - прирост количества персульфата, г;

g - электрохимический эквивалент персульфата, г/А·ч;

$Q_{\Delta\tau}$ - количество электричества за контрольный промежуток времени, А·ч.

Удельный РЭ рассчитывают по формуле:

$$PE = U_{\Delta\tau} \cdot 100 / g \cdot VT_{\Delta\tau} \text{ (Втч/г), где}$$

$U_{\Delta\tau}$ - среднеарифметическое значение напряжения за контрольный промежуток времени, В;

$VT_{\Delta\tau}$ - выход по току персульфата за этот же период, %.

Экспериментальные и расчетные данные заносятся в таблицы 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1

Номер замера	τ , мин	t , °С	U , В	Результаты титрования		Масса катодов кулонометров	
				$V_{\text{эл-та}}$, мл*	$V_{\text{средн. KMnO}_4}$, мл**	первого	второго

* Объем с учетом взятых для анализа проб.

** Среднее значение объема двух титрований.

Таблица 5.2

Номер замера	$m \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $m \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, г		$C \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, г/л	$\Delta m_{\text{кул}}$, г	Q , А·ч	VT , %	Уд. РЭ, Втч/г
	до опыта	прирост за $\Delta\tau$					

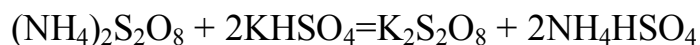
Варианты заданий

1. Изучение влияния продолжительности электролиза на ВТ и РЭ. Электролит, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 400; H_2SO_4 –5; K_2CrO_4 –2; NH_4CNS –1. Анодная плотность тока 7 кА/м^2 , температура – 20°C . Общая продолжительность электролиза 3 часа. По данным работы строят графики: концентрация персульфата-время, ВТ-время и РЭ-время.

2. Изучение влияния добавок на ВТ и РЭ. Опыт аналогичен предыдущему и проводится в два этапа: первый этап- электролит без добавки CNS^- , второй этап - с электролитом, указанным в пункте 1. Продолжительность каждого этапа 3 часа.

3. Изучение влияния диафрагмы на ВТ и РЭ. Электролит, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 400; H_2SO_4 –5; NH_4CNS –1. Анодная плотность тока 5 кА/м^2 , температура – 30°C . Опыт проводится в два этапа: первый этап - без диафрагмы, второй - с диафрагмой (мипор). Продолжительность каждого этапа 3 часа.

4. Получение персульфата калия. Электролит, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 600; H_2SO_4 –5; K_2CrO_4 –2. Анодная плотность тока 10 кА/м^2 , температура – 30°C . Общая продолжительность электролиза 3 часа. В процессе электролиза через каждый час производят анализ на $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и добавляют расчетное количество насыщенного раствора бисульфата калия по обменной реакции:

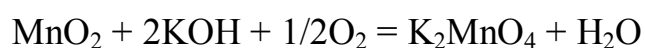


При расчете выход по току $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ принимают равным 75%. По окончании электролиза осадок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ отфильтровывают и промывают на воронке Бюхнера, высушивают на фильтровальной бумаге и взвешивают. Рассчитывают ВТ и РЭ персульфата калия.

Работа 6. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Перманганат калия находит применение как окислитель в химической технологии, аналитической химии, медицине и других областях.

Известны два промышленных способа получения перманганата калия: полуэлектрохимический и электрохимический. В полуэлектрохимическом методе первая стадия процесса сводится к химическому получению манганата калия. С этой целью производится сплавление пиролюзита со щелочью при доступе воздуха.



Для лучшего использования диоксида марганца пиролюзит должен быть тонко измельчен, а исходная шихта должна содержать избыток едкого кали. Обычно на моль MnO_2 берется не менее 2.5 молей KOH . При этом щелочь может применяться как в твердом состоянии, так и в виде раствора (50%). Присутствие небольших количеств водяных паров способствует реакции образования манганата. Оптимальная температура спекания – 250-300°C. При более низких температурах скорость реакции заметно падает. Выше 300°C наблюдается разложение манганата:

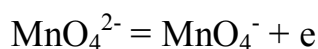


Длительное спекание массы ведет к увеличению степени превращения MnO_2 в K_2MnO_4 . Однако скорость реакции при этом постепенно снижается. Обычно процесс проводят в течение нескольких часов. Степень превращения диоксида в манганат достигает 70-90%.

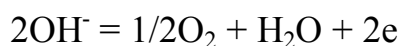
На второй стадии процесса получения перманганата производится электрохимическое окисление манганата. С этой целью плав выщелачивается

водой и отфильтрованный раствор, содержащий 180-220 г/л K_2MnO_4 , 40-180 г/л KOH и некоторое количество K_2CO_3 и MnO_2 , поступает на электролиз.

При электролизе на аноде протекает реакция окисления манганата:

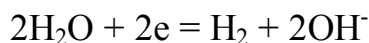


Одновременно с ней возможна побочная реакция:



Материалом анода служит нержавеющая сталь или никель, которые оказывают каталитическое действие на реакцию окисления манганата.

На катоде, сделанном в виде железных стержней, имеет место выделение водорода:

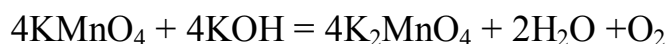


Суммарному процессу электролиза отвечает реакция:



Окисление манганата проводится при плотностях тока 60-150 A/m^2 . При слишком большой плотности тока падает выход по току. К уменьшению выхода по току также ведут: снижение начальной и конечной концентрации манганата в растворе, работа при высокой температуре и обратное восстановление перманганата на катоде. С целью уменьшения потерь перманганата поверхность катода делается во много раз меньше поверхности анода. Обычно отношение $S_K:S_A$ берется равным 1:10. Для уменьшения обратного восстановления перманганата катоды обертываются асбестовым шнуром или полихлорвиниловой тканью.

При большой щелочности раствора потеря перманганата может вызываться реакцией:



которой способствуют высокая температура и присутствие в электролите взвеси частичек MnO_2 .

Без участия электрического тока перманганат может образовываться в растворе при взаимодействии манганата с углекислотой воздуха:



Эта реакция в процессе электролиза ведет к увеличению выхода перманганата по току. Электролиз проводится при температуре 50-60°C.

Цель работы: исследование полуэлектрохимического метода получения перманганата и определение влияния некоторых факторов на степень использования диоксида марганца, выход перманганата по току и удельный расход энергии.

Методика проведения работы

Экспериментальная часть работы включает в себя следующие разделы: 1 - получение манганатного плава; 2 - электролитическое окисление манганата до перманганата и 3 - химический анализ начальных, конечных и промежуточных продуктов.

1. Получение манганатного плава. Исходными компонентами при приготовлении плава служат пиролюзит и едкий кали (чистый или ч.д.а.). При расчете количества исходной шихты следует иметь в виду, что спекание 100 г массы обеспечивает получение электролита для одного опыта – 250 мл. Количество смеси готовится с учетом числа проводимых опытов. Кроме того, принимается во внимание потеря электролита при фильтровании. Содержа-

ние пиролюзита в исходной смеси берется равным 38%. Это отвечает мольному отношению $\text{KOH}:\text{MnO}_2$ несколько больше 2.5. Компоненты шихты предварительно размельчаются, нужные количества отвешиваются на технических весах и затем в фарфоровой ступке тщательно перемешиваются друг с другом. Нагревание массы ведется на железном противне в электрической печи с автоматическим регулированием температуры, предварительно разогретой до 300°C . Спекание длится 2 часа до образования однородной массы. Охлаждение готового сплава производится на воздухе.

Все работы с едким кали и плавом, содержащим избыток щелочи, должны проводиться в защитных очках с соблюдением всех мер предосторожности, предусмотренных правилами по технике безопасности.

Степень превращения диоксида марганца в манганат контролируется следующим образом. Химическим анализом устанавливается содержание в пиролюзите диоксида марганца $w(\text{MnO}_2)\%$ и затем подсчитывается содержание марганца ($m_{\text{Mn}}^{\text{п}}$) в использованной для приготовления плава навеске пиролюзита (m).

$$m_{\text{Mn}}^{\text{п}} = w(\text{MnO}_2) \cdot m \cdot M(\text{Mn}) / M(\text{MnO}_2) \cdot 100,$$

где $M(\text{Mn})$ - молярная масса марганца (54.9);

$M(\text{MnO}_2)$ - молярная масса MnO_2 (86.9).

Содержание марганца ($m_{\text{Mn}}^{\text{п}}$) в виде перманганата и манганата в растворе после выщелачивания плава находится на основании измерения объема полученного раствора и данных химического анализа содержания в нем перманганата и манганата. Степень превращения диоксида марганца (w) при сплавлении будет:

$$w = m_{\text{Mn}}^{\text{п}} \cdot 100 / m_{\text{Mn}}^{\text{п}}, \%$$

где $m_{Mn}^p = m(KMnO_4) \cdot M(Mn) / M(KMnO_4) + m(K_2MnO_4) / M(K_2MnO_4)$,
 $m(KMnO_4)$, $m(K_2MnO_4)$ – количества перманганата и манганата, полученные химическим анализом.

2. Электролитическое окисление манганата. Для приготовления электролита охлажденный плав переносится в фарфоровый стакан и заливается дистиллированной водой из расчета 250 мл на 100 г исходной смеси пиролюзита и едкого кали. Выщелачивание проводится при непрерывном помешивании пульпы и осторожном нагревании стакана на электроплитке с асбестовой сеткой. Раствор отделяется от осадка фильтрованием через стеклянную или полихлорвиниловую ткань. Затем измеряется общий объем полученного раствора и определяется в нем содержание перманганата и манганата калия. Анализ делается в двух параллельных пробах и для расчета берутся средние значения измерений. Для проведения электролиза собирается установка, показанная на рис. 6.1.

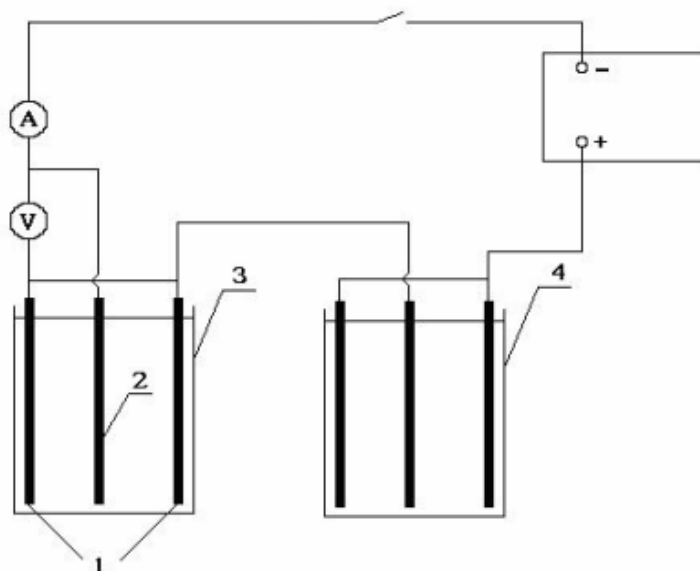


Рис.6.1. Электрическая схема установки для получения перманганата калия полуэлектрохимическим методом:

1 - цилиндрический анод; 2 - катод; 3 - электролизер; 4 - кулонометр

Последовательно с электролизером включаются медный кулонометр, амперметр и реостат. Для измерения напряжения на ванне параллельно с ней включен вольтметр.

Электролизером служит фарфоровый стакан емкостью около 300 мл. Анод из нержавеющей стали или никелированного железа, сделанный в форме цилиндра прилегает к стенке сосуда. Наружная сторона его изолирована плотной стеклянной тканью. Крышка стакана представляет собой полихлорвиниловое кольцо, которое в центре удерживает на четырех шпильках малое кольцо из нержавеющей стали. Последнее несет на себе три железных стержня небольшого диаметра, выполняющие роль катода. В работе используются электролизеры с различной поверхностью катодов (S; S/2; S/4), позволяющие вести электролиз при плотности тока на катоде в 10, 20 и 40 раз большей, чем на аноде.

Катодные стержни на 2 см не доходят до дна сосуда, что позволяет при надобности вести перемешивание электролита стеклянной мешалкой, приводимой во вращение от электромотора. Перемешивание играет большую роль в случае работы с высокой анодной плотностью тока. При плотности тока до 100 A/m^2 электролиз может проводиться без механического перемешивания.

При проведении опыта в электролизер заливается отмеренное количество электролита (обычно 250 мл) с известным содержанием манганата и перманганата. Электролизер помещается в термостат и температура в нем повышается до 50°C . Далее осуществляется электролиз при этой температуре. Перед включением электрического тока в кулонометр погружается предварительно взвешенный катод. Постоянная сила тока при электролизе поддерживается с помощью реостата. Напряжение на ванне фиксируется в начале и в конце электролиза.

После 2-3 часов электролиза ток выключается и катод кулонометра промывается, высушивается и взвешивается. Теплый электролит из электро-

лизера переливается в мерную колбу на 500 мл и примерно в два раза разбавляется дистиллированной водой. После охлаждения полученного раствора его объем доводится до метки и производится определение в нем содержания перманганата и манганата. Разбавление раствора делается для избежания возможной кристаллизации перманганата, растворимость которого при 50°C составляет 14.3%, а при 20°C - 6.0%.

Расчет потери марганца при электролизе производится следующим образом. Обозначим начальный объем раствора в электролизере V_H , мл, а объем разбавленного раствора после электролиза V_K . Концентрацию, г/мл, перманганата и манганата, определенную в этих растворах анализом, соответственно $C_H^П$, $C_K^П$, $C_H^М$, $C_K^М$. Тогда общее содержание перманганата (m_{KMnO_4}) и манганата ($m_{K_2MnO_4}$) в растворах до и после электролиза будет:

$$m^{нач} (KMnO_4) = V_H \cdot C_H^П; m^{кон} (KMnO_4) = V_K \cdot C_K^П;$$

$$m^{нач} (K_2MnO_4) = V_H \cdot C_H^М; m^{кон} (K_2MnO_4) = V_K \cdot C_K^М.$$

Найденные количества перманганата и манганата пересчитываются на марганец и по разности марганца, содержащегося в растворе до и после электролиза, определяются его потери, которые выражаются в % от начального содержания.

Выход перманганата по току (ВТ) находится по уравнению:

$$ВТ = (m^{кон} (KMnO_4) - m^{нач} (KMnO_4)) \cdot M(1/2Cu) \cdot 100 / M(1/5 KMnO_4) \cdot \Delta m_{Cu} \%,$$

где Δm_{Cu} - привес катода кулонометра, г; $M(1/2Cu)$ - молярная масса эквивалента меди (31.8 г);

$M(1/5 KMnO_4)$ - молекулярная масса эквивалента перманганата калия (31.6 г).

Удельный расход энергии (РЭ) выражается уравнением:

$$PЭ = 26.8 \cdot \Delta m_{Cu} \cdot U_{cp} / (m^{кон} (KMnO_4) - m^{нач} (KMnO_4)) \cdot M(1/2Cu) \text{ Вт} \cdot \text{ч/г} .$$

При исследовании влияния катодной плотности тока на выход перманганата по току в цепь включаются последовательно три электролизера одного устройства с равным объемом электролита, но имеющие катоды с разной поверхностью. После проведения электролиза для каждого электролизера отдельно определяется выход по току.

При изучении влияния продолжительности электролиза на выход по току последовательно включаются три одинаковых электролизера и электролиз в них проводится в идентичных условиях, но различное время. Вместо кулонометра в цепь включается амперметр класса точности 0.5. Сила тока при электролизе поддерживается постоянной, и расход электричества устанавливается на основании показаний амперметра и времени электролиза.

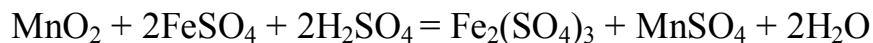
Методы химического анализа

1. Определение содержания MnO_2 в пиролюзите

Для выполнения анализа необходимо иметь титрованный раствор 0.5M (1/5 $KMnO_4$) и раствор сульфата железа, приготовленный следующим образом. К 500 мл дистиллированной воды прибавляется 200 мл концентрированной H_2SO_4 и в полученной горячей кислоте растворяется 100 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Затем раствор разбавляется до 1л. Перед выполнением анализа 25 мл этого раствора разбавляется 200 мл воды и оттитровывается раствором 0.5M (1/5 $KMnO_4$).

Определение MnO_2 проводится так: в колбу емкостью 250 мл, заполненную углекислым газом, вводится измельченный пиролюзит, отвешенный

на аналитических весах в количестве около одного грамма и 75 мл приготовленного раствора сульфата железа. Колба, закрытая пробкой с клапаном Бунзена, осторожно подогревается. При этом проходит реакция:



После исчезновения в растворе темных частиц колба охлаждается. Содержимое ее разбавляется 200 мл воды и избыток закиси железа оттитровывается раствором 0.5М (1/5 KMnO_4).

Если на титрование 25 мл исходного раствора сульфата железа идет V_1 мл 0.5М (1/5 KMnO_4) раствора, а на 75 мл раствора после обработки пиролюзита – V_2 мл 0.5М (1/5 KMnO_4) раствора, то количество MnO_2 будет:

$$m(\text{MnO}_2) = (3V_1 - V_2) K \cdot C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot M(1/2 \text{MnO}_2) / 1000 \text{ г},$$

где 0.5М (1/5 KMnO_4) - молярная концентрация эквивалента перманганата, моль/л;

K - поправочный коэффициент молярности;

$M(1/2 \text{MnO}_2)$ - молярная масса эквивалента MnO_2 (43.46).

Отсюда получаем %-е содержание MnO_2 в пиролюзите $w(\text{MnO}_2)$:

$$w(\text{MnO}_2) = m(\text{MnO}_2) \cdot 100 / m \text{ \%}, \text{ где } m - \text{ навеска пиролюзита, г.}$$

2. Анализ перманганата и манганата калия

Определение перманганата и манганата калия при их совместном присутствии в растворе выполняется иодометрическим методом. В кислой среде перманганат и манганат окисляют иодид до свободного иода:



Для отдельного определения перманганата и манганата сначала тиосульфатом оттировывается иод, выделившийся по указанным реакциям. Затем в параллельной пробе перманганат предварительно восстанавливается тиоцианидом до манганата:



После этого тиосульфатом титруется иод, выделившийся в ней при окислении иодида манганатом. Из приведенных реакций видно, что здесь на титрование пойдет меньше тиосульфата, чем в первом случае, и эта разница отвечает содержанию в растворе 1/5 части перманганата. Если на титрование в первом случае затрачивается тиосульфата V_1 мл, а во втором случае V_2 мл, то объемы раствора тиосульфата, отвечающие содержанию перманганата и манганата, будут:

$$V_{\text{перм.}} = 5(V_1 - V_2) \text{ мл}; \quad V_{\text{манг.}} = (5V_2 - 4V_1) \text{ мл}.$$

Практически анализ проводится следующим образом. Часть известного объема раствора $V_{\text{общ}}$, содержащего перманганат и манганат, отфильтровывается от примеси MnO_2 через фильтр Шотта № 4. Из полученного раствора пипеткой 10 мл раствора переносится в мерную колбу на 50 мл, добавляется 15 мл 2.5 М раствора NaOH или KOH, доводится водой до метки и тщательно перемешивается. Из мерной колбы 10 мл раствора переносится пипеткой в коническую колбу и к нему прибавляются 15 мл 10 % раствора иодистого калия и 15 мл 4М серной кислоты. Колбу закрывают и оставляют

стоять 10 мин. После этого иод титруют 0.1 М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Вторая проба раствора из мерной колбы берется той же пипеткой на 10 мл. К этой пробе в конической колбе прибавляется 15 мл 2.5 М раствора NaOH или KOH и 10 мл 0.0025 М раствора тиоцианида калия. После выдерживания колбы в течение 15 минут в темном месте к полученному раствору манганата прибавляют 15 мл 10% раствора иодистого калия и 15 мл 4М серной кислоты. Колбу закрывают и по истечении 10 минут выделившийся иод титруют 0.1 М раствором тиосульфата натрия. *При выполнении описанного анализа следует строго соблюдать указанные количества и порядок прибавления реактивов.*

Концентрации, г/л, перманганата $C_{\text{п}}$ и манганата $C_{\text{м}}$ в исследуемом растворе вычисляются по уравнениям:

$$C_{\text{п}} = \frac{C \cdot 5(V_1 - V_2) \cdot M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot 50}{10 \cdot 10};$$

$$C_{\text{м}} = \frac{C \cdot 5(5V_2 - 4V_1) \cdot M\left(\frac{1}{4} \text{K}_2\text{MnO}_4\right) \cdot 50}{10 \cdot 10},$$

где V_1 -объём тиосульфата, затраченного при первом титровании, мл;

V_2 -объём тиосульфата, затраченного при втором титровании, мл;

C - молярная концентрация раствора тиосульфата, моль/л;

$M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ и $M\left(\frac{1}{4} \text{K}_2\text{MnO}_4\right)$ -молярные массы эквивалентов перманганата и манганата (31.6 и 49.3);

10, 10, 50 - учет разбавления.

Полученные данные оформляются в следующем виде:

Таблица 6.1

Данные по приготовлению сплава

m _{пиро- люзита} , г	m _{КОН} , г	τ _{спекания} , мин	t _{спекания} , °С	Раствор КМnO ₄			%, MnO ₂	Степень превраще- ния, %
				V, мл	C _{манг.} , г/л	C _{перм.} , г/л		

Таблица 6.2

Исходные и опытные данные

V _{нач} , мл	j _а , A/m ²	j _к , A/m ²	Мате- риал анода	Способ пере- мешива- ния	Масса кулометра, г		Δm _{кул} , г	Q, А·ч
					до	после		

Опытные и расчетные данные

τ , мин	I, А	U, В	t, °С	Электролит после электролиза			По- тери Mn	ВТ, %	Уд. РЭ, Втч/г
				V, мл	C, г/л KMnO ₄	C, г/л K ₂ MnO ₄			

Варианты заданий

1. Получение перманганата калия при заданных условиях (100 А/м^2 , $S_K:S_A = 1:10$), определение при этом степени превращения диоксида марганца в манганат, выхода перманганата по току, удельного расхода энергии и потери марганца при электролизе.

2. Изучение влияния анодной плотности тока в интервале $60\text{-}150 \text{ А/м}^2$ на выход перманганата по току и удельный расход энергии ($S_K:S_A = 1:10$).

3. Изучение влияния соотношения катодной и анодной плотностей тока: $S_K:S_A = 1:10; 1:20; 1:40$ на ВТ и удельный РЭ при получении перманганата.

4. Определение ВТ и удельного РЭ при изучении влияния перемешивания. $j_a = 150 \text{ А/м}^2$, $S_K:S_A = 1:10$.

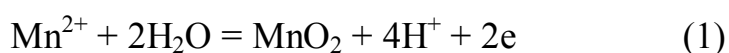
Работа 7. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Диоксид марганца является сырьем для получения металлического марганца и многих его соединений. Существуют несколько кристаллографических модификаций диоксида марганца: α - MnO_2 – криптомелан, β - MnO_2 – пиролюзит и γ - MnO_2 -рамсделит. Свойства диоксида марганца зависят от его чистоты, дисперсности и кристаллического строения. Природный диоксид марганца мало активен как окислитель, поэтому его перерабатывают в активную γ - MnO_2 (ЭДМ-2). Существуют химические способы его получения: окисление солей марганца (II) хлором, кислородом и др. Получаемый продукт имеет недостаточную чистоту и активность. Электрохимический метод позволяет получать значительно более высокоактивный продукт. При этом свойства его могут меняться в зависимости от условий электролиза.

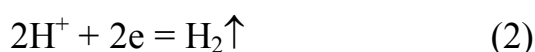
Крупнокристаллический порошок ЭДМ-2 получают анодным окислением растворов двухвалентного марганца при повышенной температуре. Этот продукт широко используется в промышленности для приготовления активной массы положительных электродов элементов марганцево-цинковой системы.

Мелкодисперсный порошок ЭДМ-1, обладающий хорошими окислительными и адсорбционными свойствами, получают электролизом при комнатной температуре.

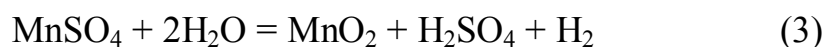
Анодное окисление марганца (II) в присутствии серной кислоты протекает по следующей реакции:



На катоде идет выделение водорода:

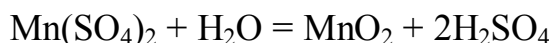


Суммарная реакция при использовании сульфата марганца:



Стандартный потенциал равновесия реакции (1) совпадает со стандартным потенциалом кислородного электрода (1.23 В), что является причиной побочного образования кислорода.

Механизм анодного окисления MnO_2 изучен недостаточно хорошо. Предполагается, что при высокой концентрации H_2SO_4 и низкой температуре (получение ЭДМ-1) процесс идет через промежуточное образование сульфата марганца (IV) к его гидролизу.



При высокой температуре в слабокислых растворах (получение ЭДМ-2) процесс идет, как полагают, через образование Mn^{3+} :



Затем протекает реакция диспропорционирования:



В таблице приведены параметры электролиза при получении ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

Таблица 7.1

Параметры	ЭДМ-1	ЭДМ-2
MnSO ₄ , г/л	300-350	100
H ₂ SO ₄ , г/л	180-200	10
Температура эл-та, °С	20-25	90-94
Анодная плотность тока, А/м ²	500-1000	80-150

Цель работы: изучение влияния ряда условий электролиза на ВТ и РЭ при получении MnO₂.

Методика проведения работы

Электролиз проводят в трех стеклянных электролизерах, помещенных в термостат для поддержания заданной температуры электролиза. В центре каждого электролизера располагается анод (свинец или титан). По обе стороны от него располагаются два катода из нержавеющей стали или графита. Электролизеры соединяются последовательно. Электрическая схема представлена на рис. 7.1.

В электролизеры заливают электролит в соответствии с заданием (таблица.7.1). Электролиз проводится в течение 3 часов. Для определения показателей процесса получения MnO₂ в зависимости от количества прошедшего электричества через 1 час отключается один электролизер, через 2 часа – вто-

рой, через 3 часа электролиз заканчивают. По мере отключения электролизеров из них удаляют электроды, а электролит вместе с осадком MnO_2 переносят в стакан, который выдерживают в термостате при температуре $80-90^\circ C$ в течение 1 часа. За это время происходит гидролиз неразложившихся соединений марганца (IV) и дополнительно образуется некоторое количество MnO_2 .

При получении ЭДМ-1 осадок MnO_2 отделяют от раствора декантацией. В растворе определяют концентрацию $MnSO_4$ химическим анализом, приведенным ниже.

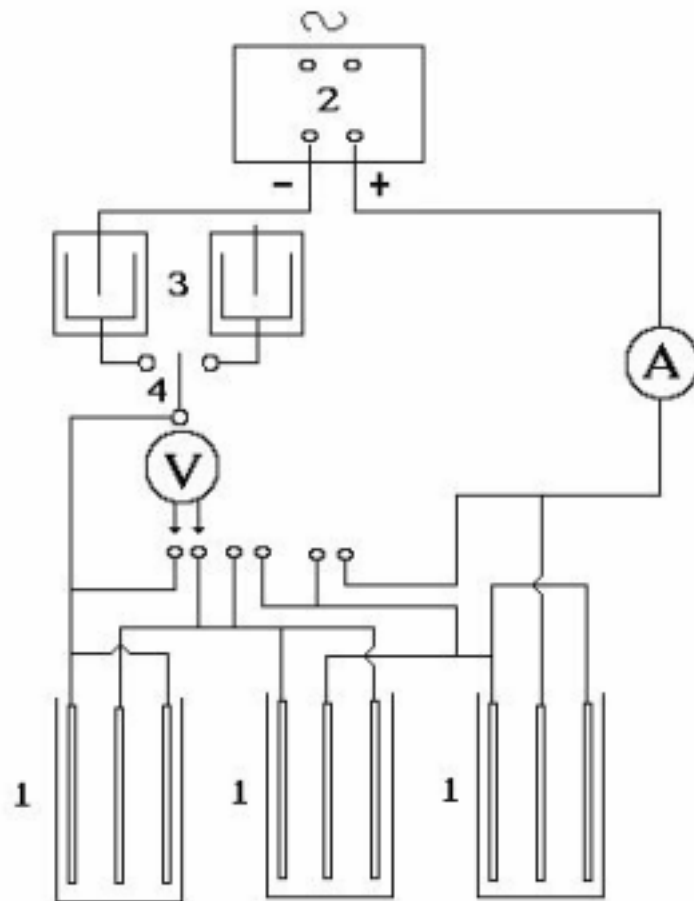


Рис.7.1. Электрическая схема установки для получения ЭДМ:

- 1 - электролизеры; 2 - выпрямитель; 3 - кулонометры;
- 4 - переключатель кулонометров

Осадок переносят на предварительно взвешенный фильтр (воронка Бюхнера) и промывают дистиллированной водой до удаления следов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2).

При получении ЭДМ-2 аноды перед началом работы взвешивают, а после завершения электролиза их помещают в стакан с горячей водой и дают остыть до 30°C . Затем промывают дистиллированной водой и высушивают при температуре 110°C в течение 30 минут. Охлаждают на воздухе и взвешивают на аналитических весах.

При определении показателей электролиза в зависимости от плотности тока в каждый из трех электролизеров помещают аноды с различной величиной поверхности.

При изучении показателей электролиза в зависимости от примесей, находящихся в электролите, в растворы каждого из трех электролизеров вводятся добавки в соответствии с заданием. В этом случае аноды имеют одинаковую площадь поверхности.

Замеры напряжения во всех случаях проводятся каждый час.

Анализ раствора

Для определения MnSO_4 в электролите используют висмутатный метод, состоящий в том, что Mn^{2+} окисляют до MnO_4^- висмутатом натрия NaBiO_3 в среде азотной кислоты. Избыток окислителя отделяют фильтрованием. К полученной марганцовой кислоте добавляют избыток раствора соли железа (II) и оттитровывают его раствором перманганата калия.

Пипеткой отбирают 25 мл электролита и добавляют 20 мл 20% раствора HNO_3 . Смесь охлаждают до 15°C , затем прибавляют сразу в один прием 2 грамма NaBiO_3 . Должен остаться избыток висмутата. Дают постоять 1 минуту. Прибавляют 50 мл 3% HNO_3 и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Промывают остаток висмутата в тигле 3% HNO_3 . К

фильтрату приливают 3мл концентрированной H_3PO_4 и 20 мл 0.1 М титрованного раствора $FeSO_4$ и избыток его оттитровывают 0.1М ($1/5KMnO_4$) раствором. Содержание $MnSO_4$ в пробе рассчитывают по формуле:

$$m(MnSO_4) = \frac{(V_1 \cdot C(FeSO_4) - V_2 \cdot C(\frac{1}{5} KMnO_4)) \cdot M(\frac{1}{5} MnSO_4)}{1000},$$

где V_1 - объём титров. раствора сульфата железа, добавленного в избытке, мл;

$C(FeSO_4)$ - молярная концентрация раствора сульфата железа, моль/л;

V_2 - объём перманганата калия, пошедшего на титрование, мл;

$C(\frac{1}{5} KMnO_4)$ - молярная концентрация экв. перманганата калия, моль/л;

$M(\frac{1}{5} MnSO_4)$ - молярная масса эквивалента сульфата марганца (30.2).

Данные опытов заносят в таблицу 7.2.

Таблица 7.2

Исход- ные данные	Катод кулонометра			Кол-во элек- триче- ства, А·ч	Масса MnO ₂ , г	Конечная концен- трация MnSO ₄ , г/л	Выход по току, %	
	m _{до} эл-за, г	m _{после} эл-за, Г	m _{осажд.} металла, Г				по MnO ₂	по убыли Mn ²⁺

Варианты заданий

1. Изучение показателей электролиза в зависимости от прошедшего электричества. Плотности тока, температура и состав электролита берутся по заданию (табл. 1).

2. Изучение показателей электролиза в зависимости от анодной плотности тока (по заданию табл.1).

3. Изучение показателей электролиза в зависимости от примесей в растворе электролита при получении ЭДМ-2. Добавки в электролит:

первый электролизер: 0.05 г/л Fe₂(SO₄)₃;

второй электролизер: 0.05 г/л CoSO₄;

третий электролизер: 0.5 г/л CuSO₄.

Анодная плотность тока - 100 А/м².

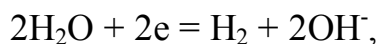
Температура - 90°С.

Работа 8. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА МЕДИ (I)

Оксид меди (I) или закись меди используется при приготовлении составов для окраски подводной части морских судов. Являясь ядом для водных организмов, так называемых "обрастателей", она не дает им возможности закрепляться на корпусе судна, то есть препятствует ухудшению ходовых свойств судов. Оксид меди (I) находит практическое применение так же, как исходный продукт при получении однохлористой меди и некоторых других ее соединений.

В промышленности оксид меди (I) получают электролизом концентрированных растворов хлористого натрия (280 г/л) с медными электродами. Процесс проводится при температуре 50-80°C и анодной плотности тока 200 А/м². Электролиз протекает при напряжении 3-4 В с выходом по току, близким к 99%.

При электролизе на катоде идет выделение водорода:



а на аноде происходит процесс растворения меди: $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}$

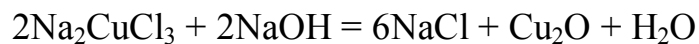
В присутствии ионов хлора на аноде образуется пленка полухлористой меди:



которая в концентрированных растворах хлоридов хорошо растворима с образованием комплексных солей



Комплексная соль (анодный продукт) взаимодействует со щелочью, диффундирующей из прикатодного пространства, в результате чего выпадает осадок Cu_2O :

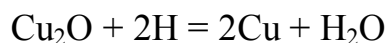


Основной процесс получения оксида меди (I) всегда сопровождается побочными процессами образования оксида меди (II) и порошка металлической меди.

Оксид меди (II) возникает за счет частичного анодного растворения меди в виде двухвалентных ионов (Cu^{2+}) при взаимодействии с NaOH :



Металлическая медь появляется при восстановлении оксида меди (I) атомарным водородом, образующимся при катодном процессе:



Количество нежелательных примесей (CuO и Cu) в оксиде меди (I) зависит от режима процесса.

При снижении температуры в продукте увеличивается содержание оксида меди (II); повышение температуры приводит к росту содержания металлической меди. Благоприятное воздействие на процесс оказывает повышение концентрации хлорида в растворе, что приводит к улучшению качества получаемого продукта и к увеличению выхода по току. Высокая плотность тока уменьшает выход по току и способствует загрязненности получаемого продукта оксидом меди (II).

Перемешивание раствора улучшает взаимодействие катодных и анодных продуктов реакции (NaOH и Na_2CuCl_3), что оказывает благоприятное влияние на ход электролиза.

Цель работы: изучение влияния состава электролита, условий проведения электролиза на технологические показатели и качество получаемой оксида меди (I).

Методика проведения работы

Экспериментальная часть работы состоит из двух разделов:

1 - получение оксида меди (I), 2 - анализ продуктов электролиза.

1. Получение оксида меди (I)

Схема установки для получения оксида меди (I) представлена на рис.8.1. Электролизер представляет собой цилиндрический сосуд из термостойкого стекла.

Постоянная температура при опыте поддерживается с помощью водяного термостата. Катодом и анодом в электролизере служат медные пластины, имеющие одинаковые размеры. Нерабочая сторона электродов изолируется химически стойким лаком. В случае проведения опытов с перемешиванием электролита электролизер снабжается механической мешалкой. Перемешивание раствора воздухом не допускается, так как при этом происходит заметное окисление оксида меди (I).

При исследовании влияния состава электролита, плотности тока и перемешивания в цепь включается последовательно несколько ячеек и электролиз в них проводят одновременно. В опытах электролиза, проводимых с различной плотностью тока, в последовательно соединенных электролизерах устанавливаются электроды с различной рабочей поверхностью.

Подвод тока к ячейкам осуществляется через переключатель, позволяющий периодически менять полярность в электролизерах. При проведении

опытов направление тока в электролизерах меняется каждые 10 минут одновременно с замером показаний вольтметра. Измерение напряжения производится на каждом электролизере отдельно переключением вольтметра.

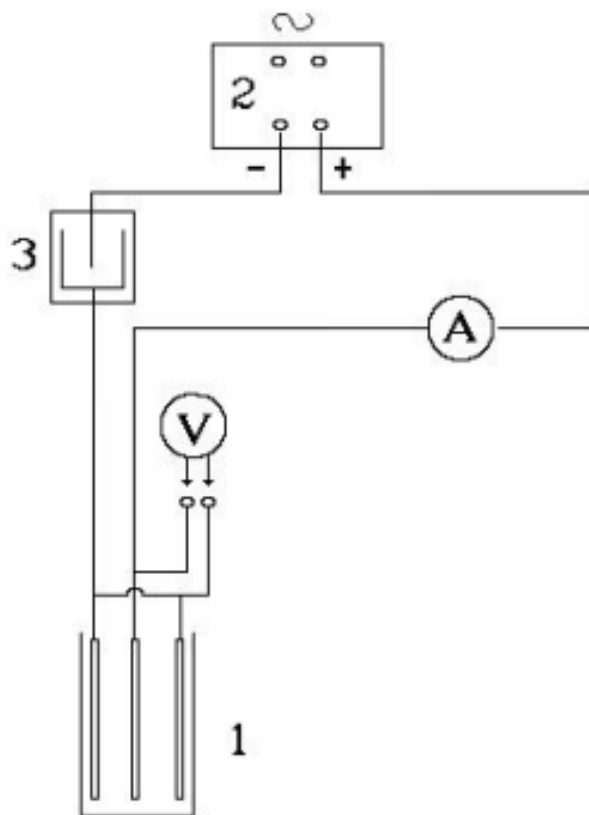


Рис. 8.1. Схема установки для получения оксида меди (I):

1 - электролизер; 2 - выпрямитель; 3 - медный кулонометр

Время электролиза рассчитывается исходя из заданной плотности тока и количества закиси меди, которое необходимо получить в работе. Выход по току при этом принимается ориентировочно 96%. Сила тока устанавливается исходя из заданной плотности тока и при электролизе поддерживается постоянной с помощью реостата. Количество прошедшего электричества рассчитывается на основании величины привеса катода кулонометра. Для этой цели промытый и высушенный катод кулонометра перед опытом должен быть взвешен на аналитических весах. После окончания электролиза он сразу же вынимается из кулонометра, промывается, сушится и снова взвешивается.

Полученный осадок закиси меди после опыта отфильтровывается на воронке Бюхнера и промывается дистиллированной водой. Остатки воды смываются спиртом и осадок высушивается при нагревании под вакуумом. Сушить оксид меди (I) в воздушной атмосфере при повышенной температуре не рекомендуется, так как при этом происходит ее заметное окисление. Полученный сухой продукт взвешивается.

Выход закиси меди по току рассчитывается по уравнению:

$$BT = \frac{m_{Cu_2O}}{m_{\text{н\ddot{a}}д}} \cdot 100\%,$$

где m_{Cu_2O} - количество практически полученной закиси меди, г:

$$m_{Cu_2O} = m_{\text{с.пр.}} \cdot w_{Cu_2O} / 100,$$

где w_{Cu_2O} - процентное содержание закиси меди в полученном продукте, определенное химическим анализом;

$m_{\text{с.пр.}}$ - количество полученного сухого продукта, г.

Теоретическое количество закиси меди, которое должно образовываться в соответствии с законом Фарадея, будет:

$$m_{\text{теор}} = \frac{m_{Cu} \cdot M(1/2Cu_2O)}{M(1/2Cu)},$$

где m_{Cu} - количество меди, выделившееся в кулонометре, г;

$M(1/2Cu)$ и $M(1/2Cu_2O)$ - атомная масса эквивалента меди и молекулярная масса эквивалента закиси меди (31.8 и 71.5).

Удельный расход энергии определяется по уравнению:

$$PЭ = \frac{m_{Cu} \cdot U_{cp}}{g_{Cu} \cdot m_{Cu_2O}},$$

где $PЭ$ - удельный расход энергии, Вт·ч/г;

U_{cp} - среднее напряжение на клеммах ячейки, В;

g_{Cu} - электрохимический эквивалент меди, г/А·ч.

Анализ полученного продукта

В полученном при электролизе продукте определяется содержание закиси меди, оксида меди (II) и металлической меди.

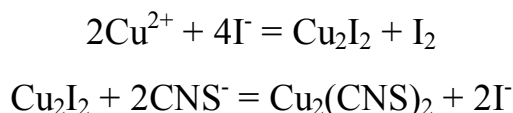
Определение оксида меди (I)

Отделение оксида меди (I) от оксида меди (II) и металлической меди основывается на ее способности образовывать комплексные соединения в растворе хлористого аммония. После растворения одновалентная медь окисляется до двухвалентной меди и в виде таковой определяется иодометрическим способом.

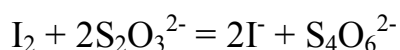
На аналитических весах берется навеска сухого вещества в количестве около 0.3 г. Ее помещают в сухую колбу емкостью 150-200 мл, заполненную углекислым газом. Затем добавляется 20 мл 15% раствора хлористого аммония и при пропускании углекислого газа колба подогревается. При этом оксид меди (I) переходит в раствор. Последний отделяется от осадка путем фильтрования. Осадок используется для определения содержания оксида меди (II) и металлической меди, а в растворе устанавливается количество присутствующего оксида меди (I). С этой целью к фильтрату добавляется 15 мл

0.5М серной кислоты и оксид меди (I) окисляется перманганатом. Раствор 0.1М ($1/5\text{KMnO}_4$) прибавляется из бюретки до появления слабо розовой окраски, не исчезающей в течение двух минут. После этого избыток перманганата восстанавливается оксалатом натрия, 0.1М раствор которого осторожно по каплям прибавляется до обесцвечивания раствора.

Образовавшаяся в растворе окисная медь анализируется иодометрическим методом. С этой целью к раствору прибавляется 15 мл 10% раствора иодистого калия или реактива Брунса, содержащего 6 г иодистого калия и 50 г тиоцианида аммония в литре воды. Растворимость тиоцианида меди в 10 раз меньше растворимости иодистой меди. В растворе при этом имеют место реакции:



Реакция в присутствии тиоцианида протекает при значительно меньшем расходе иодистого калия и проходит количественно быстрее. Выделившийся иод в присутствии крахмала оттитровывается 0.1М раствором тиосульфата натрия:



Крахмал служит индикатором. Небольшое количество растворенного крахмала добавляется в конце титрования, когда титруемый раствор приобретает светло-желтую окраску.

Процентное содержание оксида меди (I) в осадке рассчитывается по уравнению:

$$w_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{C \cdot V_1 \cdot M(1/2\text{Cu}_2\text{O}) \cdot 100}{1000 \cdot m} \%,$$

где C - молярная концентрация раствора тиосульфата, моль/л;

V_1 - объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование, мл;

$M(1/2\text{Cu}_2\text{O})$ - молярная масса эквивалента оксида меди (I) (71.5);

m - навеска пробы, взятой для анализа, г.

Определение оксида меди (II)

Осадок, оставшийся на фильтре после отделения раствора оксида меди (I), обрабатывается 15 мл разбавленной (1:3) серной кислотой. При этом оксид меди (II) переходит в раствор, а металлическая медь остается в осадке. Полученный раствор отфильтровывается. К нему присоединяются промывные воды от промывки твердого остатка, после чего раствор разбавляется водой до 50 мл. В этом растворе определяется содержание окисной меди иодометрическим методом, подробно описанным выше.

Процентное содержание оксида меди (II) рассчитывается по уравнению:

$$w_{\text{CuO}} = \frac{C \cdot V_2 \cdot M(\text{CuO}) \cdot 100}{1000 \cdot m} \%,$$

где C - молярная концентрация раствора тиосульфата, моль/л;

V_2 - объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, мл;

$M(\text{CuO})$ - молярная масса оксида меди (II) (79.5);

m - навеска пробы, взятой для анализа, г.

Определение металлической меди

Осадок, оставшийся от предыдущего анализа, обрабатывается разбавленной (1:1) азотной кислотой. Затем в небольшой фарфоровой чашке к раствору добавляется 10 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и раствор осторожно выпаривается (под тягой!) до появления белых густых паров. После охлаждения образовывавшаяся сернокислая медь растворяется в 50 мл воды и содержание меди определяется описанным выше методом.

Процентное содержание металлической меди в полученном продукте рассчитывается по уравнению:

$$w_{Cu} = \frac{C \cdot V_3 \cdot M(Cu) \cdot 100}{1000 \cdot m} \% ,$$

где $M(Cu)$ - молярная масса меди (63.5).

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицы 8.1 и 8.2.

Таблица 8.1

Исходные данные и данные анализа продукта

Электролит		S_a , м ²	S_k , м ²	Анализ продукта, %			Масса продукта, г
состав	C, г/л			Cu ₂ O	CuO	Cu	

Таблица 8.2

Опытные и расчетные данные

τ , мин	U, В	j_a , А/м ²	I, А	t, °С	m катода кулонометра		Q, А·ч	ВТ, %	Уд. РЭ, Вт·ч/г
					до	после			

Варианты заданий

1. Изучение влияния плотности тока на качество получаемого оксида меди (I), выход по току и удельный расход электрической энергии. Электролиз проводится при плотностях тока 50-400 А/м². Остальные условия опытов остаются постоянными: электролит - раствор хлористого натрия (280 г/л), температура 70 °С, продолжительность электролиза 2.5 часа.

2. Изучение влияния состава электролита на качество получаемого оксида меди (I), выход по току и удельный расход электрической энергии. Электролиз, например, проводится при использовании растворов, содержащих 50-280 г/л хлористого натрия. Остальные условия опытов постоянны: плотность тока 200 А/м², температура 70 °С, продолжительность электролиза 2.5 часа.

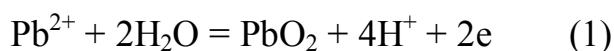
3. Изучение влияния температуры на качество получаемого оксида меди (I), выход по току и удельный расход энергии. Электролиз проводится при температуре 25-80 °С. Остальные условия опытов постоянны: электролит - раствор хлористого натрия (280 г/л), плотность тока - 200 А/м², продолжительность электролиза 2.5 часа.

4. Изучение влияния перемешивания на качество получаемого оксида меди (I), выход по току и удельный расход энергии. Один электролизер без перемешивания, другой – с перемешиванием.

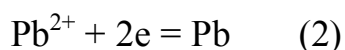
Работа 9. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА

Электролитический диоксид свинца PbO_2 применяется для получения нерастворимых анодов в органическом и неорганическом электросинтезах. Благодаря тому что компактный PbO_2 обладает такими свойствами, как высокая электропроводность, коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, высокое перенапряжение выделения водорода и др., аноды из диоксида свинца находят применение при электролитическом получении неорганических хлорпроизводных, персульфатов, иодоформа и ряда других веществ. Кроме того, PbO_2 используется в качестве активной массы для положительного полюса гальванических элементов и аккумуляторов. В последних случаях диоксид свинца, осажденный электролизом на инертной основе, может образовать непосредственно электрод для ХИТ. Осадки PbO_2 можно получать из щелочных (плюмбитных, тартратных, этилендиаминтетраацетатных и др.) и кислых (перхлоратных, сульфаминовых, нитратных) электролитов. Наилучшие результаты – компактные, беспористые осадки большой толщины получают в нитратных электролитах. PbO_2 можно наносить на основы из стали, меди, никеля, титана и др., а также на неметаллы. В последнем случае необходимо предварительно наносить проводящий слой.

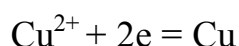
PbO_2 отлагается на аноде при электролизе водных растворов, содержащих $Pb(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, ПАВ. Механизм анодного процесса сложен. Суммарная электродная реакция на аноде:



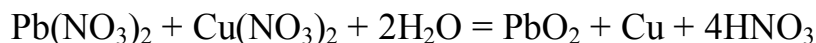
На свинцовом катоде вследствие высокого перенапряжения водорода выделяется свинец:



Однако, реакция (2) нежелательна, т.к. ведет к быстрому истощению электролита по свинцу и коротким замыканиям вследствие дендритообразования осаждающегося свинца. При добавлении в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ катодный процесс будет сводиться к осаждению меди (благодаря её более электроположительному потенциалу):



Суммарная реакция:



Снижению внутренних напряжений в осадке и улучшению его структуры способствует введение в электролит добавки нитрата алюминия, а также ПАВ (декстрин, желатин, ОС-20 и др.). Внешний вид осадка может меняться от черного зеркального до темно-серого матового. В случае использования в качестве материала основы железа электрод должен быть предварительно запассивирован, т.к. очень незначительное содержание железа в электролите (за счет его анодного растворения) вызывает растрескивание осадка.

Цель работы: изучение влияния плотности тока и добавок ПАВ на качество осадка, выход по току и удельный расход электроэнергии.

Методика проведения работы

Электроосаждение PbO_2 проводят в стеклянном электролизере. Схема установки представлена на рис. 9.1.

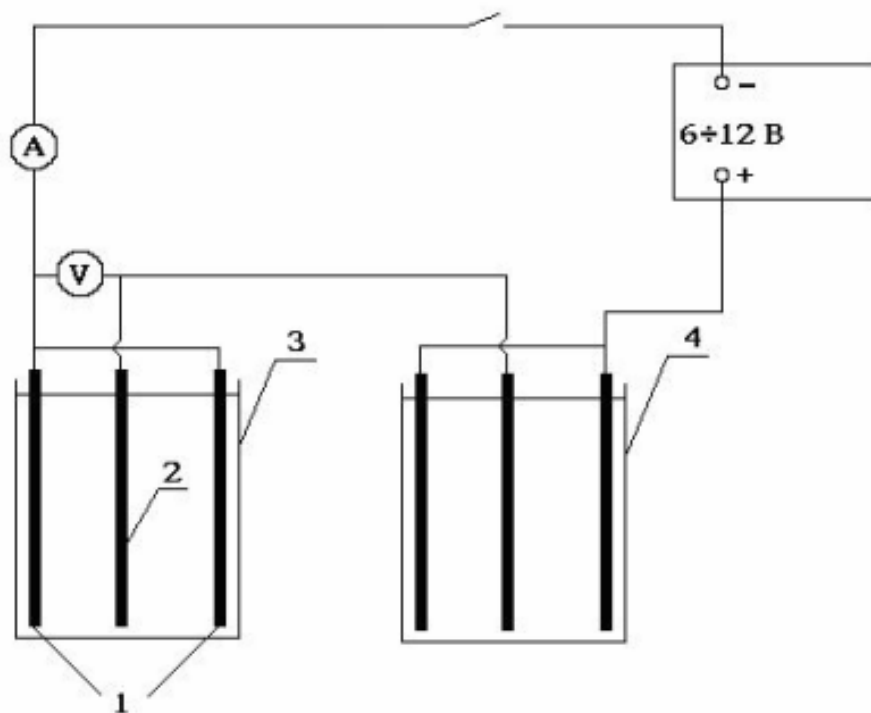
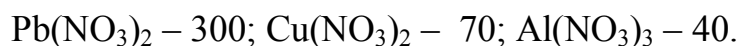


Рис. 9.1. Схема установки:

1 - катоды электролизера; 2 - анод электролизера; 3 - электролизер; 4 - кулонометр

В качестве электролита используется раствор состава, г/л:



Электролиз ведется в течение 1-1.5 часов при температуре 20-30 °С и анодной плотности тока 100-500 А/м².

Если по заданию необходимо получить осадок определенной толщины, то производится расчет продолжительности электролиза по формуле:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho \cdot 60 \cdot 100}{g \cdot j \cdot \text{ВТ}},$$

где τ – продолжительность электролиза, мин; δ – толщина покрытия, мкм; ρ – плотность покрытия, г/см³ (9.6); g – электрохимический эквивалент, г/А·ч; j – плотность тока, А/м²; ВТ – выход по току (95%).

Перед началом электроосаждения анодную основу и катод кулонометра взвешивают на аналитических весах. Величина тока находится из заданной плотности и погруженной поверхности анода. Анод опускается в раствор под током, т.е. при включенной электрической цепи. По окончании электролиза анод с осадком промывают, сушат в термостате при 50-60°C 30-40 минут и взвешивают. Катод кулонометра также промывают, сушат и взвешивают. Полученные данные помещают в таблицу.

Таблица 9.1

Опытные данные при электроосаждении диоксида свинца

τ, мин	j, А/м ²	I, А	U, В	Катод кулонометра			Анод электролизера			ВТ, %	РЭ, Вт·ч/г
				m _{до} опыта, Г	m _{после} опыта, Г	Δm, Г	m _{до} опыта, Г	m _{после} опыта, Г	Δm, Г		

По результатам опытов оценивают качество осадка, рассчитывают выход по току и удельный расход электроэнергии (см. работу 8). Полученные электроды могут быть использованы в работах по получению гипохлорита и иодоформа.

Варианты заданий

1. Изучение влияния плотности тока (100-500 А/м²) на качество осадка, ВТ и РЭ.

2. Влияние добавок ПАВ на качество осадка, ВТ и РЭ (анодная плотность тока – 300 А/м²): а) электролит без добавок;

б) электролит с добавкой 5 г/л декстрина и 1 г/л ОС-20;

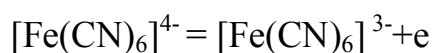
в) электролит с добавкой 0.3 г/л желатина и 2 г/л ОС-20.

Работа 10. ПОЛУЧЕНИЕ КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ

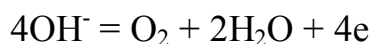
Железосинеродистый калий $K_3Fe(CN)_6$ (красная кровяная соль) находит применение в текстильной промышленности при отделке тканей, в производстве чертежной светокопировальной бумаги, в фотографии, в аналитической химии и т.д.

Железосинеродистый калий можно получать путем окисления железисто-синеродистых солей хлором или перманганатом калия. Однако получающийся продукт оказывается загрязненным примесями.

В настоящее время железосинеродистый калий получают электролизом водного раствора железисто-синеродистого калия (желтой кровяной соли) с использованием в качестве анодов никеля, а катодов – железа. На аноде протекает реакция:

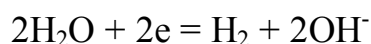


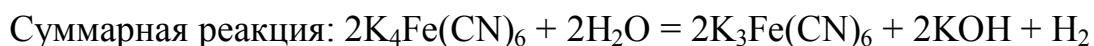
Эта реакция протекает без заметной активационной поляризации вблизи равновесного окислительно-восстановительного потенциала, равного +0.36В. Обратимый потенциал реакции:



в условиях электролиза близок к величине +0.4 В. Однако, благодаря высокому перенапряжению выделения кислорода, процесс окисления железисто-синеродистой соли протекает с высоким выходом по току. При электролизе прианодный слой электролита обедняется ионами $[Fe(CN)_6]^{4-}$, и окислительно-восстановительный потенциал достигает значений, при которых начинается выделение кислорода.

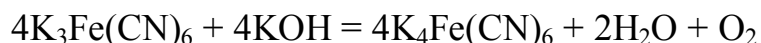
На катоде идет процесс выделения водорода, сопровождающийся подщелачиванием электролита:





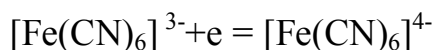
Для поддержания высокого ВТ необходимо, чтобы подача ионов $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ к аноду соответствовала скорости их окисления. Очевидно, этому будут способствовать следующие факторы: повышение концентрации $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ в растворе, перемешивание электролита, повышение температуры и работа при низких плотностях тока.

Исходным электролитом служит насыщенный раствор железисто-синеродистого калия. В процессе электролиза электролит перемешивается мешалкой. Температура его поддерживается 45-50°C. При более высокой температуре щелочной раствор $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ заметно разлагается:



Плотность тока на аноде поддерживается в пределах 200-300 А/м². Напряжение на электролизере 3-4 В. Электролиз проводится периодически.

ВТ может падать благодаря обратному восстановлению железосинеродистого калия на катоде:

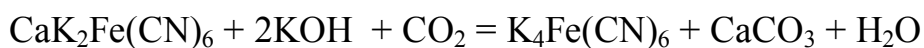


Для подавления этой реакции анодное и катодное пространства разделяются пористой диафрагмой, устойчивой в щелочи. ВТ в электролизерах с диафрагмой достигает 90%, расход энергии составляет 0.35-0.4 кВтч/кг $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$.

При электролитическом получении $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ без диафрагмы электролизер снабжается стержневыми катодами с небольшой поверхностью, и электролиз ведется при высокой катодной плотности тока. Катодные стержни рекомендуется обматывать асбестовым шнуром. Однако и в этом случае значительная часть $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ восстанавливается на катоде. ВТ в электролизерах без диафрагмы составляет около 50%.

В процессе электролиза получают раствор, обогащенный железосинеродистым калием и содержащий значительное количество щелочи. Это затрудняет дальнейший процесс выделения из раствора твердой соли.

Полученный раствор поступает в кристаллизатор, где охлаждается до 15°C. Выделившиеся при этом кристаллы отделяются от маточного раствора и последний в отдельной емкости снова насыщается при 50°C железосинеродистым калием. Этот раствор возвращается в электролизер и указанный цикл повторяется снова. Каждый новый цикл обогащает электролит щелочью, что увеличивает опасность разложения железосинеродистого калия. Периодически при достижении определенной концентрации щелочи маточный раствор насыщают двойной железисто-синеродистой солью калия и кальция при одновременном пропускании углекислого газа:



После отделения осадка CaCO_3 раствор возвращается в электролизер.

Цель работы: изучение влияния условий электролиза на его показатели при электрохимическом получении красной кровяной соли.

Методика проведения работы

Для изучения процесса получения $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в работе предусматривается возможность использования электролизеров как с диафрагмой, так и без нее.

Первый из них представляет собой стакан емкостью 350-500 мл, внутри которого помещен пористый керамический стакан диаметром около 6 см, выполняющий роль диафрагмы. Катод цилиндрической формы, согнутый из листового железа, находится снаружи диафрагмы. Анод расположен внутри

пористого стакана. Он изготовлен из никелевой перфорированной фольги или сетки. Электролизер снабжен мешалкой.

Электролизер без диафрагмы – фарфоровый стакан ёмкостью 350-500 мл, у стенки которого находится цилиндрический анод из никелевой фольги. Катодом служат железные стержни с небольшой поверхностью, помещенные на некотором расстоянии от анода. Сменные катоды позволяют вести электролиз при плотностях тока на катоде в 5-10 раз больших, чем на аноде. Этот электролизер также снабжен мешалкой. Необходимая температура поддерживается с помощью термостата. Электрическая схема представлена на рис.10.1.

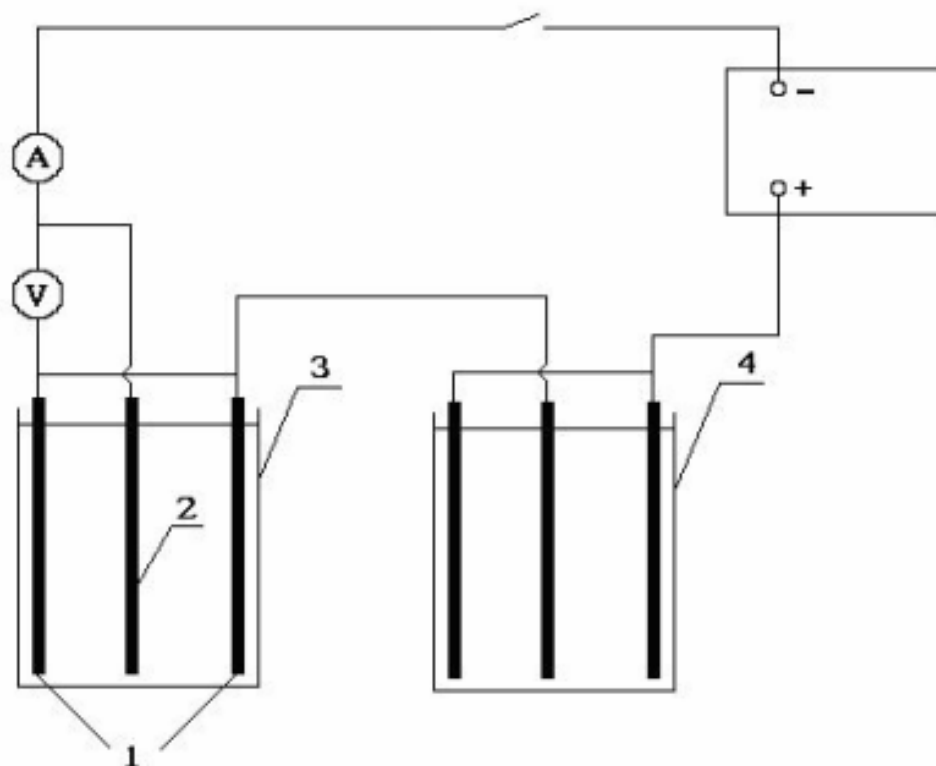


Рис. 10.1. Электрическая схема установки для получения $K_3Fe(CN)_6$ без диафрагмы: 1-цилиндрический никелевый анод, 2 - катод (железные стержни), 3 - электролизер, 4 - кулонометр

Растворимость железисто-синеродистого калия в пересчете на безводную соль составляет 42.7 г на 100 г воды при 40°C и 49.3 г – при 50°C.

При изучении влияния отдельных факторов на процесс электролиза для опыта берется 250 мл раствора $K_4Fe(CN)_6$, насыщенного при $50^\circ C$. Электролиз может проводиться при плотности тока от 50 до $400 A/m^2$ и температуре не выше $50^\circ C$.

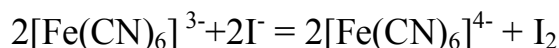
Начало выделения кислорода сопровождается резким увеличением напряжения на клеммах электролизера и ВТ заметно падает. Поэтому продолжительность электролиза по заданию преподавателя ограничивается либо величиной напряжения, либо заданным временем электролиза.

После окончания электролиза электролит охлаждается в кристаллизаторе до $15^\circ C$. Выделившиеся кристаллы $K_3Fe(CN)_6$ отделяются на воронке Бюхнера, промываются небольшим количеством воды и высушиваются на воздухе на фильтровальной бумаге. Количество твердой соли взвешивают, а объем оставшегося маточного раствора измеряют, после чего производят определение в них содержания $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$. На основании полученных данных делается расчет ВТ, удельного РЭ и определяется съём кристаллов с литра раствора за цикл электролиза и кристаллизации.

Анализ полученного продукта

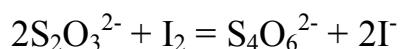
1. Определение содержания $K_3Fe(CN)_6$ в твердой соли

На аналитических весах берется точная навеска измельченного железосинеродистого калия в количестве около 0.7 г. Навеску растворяют в 50 мл воды, добавляют 2 г KI и 2 мл HCl (1:2). Протекает реакция:



Данная реакция обратима. Чтобы она протекала количественно вправо, ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ выводятся из сферы реакции в виде малорастворимого

осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. С этой целью добавляют 10 мл 30% раствора $ZnSO_4$.
Дают постоять 1 минуту и титруют 0.1 М раствором тиосульфата натрия:



Перед концом титрования добавляют крахмал и продолжают осторожно прибавлять тиосульфат до исчезновения синей окраски. Содержание $K_3Fe(CN)_6$ в пробе рассчитывается по формуле:

$$W_{K_3Fe(CN)_6} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V \cdot M(K_3Fe(CN)_6) \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

где $C(Na_2S_2O_3)$ - молярная концентрация раствора тиосульфата, моль/л;

V - объём раствора тиосульфата, пошедшего на титрование, мл;

$M(K_3Fe(CN)_6)$ - молярная масса железосинеродистого калия (329.26);

m - навеска соли, взятая для анализа, г.

2.Определение $K_3Fe(CN)_6$ в маточном растворе

Замеряется общий объём маточного раствора, после этого в мерной колбе его объём доводится дистиллированной водой до 500 мл, для анализа берется 5 мл разбавленного раствора. К нему добавляется 50 мл дистиллированной воды и полученный раствор осторожно нейтрализуется (по индикаторной бумажке) разбавленной HCl (1:2). Затем добавляют небольшой её избыток 1-2 мл для создания слабокислой среды, добавляют 2 г KI и дальнейший анализ ведут по прописи, приведенной в пункте 1.

При выполнении анализов необходимо строго придерживаться приведенных прописей, т.к. при нагревании в определенных условиях железо- и железисто- синеродистые соли способны разлагаться с выделением ядовитого цианистого водорода.

Опытные расчетные данные сводятся в таблицы 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1

Опытные данные при получении $K_3Fe(CN)_6$

Состав электролита и количество, мл	j_a , А/м ²	τ , мин	I, А	U, В	t, °С	Масса катода кулонометра, г	
						до электролиза	после электролиза

Таблица 10.2

Расчетные данные при получении $K_3Fe(CN)_6$

$\Delta m_{\text{куль}}$, г	Q, Ач	$m K_3Fe(CN)_6$, г		Содержание $K_3Fe(CN)_6$ в продукте, %	ВТ, %	Уд. РЭ, Втч/г	$V_{\text{мат. р-ра}}$, мл	С соли, г/л	Съем тв. соли, г с 1л
		теор.	факт.						

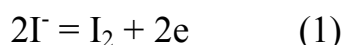
Варианты заданий

1. Изучение влияния плотности тока (50-400 А/м²) на ВТ, удельный РЭ и съем твердой соли $K_3Fe(CN)_6$.
2. Изучение влияния температуры (30-50 °С) на ВТ, удельный РЭ и съем твердой соли $K_3Fe(CN)_6$.
3. Изучение зависимости ВТ и удельного РЭ от соотношения поверхности анода и катода при электролизе без диафрагмы.

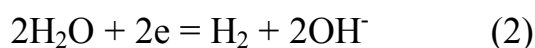
Работа 11. ПОЛУЧЕНИЕ ИОДОФОРМА [2]

Иодоформ CHI_3 представляет собой желтые кристаллы с характерным запахом, легко возгоняется, летуч с парами воды, малорастворим в воде и спирте, нерастворим в бензоле. Он находит применение как антисептическое средство, используется в аналитической химии для количественного определения ряда органических веществ.

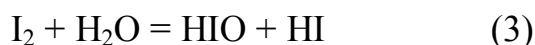
Иодоформ получают электролизом нейтрального или слабощелочного водного раствора иодида калия с добавлением этилового спирта или ацетона. В процессе электролиза на аноде, который может быть изготовлен из платины, никеля, графита, нержавеющей стали или электролитического диоксида свинца, идет образование свободного иода:



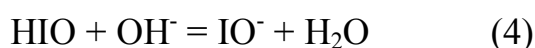
На катоде (свинец) идет разряд молекул воды:



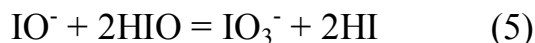
Растворяясь в электролите иод гидролизуется с образованием мало-диссоциированной иодноватистой кислоты:



Ионы OH^- , распространяющиеся из прикатодного слоя в анолит, взаимодействуют с иодноватистой кислотой с образованием гипоиодида:



Последний частично окисляется с образованием иодата:

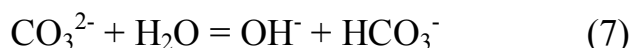


При наличии в электролите этилового спирта выделяющийся свободный иод взаимодействует с иодноватистой кислотой и спиртом, образуя иодоформ:



Хотя иодоформ не является непосредственным продуктом анодной реакции (это вторичный процесс), эффективность этого процесса характеризуется выходом по току. На ВТ существенное влияние оказывает соотношение концентраций иода и иодноватистой кислоты, которое зависит от рН раствора.

Для образования иодоформа требуются гидроксильные ионы. Создать определенную их концентрацию в начальный период можно за счет гидролиза вводимого в раствор карбоната натрия:

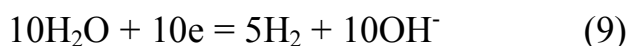


Избыток ионов OH^- способствует образованию иодата по реакциям (4) и (5), а недостаток их ведет к образованию свободного иода. По мере течения электролиза среда электролита становится все более щелочной.

Объединив реакции (1), (3) и (6), получаем суммарную анодную реакцию:



Этой реакции соответствует катодная реакция:

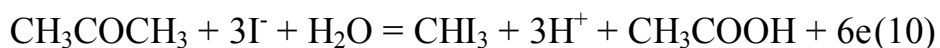


Таким образом, из образовавшихся у катода десяти ионов OH^- , семь расходуются на нейтрализацию HI , два на связывание углекислого газа и один остается свободным, постепенно сдвигая рН в щелочную сторону. Введением Na_2CO_3 оптимальное значение рН поддержать невозможно. Поэтому через электролит пропускают ток CO_2 для карбонизации свободной щелочи.

Количество пропускаемого газа должно регулироваться таким образом, чтобы окраска электролита была янтарной, что свидетельствует о правильном соотношении между I_2 и HI .

На ВТ иодоформа и удельный расход электроэнергии существенно влияют температура и анодная плотность тока. Повышение температуры ведет к росту ВТ, снижению напряжения на электролизере и расхода электроэнергии. При увеличении плотности тока на аноде наблюдается снижение ВТ, а напряжение на ванне и РЭ растут. При плотности тока 2 кА/м^2 , температуре 60°C ВТ составляет 70-80%.

Для получения иодоформа вместо этилового спирта можно использовать ацетон:



В этом случае стабилизация рН электролита затрудняется вследствие того, что образуется два свободных иона OH^- , а не один, как в случае с этиловым спиртом, что требует более интенсивной подачи CO_2 .

Цель работы: изучение влияния условий электролиза на ВТ и удельный РЭ при получении иодоформа из водно-спиртового или водно-ацетонового растворов иодида калия.

Методика проведения работы

Электролизер для получения иодоформа изображен на рис.11.1. Он представляет собой цилиндрический сосуд из термостойкого стекла. В центре крышки электролизера закреплен анод из указанного в задании материала. По обе стороны от него располагаются 2 свинцовых катода, обернутых стеклотканью, играющей роль диафрагмы. В крышке электролизера закреплены термометр и барботер для подачи углекислого газа. Электролизер имеет водяную рубашку для термостатирования или помещается в обычный термостат.

По достижении электролитом заданной температуры включается установка. Одновременно из аппарата Киппа пропускают углекислый газ. Если раствор остается бесцветным, подачу газа увеличивают. Если же электролит становится бурым – подачу газа снижают, добиваясь янтарной окраски раствора.

В процессе электролиза через равные промежутки времени проводятся замеры величин напряжения, тока и температуры, которые заносят в таблицу 11.1.

Электрическая схема установки представлена на рис.11.2.

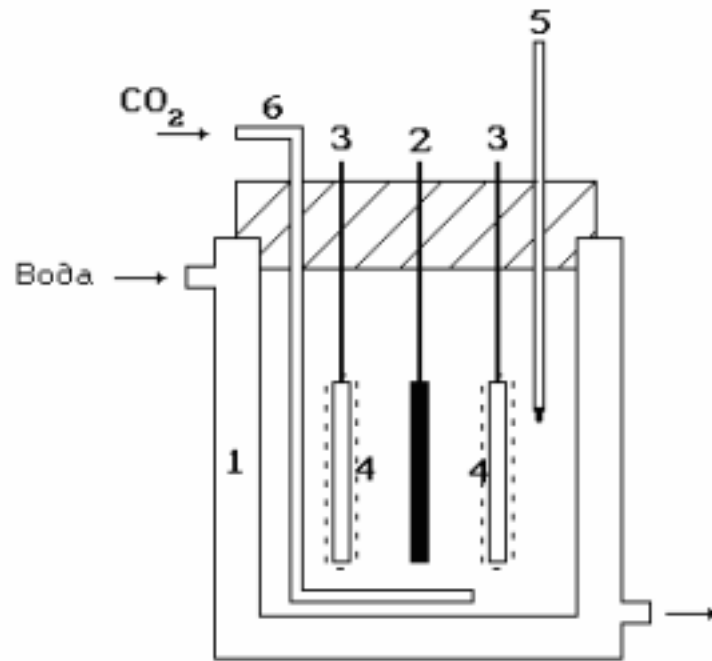


Рис. 11.1. Электролизер для получения иодоформа:

1 - корпус с водяной рубашкой, 2 - анод, 3 - катоды, 4 - стеклоткань,
5 - термометр, 6 - барботер для подачи CO_2

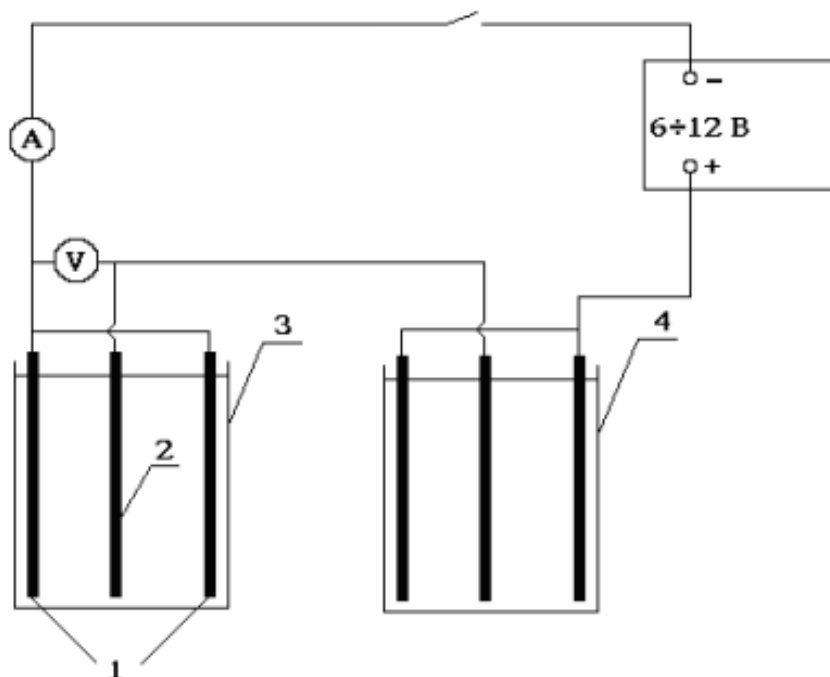


Рис. 11.2. Электрическая схема установки для получения иодоформа:

1- катоды, 2 - анод, 3 - электролизер, 4 - кулонометр

Таблица 11.1

Опытные данные при получении иодоформа

Состав электролита и количество, мл	j_a , А/м ²	τ , мин	I, А	U, В	t, °С	Масса катода кулонометра, г	
						до электролиза	после электролиза

Продолжительность электролиза рассчитывается исходя из необходимости пропустить 2-3 А·ч электричества и величины тока.

По завершении электролиза кристаллы иодоформа отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, промывают дистиллированной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и взвешивают. Теоретическое количество иодоформа рассчитывают по закону Фарадея в соответствии с реакцией (8) или (10); выход по веществу (%) определяют исходя из состава и количества электролита по формуле:

$$ВВ = \frac{m_{\text{CHI}_3} \cdot g_{\text{и.в.}}}{m_{\text{и.в.}} \cdot g_{\text{CHI}_3}} \cdot 100,$$

где m_{CHI_3} - масса иодоформа, полученная в процессе электролиза, г;

$m_{\text{и.в.}}$ - масса исходного вещества (спирта или ацетона), г;

g_{CHI_3} и $g_{\text{и.в.}}$ - электрохимические эквиваленты иодоформа и исходного вещества, г/А·ч (в соответствии с реакциями (8) и (10)).

Расчетные данные заносят в таблицу 11.2.

Таблица 11.2

Расчетные данные при получении иодоформа

Исходные данные	$\Delta m_{\text{кул}}$, г	Q, А·ч	$m(\text{CHI}_3)$, г		ВТ, %	ВВ, %	Уд. РЭ, Вт·ч/г
			теор.	факт.			

Варианты заданий

1. Изучение влияния условий электролиза на технологические показатели процесса в водно-спиртовом растворе состава: KI – 200 г/л;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 100 мл/л; Na_2CO_3 – 80 г/л.

- а) влияние плотности тока в интервале 0.5-3 кА/м^2 , температура 60°C;
- б) влияние температуры в интервале 20-60°C, плотность тока 1 кА/м^2 ;
- в) влияние материала анода (платина, никель, графит, нерж. сталь, PbO_2).

2. Изучение влияния условий электролиза на технологические показатели процесса в водно-ацетоновом растворе состава: KI – 130 г/л;

CH_3COCH_3 – 15 мл/л.

- а) влияние плотности тока в интервале 0.5-1.5 кА/м^2 , температура 40°C;
- б) влияние температуры в интервале 20-45 °C, плотность тока 1 кА/м^2 ;
- в) влияние материала анода (платина, никель, графит, нерж. сталь, PbO_2).

Требования к отчету

В отчете по работе должны быть освещены следующие вопросы:

1. Название работы.
2. Задание преподавателя.
3. Цель работы.
4. Теоретические основы процесса.
5. Описание установки и методики работы.
6. Условия проведения опытов.
7. Результаты измерений.
8. Обработка полученных экспериментальных данных.
9. Выводы.

Экспериментальные и расчетные данные оформляют в виде таблиц и рисунков.

Отчет должен содержать обсуждение полученных и литературных зависимостей.

Удельное электрическое сопротивление растворов NaOH

Концентрация NaOH,		Удельное сопротивление, Ом·м	
г/л	%	при 18 °С	при 50 °С
80	7,5	388	229
160	14,2	289	158
240	21,0	306	151

320	25,6	370	158
-----	------	-----	-----

Приложение 3

Электрохимические эквиваленты
веществ, используемых в работах

Вещество	q, г/А·ч	q', мл/А·ч
NaOH	1,49	-
NaClO	1,39	-
NaClO ₃	0,66	-
Cl ₂	1,33	418
O ₂	0,30	209
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	4,26	-
K ₂ S ₂ O ₈	5,04	-
KMnO ₄	4,43	-
MnO ₂	1,62	-
Cu ₂ O	2,37	-
PbO ₂	4,46	-
K ₃ Fe(CN) ₆	12,29	-
CH ₃ (из спирта)	1,47	-
C ₂ H ₅ OH	0,17	-
CH ₃ (из ацетона)	2,45	-
CH ₃ COCH ₃	0,36	-

Стандартные потенциалы некоторых систем по отношению
к нормальному водородному электроду

Элемент	Окислительно-восстановительная система	Потенциал, В
Водород	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,000
	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,828
	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1,77
	$3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,88
Кислород	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	+1,229
	$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	+0,401
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+0,682
	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,076
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+2,07
	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+1,24
Медь	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0,337
	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}$	+0,521
	$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}$	+0,153
	$\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl} + \text{e}$	+0,137
Свинец	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0,126
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1,455
	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}$	+1,68
	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{e}$	-0,356
Хлор	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	+1,359
	$\text{Cl}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,40
	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,33
	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}$	+1,47
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	+1,19

	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	+0,36
	$\text{Cl}^- + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	+0,56

Список литературы

1. Лабораторный практикум по прикладной электрохимии /под ред. Л.Л. Кузьмина. – Иваново, 1977. – 80 с.
2. Практикум по прикладной электрохимии /под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
3. Прикладная электрохимия /под. ред. А.П. Томилова. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
4. Якименко, Л.М. Электролиз воды / Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А.Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
5. Якименко, Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1981. - 280 с.
6. Якименко, Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с.
7. Мильтон, Д.А. Электродные процессы в органической химии / Д.А. Мильтон. – Л.: Госхимиздат, 1961. – 180 с.
8. Томилов, А.П. Электрохимический синтез органических веществ / А.П.Томилов, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.

Оглавление

Работа 1. ИЗУЧЕНИЕ БАЛАНСА НАПРЯЖЕНИЯ МОНОПОЛЯРНОЙ ВАННЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ.....	3
Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УТЕЧЕК ТОКА В БИПОЛЯРНОЙ ВАННЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ [2].....	10
Работа 3. ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ МОДЕЛИ ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ДИАФРАГМОЙ.....	16
Работа 4. ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ	34
Работа 5. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....	40
Работа 6. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ	48
Работа 7. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА.....	61
Работа 8. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА МЕДИ (I).....	68
Работа 9. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА.....	78
Работа 10. ПОЛУЧЕНИЕ КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ	82
Работа 11. ПОЛУЧЕНИЕ ИОДОФОРМА [2].....	89
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	96

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 01.03.2016. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 5, 81 Уч. изд. л. 6,45. Тираж 75 экз. Заказ

ФГБОУ ВО Ивановский государственный

химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании

кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.