

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА

Д. И. КУЗНЕЦОВ

ТОМ XII

ВЫП. 3

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1989

ЛЕНИНГРАД

ВЫПОЛНИМ РЕШЕНИЯ XVIII СЪЕЗДА ВКП(б)

XVIII съезд ВКП(б) закончил свою работу. Всемирно-историческое значение XVIII съезда ВКП(б) состоит в том, что он подвел итоги нашей счастливой и радостной жизни, итоги второй Сталинской пятилетки и наметил величественные перспективы постепенного перехода от социализма к коммунизму.

В СССР осуществлена в основном первая фаза коммунизма — социализм, т. е. завершена реконструкция промышленности и сельского хозяйства, полностью ликвидированы эксплуататорские классы, устранены причины, порождающие эксплуатацию человека человеком и деление общества на антагонистические классы, достигнуто небывалое морально-политическое единство советского народа, нашедшее свое выражение в выборах в Верховный Совет СССР и Верховные Советы Союзных Республик.

Другое происходит в капиталистическом мире. Тов. Сталин с исключительной силой, глубиной, ясностью и прозорливостью осветил вопросы международной политики, указал на серьезнейшие потрясения как в области экономики, так и в области политики, которые переживает капиталистический мир.

Кризис и война — вот итог капиталистического хозяйничанья. Экономический кризис потряс основы капиталистического хозяйства, принес рабочему классу капиталистических и колониальных стран безработицу, голод, нищету, безмерные страдания, усилил пауперизацию деревни. Капитализм задыхается в атмосфере неразрешимых противоречий, толкая народы на путь крови, взаимного истребления, нищеты и вымирания. Второй год идет вторая империалистическая война, разыгравшаяся на трех материках — от Шанхая до Гибралтара, и охватившая свыше 500 миллионов населения земного шара, неся с собой новые бедствия и лишения для трудящихся.

СССР — самая миролюбивая страна в мире. Наша мирная политика строится на всемерном укреплении боевой мощи нашей Красной Армии и Военно-Морского Флота, на установлении добрососедских и деловых связей со всеми странами, которые не заинтересованы в нарушении мира, на моральной поддержке трудящихся всего мира.

Партия очистила советские организации от шпионов, убийц и вредителей, нанесла всем врагам, противникам генеральной линии нашей партии, сокрушительный удар. Очищение советских организаций от банды шпионов, убийц и вредителей привело к дальнейшему укреплению советского строя, повысило политическую бдительность трудящихся нашей страны, приблизило сроки победы социализма и внесло растерянность в ряды мировой буржуазии и ее разведки.

XVIII съезд ВКП(б) утвердил план развития нашей страны в третьем пятилетии, поставил перед советскими народами основную экономическую задачу — догнать и перегнать в течение ближайших 10—15 лет в экономическом отношении наиболее развитые капиталистические страны. Мощный подъем социалистического соревнования, охватившего страну социализма, является порукой тому, что эта задача будет разрешена. В ответ на это историческое решение съезда стахановцы промышленности, колхозных и совхозных полей, кадры советской интеллигенции, работники науки и техники по-большевистски будут бороться за повышение производительности труда, за то, чтобы дать больше угля, металла, химических продуктов, будут бороться за высокие

урожаи, за обилие продуктов, ибо для того, чтобы обеспечить окончательный успех коммунизма в его историческом соревновании с капитализмом, — необходимо нашу страну полностью насытить предметами потребления, изобилием продуктов.

Третья пятилетка — пятилетка химии. Химии в третьем пятилетнем плане отводится почетное место. За этот период она должна превратиться в одну из ведущих отраслей промышленности. Химическая промышленность, имеющая огромное значение для нашего народного хозяйства и обороны страны, должна увеличить свою продукцию в третьем пятилетии в 2.4 раза. Такой рост химической промышленности является для нас жизненной необходимостью, поможет нам ликвидировать отставание химии от общих темпов развития нашей экономики и обеспечит в нужном количестве химической продукцией нашей промышленности, сельского хозяйства и нашей славной Красной Армии.

Одним из наиболее важных условий, обеспечивающих выполнение плана „Третья пятилетка — пятилетка химии“, является расширение сырьевой базы химической промышленности. Советский Союз обладает огромными запасами сырья, нужного для химии. Достаточно назвать открытие на территории Союза таких неисчерпаемых соляных калийных и магниевых запасов, какими являются Соликамские, а в последнее время и Урало-Эмбенские отложения. За годы первых двух Сталинских пятилеток были открыты месторождения фосфорного сырья: хибинские апатиты, лопатинские и егорьевские фосфориты, фосфориты Кара-Тау.

Химическая промышленность должна в широких размерах использовать местное сырье и отходы промышленности с тем, чтобы не допускать чрезмерной загрузки транспорта, приблизив производство химической промышленности к основным районам потребления. Конечно, мы не можем ограничиться только местным сырьем. Хороший, дешевый транспорт является необходимым условием для осуществления химизации народного хозяйства и обороны страны, для быстрого развития химической промышленности СССР.

Основным условием ускоренного развития химии является хорошая организация кадров химиков, рабочих, инженеров, техников, работников науки и техники.

Высшие технические учебные заведения, университеты и техникумы Союза за последние годы дали стране многочисленных специалистов по различным отраслям химии. Если в довоенное время все высшие учебные заведения России выпускали 2—3 сотни химиков в год, то теперь выпускаемых ежегодно инженеров-химиков и химиков с университетским образованием мы считаем тысячами. „Дружина русских химиков“, о которой говорил Д. И. Менделеев, превратилась ныне в огромную армию советских химиков, с которой можно быстро и успешно двигаться вперед по пути невиданного расширения химической промышленности Страны Советов.

Широкое привлечение людей науки к развитию химической промышленности даст нам возможность обеспечить внедрение усовершенствованных методов работы, реализовать накопленные результаты работы ученых на предприятиях химической промышленности и выполнить намеченную программу третьей пятилетки по развитию химии.

Каждое рационализаторское предложение, каждый новый метод, прежде, чем они будут реализованы в производстве, должны быть подробно исследованы и испробованы в лаборатории и в полупромышленном масштабе. Советские научно-исследовательские химические институты и лаборатории много сделали в этом отношении: методика работы ряда производств, много предложений проработаны в этих институтах, имеется много новых предложений, еще не реализованных промышленностью. Постановлением XVIII съезда предусмотрено широкое внедрение в практику новых достижений наших институтов, чтобы вооружить советскую химическую промышленность новейшей и совершеннейшей техникой. Эти решения говорят о необходимости повыше-

ния уровня технической культуры; говорят о соблюдении режима технологических процессов, применении непрерывных способов производства, ликвидации аварий, снижении расходов сырья, введении контрольно-измерительной аппаратуры и т. д.

Какие же перед нами стоят задачи, решение которых содействовало бы постройке новых заводов, расширению производственной мощи заводов и наилучшему использованию сырья? В своей статье, посвященной открытию XVIII съезда ВКП(б), акад. А. Н. Бах* дает совершенно правильную характеристику некоторых из этих задач. Прежде всего надо назвать стандартизацию сырья. Всякий технологический процесс рассчитан на сырье определенных свойств и состава. Получение сырья с необычными свойствами ведет к нарушению нормального процесса, понижению выходов продукта, понижению его качества, а в некоторых случаях — к авариям. Нормальный технологический процесс можно строить только на основе стандартизованного сырья. Этому важному делу необходимо посвятить значительную долю внимания и сил.

Технический контроль производства также требует усиленного внимания. Нормальный режим всех технологических операций не может идти сам собою, его необходимо непрерывно корректировать и контролировать. Ошибка или недосмотр, допущенные в одной из стадий производства, могут извратить весь производственный процесс и испортить продукт.

Разработка методики контроля химических и других производств, автоматизация контроля, где это возможно, — представляют одну из важнейших задач для научно-исследовательских институтов. Контроль на предприятиях должен возлагаться на заводские лаборатории, которые должны поднять свою работу на более высокий уровень. Заводские лаборатории должны быть снабжены приборами, измерительными инструментами и реактивами в достаточной мере.

Стахановское движение знаменует собой новый этап в деле производственной культуры, новую ступень по сравнению с капиталистической организацией производства. Высокая производительность труда стахановцев — это, в последнем счете, самое важное для нашей победы, для нашего движения вперед к коммунизму. Внедрение стахановских методов труда в производство наталкивается на ряд затруднений, которые в большинстве случаев связаны с необходимостью по новому организовать производственный процесс с таким расчетом, чтобы все части производства сохраняли свою пропорцию, чтобы не было узких мест, тормозящих отдельные стадии производства.

Создание новых центров производства, особенно на востоке нашей страны, требует подробного изучения новых видов сырья, вновь открываемого на широких просторах Союза. Это относится к таким видам сырья союзного значения, как ишимбаевская и волжская нефть, сернокислые калийные соли Урал-Эмбенского района, угли Дальнего Востока и другие, а также и многочисленным видам местного сырья, которые должны использоваться на небольших предприятиях краевого и районного значения. Поэтому задача изучения нового сырья с целью его освоения должна стать одной из важнейших в работе научно-исследовательских институтов и лабораторий.

Однако все здесь упомянутое, а также и другие важные задачи производственного характера не должны заслонять очень важную работу наших научно-исследовательских институтов по изысканию совершенно новых путей получения полезных продуктов и разработку новых технологических процессов. Научный коллектив химиков должен на деле осуществить указание главы Правительства тов. Молотова о руководящей роли Академии Наук, „как в теоретической работе по развитию передовой советской науки, так и в деловой увязке творческой работы ученых со всем плановым развитием нашего народного хозяйства в третьей пятилетке“..... Надо помнить, что без развития передовой советской науки не могут быть решены основные экономические задачи

* А. Н. Бах. Советская наука, № 3, 1939.

третьей пятилетки. Но нам нужна такая наука, такие теоретические исследования, которые были бы теснейшим образом увязаны с практикой, которые содействовали бы решению жизненных задач. От институтов Академии Наук и других „головных“ институтов мы должны ждать в области химии решений теоретических вопросов, которые обусловили бы быстрое движение химии вперед. Таким вопросом, например, является общая теория катализа, в настоящее время еще не созданная. Можно еще назвать теорию металлических сплавов, которая позволила бы наперед предсказывать свойства сплавов на основании знания свойств и числа компонентов. Природа химической связи, методика химического синтеза многомолекулярных соединений и многие другие подобные вопросы имеют первостепенное значение не только для теории, но и для производственной практики.

В наше время роль советской интеллигенции исключительно велика. Она, по выражению тов. Сталина, является командным составом руководящих государственных органов. Но чтобы оправдать это высокое назначение, предначертанное великим вождем народов тов. Сталиным, мы должны упорно, настойчиво овладеть наукой всех наук — марксизмом-ленинизмом. Марксистско-ленинское воспитание наших кадров в настоящее время приобретает исключительно важное значение. Нельзя считать действительным ленинцем человека, который замкнулся в свою специальность. „Ленинец не может быть только специалистом облюбованной им отрасли науки, — он должен быть вместе с тем политиком-общественником, живо интересующимся судьбой своей страны, знакомым с законами общественного развития, умеющим пользоваться этими законами и стремящимся быть активным участником политического руководства страной. Это будет, конечно, дополнительной нагрузкой для большевиков-специалистов. Но это будет такая нагрузка, результаты которой окупятся с лихвой“ (Сталин). Мы должны помочь нашим специалистам-химикам овладеть марксистско-ленинской наукой, овладеть большевизмом.

На кадры советской интеллигенции возложены большие ответственные задачи по поднятию культурности и коммунистической сознательности трудящихся масс, по ликвидации пережитков в сознании людей.

Сделать всех рабочих и всех колхозников культурными и образованными — такова задача, выдвинутая тов. Сталиным перед советской интеллигенцией. Разрешение этой задачи потребует немало времени, немало сил и энергии, но эта задача выполнима в условиях советского строя. Коммунизм несет с собой величайший расцвет социалистической культуры, науки, техники, дает широчайшие перспективы для народов СССР в деле развития культурной революции. Решение XVIII съезда ВКП(б) вдохновляет нас на новые производственные победы, на дальнейшую борьбу за превращение СССР в еще более могучую всепобеждающую силу.

ПЯТЬДЕСЯТ ЛЕТ РАБОТЫ акад. Д. Н. ПРЯНИШНИКОВА

Ф. С. Соболев

В 1938 г. исполнилось 50-летие научной, педагогической и общественной деятельности академика-орденоносца Дмитрия Николаевича Прянишникова.

Исключительные по глубине и широте охвата работы Дмитрия Николаевича в области физиологии растений, агрохимии и применения удобрений создали ему мировую славу и завоевали для советской агрохимии почетное место в мировой агрономической науке.

Д. Н. Прянишников — ученик и непосредственный продолжатель дела великого русского ученого К. А. Тимирязева, который писал:

„Чем отмечены научные успехи за этот последний век, отразившиеся на земледелии, совершенно изменившие его характер, превратившие его из бес-связного собрания рецептов и слепого подражания успешным примерам в более или менее сознательную разумную деятельность? Конечно, возникновением двух отраслей знания: агрономической химии и физиологии растений“. Именно этим отраслям знания посвящена основная часть опубликованных за 50 лет работ Д. Н., список которых сейчас уже достиг 370 названий.

Д. Н. Прянишников всегда отстаивал значение эксперимента в сельскохозяйственной науке; как его предшественники и учителя Буссенго и Тимирязев, он прежде всего желал знать „мнение растения“ и поэтому ставил опыты с живыми растениями.

Замечательной чертой всей деятельности Д. Н. является неразрывная связь его теоретических исследований, отличающихся исключительной глубиной и изяществом эксперимента, с практикой, с нуждами сельского хозяйства нашей страны.

Д. Н. Прянишников родился в 1865 г. в Забайкалье (Кяхта). Потеряв в возрасте $2\frac{1}{2}$ лет отца, Д. Н. воспитанием и образованием был обязан своей матери, посвятившей все свои силы воспитанию двух сыновей. Получив среднее образование в г. Иркутске, в 1883 г. Д. Н. вместе с матерью и братом переезжает в Москву, совершив путь из Иркутска в Москву (5500 км) в течение месяца на перекладных. В Москве Д. Н. в 1887 г. оканчивает курс естественно-исторического отделения университета, где наибольшее влияние на формирование его научных вкусов оказали профессора А. Г. Столетов (физика), К. А. Тимирязев (физиология растений), И. Н. Горожанкин (ботаника), В. В. Марковников и М. И. Коновалов (химия). По окончании университетского курса Д. Н. Прянишников вместе со своим товарищем П. С. Коссовичем (впоследствии знаменитым агрохимиком и почвоведом) переходит в Петровскую сельскохозяйственную Академию, которую оканчивает в 1889 г. В это время Д. Н. ближе всего соприкасался с профессорами И. А. Стебутом (частное земледелие), К. А. Тимирязевым (физиология растений) и Г. Г. Густавсоном (агрономическая химия), которые поддержали его кандидатуру на конкурс для оставления при кафедре земледелия в 1888 г. (дата начала научной работы Д. Н.). В 1892—1894 гг. Д. Н. был в двухлетней заграничной командировке, которую использовал для работы в Геттингене у А. Коха, в Париже у проф. Дюкло (Пастеровский институт), а главным образом в Цюрихе в лабо-

ратории проф. Шульце, где Д. Н. работал по вопросу о превращении белковых веществ в растениях, подготавливая свою магистерскую диссертацию.

С 1892 г. Д. Н. начал читать в Московском университете курс агрономической химии, который с небольшими перерывами он проводил там в течение 35 лет, а в 1895 г. Д. Н. был назначен профессором частного земледельческого Московского сельскохозяйственного института (нынешняя Тимирязевская сельскохозяйственная Академия). На ряду с курсом частного земледелия читал также там курс учения об удобрении (впоследствии — курс агрономической химии).

В 1896 г. Д. Н. защитил магистерскую, а в 1900 г. — докторскую диссертацию. На защите этих диссертаций, посвященных вопросам превращения белковых веществ в растениях, официальным оппонентом был проф. К. А. Тимирязев, который горячо приветствовал своего талантливую ученика и оценивал его работы как классические по строгости метода и достигнутым результатам.

В краткой заметке очень трудно дать обзор исключительно богатой и плодотворной деятельности Д. Н.

Классические исследования Д. Н. по вопросам азотного питания и белкового обмена в растениях, продолженные и развитые в работах его учеников и сотрудников (проф. В. С. Буткевича, И. С. Шулова, Г. Г. Петрова, А. И. Смирнова и др.) являются сейчас основным содержанием соответствующих разделов учебников по физиологии растений.

Этими исследованиями установлено, что аммиак является конечным продуктом распада белковых соединений в растениях; как правило, он не накапливается в больших количествах, а переходит в амидную форму, в частности, в аспарагин и глютамин. Аспарагин в растениях, таким образом, в противоположность господствовавшему до работ Д. Н. взглядам, нужно рассматривать как вторичный продукт синтеза; он является запасной формой азота и одновременно позволяет растению обезвреживать ядовитое действие аммиака.

Д. Н. дал схему синтеза и распада белковых соединений в растениях, которая, согласно меткому предсказанию К. А. Тимирязева, легла в основу научных представлений по этому вопросу. В этой схеме аммиак занимает центральное положение и является „альфой и омегой обмена азотистых веществ в растениях“.

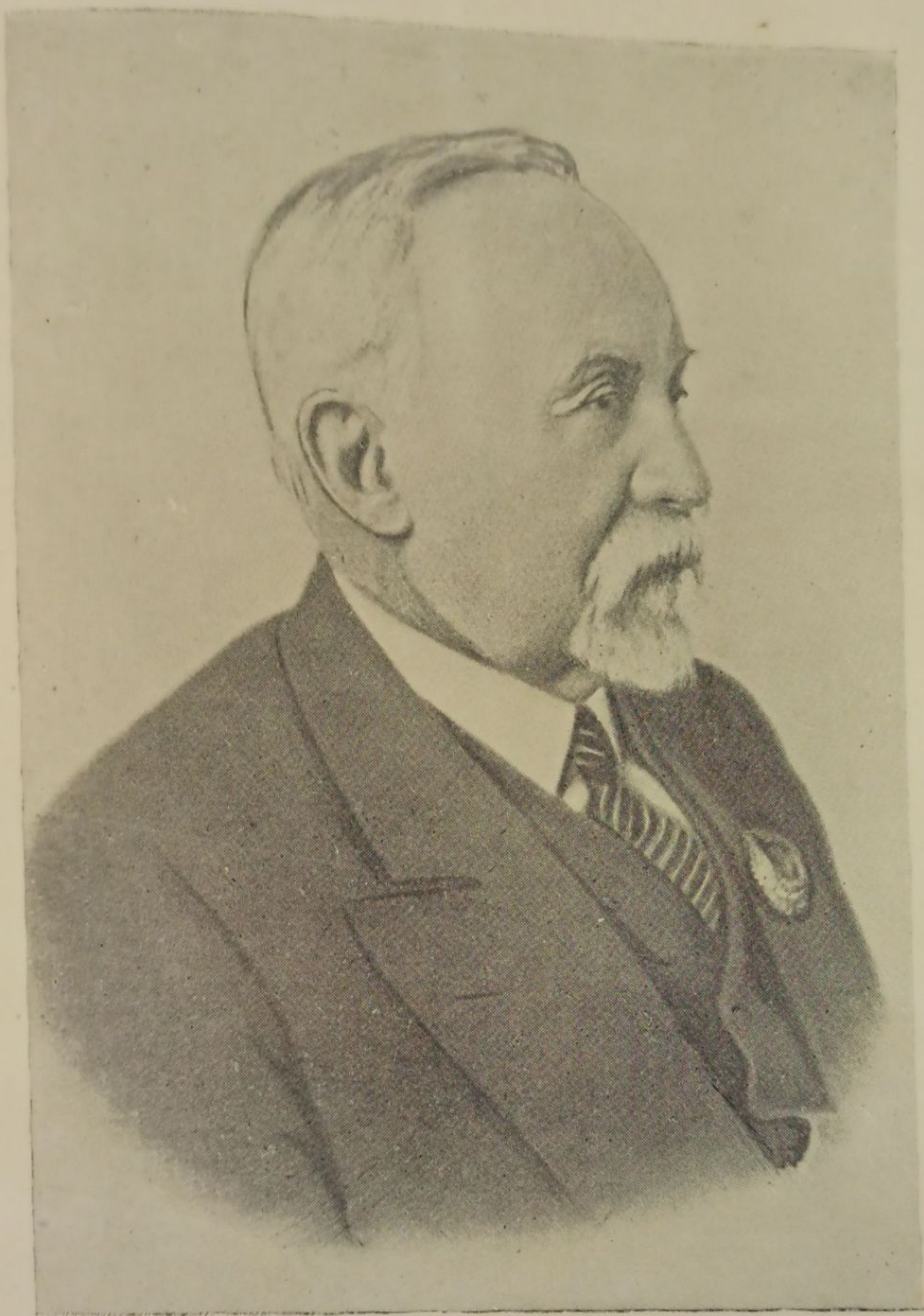
Д. Н. развил и доказал выдвинутое Буссенго и затем забытое положение, что аспарагин в растениях является аналогом мочевины в животных организмах: у высших форм как животных, так и растений образующийся в организме аммиак обезвреживается путем образования амидов.

В работе 1911 г. „Единство строения белковых веществ и их основных превращений в растительном и животном организме“ Д. Н., развивая исключительную по глубине дарвинистическую идею единства всего живого, пишет: „Итак, мы наблюдаем известное единство в главных фазах превращения белковых веществ, а в некоторых отношениях — даже полное совпадение основных черт этого процесса для растительного и животного организмов“.

Эти глубокие теоретические исследования Д. Н. всегда увязывал с практическими запросами сельского хозяйства, в частности с особенностями применения азотных удобрений.

В качестве примера напомним, что Д. Н., исходя из теоретических представлений и опытных данных о чувствительности к избытку аммиака растений, бедных углеводами, еще в 1928 г. сделал предложение о внесении аммиачных солей для улучшения их действия не при посеве свеклы, а после посева в междурядья (что в настоящее время осуществляется на практике в виде ранних азотных подкормок).

Д. Н. все 50 лет своей деятельности с большим энтузиазмом вел неустанную борьбу за необходимость развития химической промышленности и широкое продвижение удобрений в сельское хозяйство нашей родины для увеличения урожаев и укрепления обороноспособности страны.



Акад. Д. Н. Прянишников

Особенно велика роль Д. Н. во внедрении азотных удобрений. Всем памятно, как Д. Н. высмеивал опыты с применением „гомеопатических“ доз азота, на основании которых делалось заключение, что азотные удобрения на наших почвах не нужны. Д. Н. неоднократно указывал на напряженность азотного баланса в нашей стране и активно участвовал в планировании нашей промышленности по производству синтетического азота. Одновременно Д. Н. боролся за расширение посевов многолетних бобовых трав и люпина и зывал Наркомзем к социалистическому соревнованию с Наркомтяжпромом в деле улучшения нашего азотного баланса, указывая, что каждые 100 тысяч га люцерны или 200 тыс. га клевера равнозначны крупному азотному комбинату. Большое место в работах Д. Н. и его лаборатории занимают вопросы фосфатного питания растений и применения фосфатных удобрений. Эти работы начались с 1896 г., причем в них принимали большое участие студенты, которых Д. Н. впервые и с большим успехом привлек к самостоятельной экспериментальной работе (вегетационные опыты).

Работами Д. Н. и его учеников распутан исключительно сложный и неясный тогда вопрос об условиях действия фосфоритной муки, и установлена зависимость этого действия от свойств почвы, вида растения, особенностей самого фосфорита и сопутствующих фосфориту удобрений.

Исследования эти, дающие образец глубоко расчлененного экспериментального изучения сложного вопроса, вошли теперь во все советские и иностранные учебники агрохимии, физиологии и земледелия. Благодаря им удалось наметить районы и разработать приемы использования богатейших залежей фосфоритов Советского Союза.

На основании работ по изучению условий действия различных форм фосфорнокислых удобрений Д. Н. еще в 1910 г. была предложена классическая схема действия фосфатов в зависимости от свойств растения, почв и минеральных удобрений.

Большая работа Д. Н. и его лабораторией проведена также в области изыскания приемов переработки наших фосфоритов на суперфосфат и другие фосфатные удобрения. Благодаря этим исследованиям еще в 1909 г. было показано, что господствовавшее тогда мнение о непригодности русских фосфоритов для суперфосфатного производства неверно. Эти исследования легли в основу мероприятий по созданию нашей суперфосфатной промышленности.

Занимаясь по необходимости вопросами технологии удобрений, Д. Н. лишь после революции смог передать работы этого направления вновь созданным мощным научно-исследовательским институтам, которых в царской России не было.

В 1921 г. Д. Н. так писал по этому вопросу: „Если 10 лет тому назад никто из химиков и технологов не хотел браться за эти вопросы, то с тех пор жизнь резко подчеркнула их важность“.

„Возник институт по делам удобрений, в число задач которого входит и изучение залежей с точки зрения наличности в них непосредственно годного для выработки материала, и вопросы переработки этого материала, и применение удобрений, — словом, период одиночества, в котором находилась наша лаборатория 10 лет тому назад, окончился...“

„Агрономам нередко приходилось играть роль пионеров и разбираться в сложном явлении“.

Борясь всю жизнь за развитие химической туковой промышленности и за широкое внедрение минеральных удобрений, Д. Н. уделял всегда очень большое внимание местным удобрениям (навоз, зола, торф и др.). В 1919—1920 гг., когда вызванные империалистической войной и иностранной интервенцией голод и разруха грозили задушить молодую Республику Советов, Д. Н. выступает с рядом статей, в которых намечает ряд приемов повышения производительности сельского хозяйства (использование золы, применение фосфоритной муки, посевы люпина на зеленое удобрение, расширение культуры картофеля, увеличение площади распашки земель на севере и др.).

Д. Н. всегда настаивал на необходимости правильного хранения и широкого использования навоза.

Д. Н. пишет: „Неправильно думать, будто с развитием химической промышленности и широким распространением минеральных удобрений значение навоза должно отходить на задний план; наоборот, с ростом применения минеральных удобрений будет возрастать и количество навоза...“

Подлинный советский патриот Д. Н. многократно подчеркивал связь между внедрением удобрений и обороноспособностью нашей социалистической Родины.

В своей статье 1938 г. Д. Н. пишет: „Агрономы, заботясь о внедрении минеральных удобрений, о борьбе с их потерями, о наиболее целесообразном применении их, создают в то же время базу для дальнейшего развития химической промышленности. И по мере расширения этой базы не только будут расти наши урожаи, но и возможности химической обороны нашей страны. Они достигнут таких масштабов, которые недоступны для наших соседей как из-за различия в размерах посевной площади, так и из-за коренного отличия нашего социалистического строя, позволяющего нам не бояться кризисов“.

Д. Н. был одним из инициаторов и организаторов Научного института по удобрениям Наркомтяжпрома, в котором в течение 1919—1929 гг. проведена при непосредственном участии Д. Н. огромная работа по геологическим изысканиям агроруд, технологии минеральных удобрений, изучению их действия под основные культуры в различных почвенно-климатических районах нашего обширного отечества, по хранению и использованию местных и органических удобрений. Эта работа позволила создать общий план развития туковой промышленности. Д. Н. ряд лет работал в Госплане СССР, активно участвуя в планировании сельского хозяйства, туковой промышленности и применения удобрений. Еще в 1925 г. Д. Н. дает схему применения удобрений на территории Европейской части Союза строя ее по условиям того времени на суперфосфате, фосфорите, торфе, клевере и люпине.

В борьбе за химизацию сельского хозяйства нашей страны Д. Н. пришлось преодолевать резкое сопротивление со стороны прежнего вредительского руководства Наркомзема.

Лабораторией Д. Н. проведена исключительно большая работа по усовершенствованию вегетационного и лабораторного методов исследования. Выработан ряд новых усовершенствованных питательных смесей (в том числе известная питательная смесь Прянишникова); разработана методика текучих культур, изолированного питания, стерильных культур и другие необычайно точные и изящные варианты вегетационного опыта, позволившие решить ряд очень сложных вопросов физиологии корневого питания растения.

Интересно отметить, что лаборатория Д. Н. не занималась специально разработкой методики вегетационного опыта как таковой; необходимость совершенствования методики возникала каждый раз при решении конкретных вопросов агрохимии и физиологии растений.

Исключительно велики заслуги Д. Н. в деле подготовки кадров научных работников в области агрохимии, физиологии растений и советских агрономов. До революции, в глухие времена реакции и самодурства царских бюрократов, Д. Н. боролся за принципы свободной, демократической высшей школы, за синтез учебной и научно-исследовательской работы, за право русской женщины на высшее сельскохозяйственное образование (организация и работа на Голыцинских сельскохозяйственных курсах), за право на самостоятельное положение в системе сельскохозяйственного образования агрономической химии как дисциплины.

Из лаборатории Д. Н. вышли десятки видных ученых, крупных специалистов в разных областях сельскохозяйственной науки (академики Н. И. Вавилов и И. В. Якушкин, профессора В. С. Буткевич, А. И. Смирнов, Ф. Т. Перитурий, И. С. Шулов, А. Н. Лебедев, М. А. Егоров, В. П. Кочетков, Ф. В. Чириков, Е. В. Бобко, А. Ф. Тюлин, Б. А. Голубев и многие другие).

Ученики Д. Н. занимают кафедры агрохимии, физиологии растений, земледелия во многих высших учебных заведениях страны, руководят научной работой лабораторий крупных головных и отраслевых институтов и областных опытных станций.

Учениками Д. Н. являются многие поколения советских агрономов, учившихся по многочисленным изданиям его учебников: „Частного земледелия“ (вышел в 1898 г., выдержал 10 изданий), „Учения об удобрении“ (вышло в 1900 г., выдержало 5 изданий) и „Агрохимии“ (2 издания). Эти учебники переведены на языки национальных республик Союза и на несколько иностранных языков, так что круг читателей этих учебников выходит далеко за пределы СССР.

Помимо работы в сельскохозяйственной академии им. Тимирязева (ранее в Московском сельскохозяйственном институте) Д. Н. 35 лет готовил кадры в Московском университете и 12 лет — на Голицынских женских сельскохозяйственных курсах.

Лишь Великая Октябрьская социалистическая революция дала возможность Д. Н. увидеть осуществленными многие идеи, за которые он боролся, и принять активное участие в их реализации.

Открыты и разрабатываются самые мощные в мире залежи калийных солей Соликамска, богатейшие залежи апатита в Хибинах (Кировск). Создана мощная азотно-туковая, суперфосфатная и калийная промышленность. По производству суперфосфата наш Союз вышел на 1-е место в Европе и на 3-е место в мире (дореволюционная Россия занимала 13-е место в Европе и 16-е место в мире).

Вопросами агрохимии и химизации занимаются сотни научных работников крупных специальных, головных и отраслевых институтов.

В ряде сельскохозяйственных вузов созданы кафедры агрохимии. Созданы сотни агрохимических лабораторий при МТС и совхозах, проводящие большую работу по внедрению рациональных приемов хранения и использования местных и минеральных удобрений.

В своей речи „Мальтус и Россия“, произнесенной в 1935 г., Д. Н., выступая против теории Мальтуса, указывал, что с помощью введения пропашных культур, клевера и минеральных удобрений мы можем поднять сельскохозяйственную продукцию в 6—7 раз, а при расширении запашки — в 12—14 раз. Стахановцы сельского хозяйства на деле доказали возможность получения таких и еще более высоких урожаев и исключительно важную роль удобрений в системе агротехнических мероприятий по получению высоких урожаев хлопка, сахарной свеклы, зерновых и других культур. Стахановцы добились признания „непризнанного Стассфурта“ — огромных ресурсов золы, навоза, птичьего помета и других местных удобрений, за использование которых так горячо выступал Д. Н.

Только после Великой Октябрьской социалистической революции заслуги Д. Н. в деле развития агрохимии и химизации сельского хозяйства нашли должную оценку. Н. Д. избран действительным членом Академии Наук СССР и Академии сельскохозяйственных наук имени В. И. Ленина. Советское правительство наградило его орденом Трудового Красного Знамени.

Пожелаем Д. Н., одному из лучших представителей Советской науки, учителю нескольких поколений советских агрономов и горячему патриоту социалистической Родины, еще много лет здоровья и творческой работы и борьбы за высокий урожай.

Поступило в Редакцию
2 декабря 1938 г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПИРОЛЮЗИТА И МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

Сообщение I

П. М. Лукьянов и Н. Г. Багчисарайцян

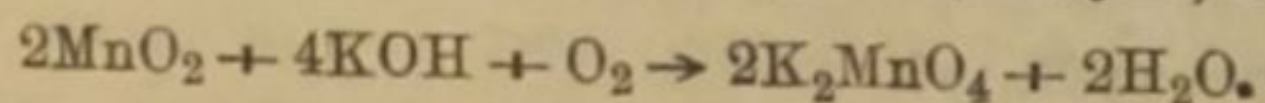
Лаборатория кафедры технологии электрохимических производств Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева

Введение

Применяемый в настоящее время метод получения перманганата калия в производственных условиях трудно выполним в первой своей части, а именно в части получения из пиролюзита манганата калия — K_2MnO_4 .¹

Вторая часть процесса — перевод манганата в перманганат осуществляется относительно легко и с хорошими выходами методом электрохимического окисления.

Заводы, производящие $KMnO_4$ в СССР, а также и зарубежные заводы (если верить литературным данным*), процесс получения перманганата ведут в две стадии. Первая стадия — получение манганата калия осуществляется нагреванием едкого кали с природной перекисью марганца (пиролюзит) в присутствии кислорода (воздуха) и протекает по реакции:



Процесс осуществляют при температуре 200—270° в чугунных чашах (котлах) с мешалками. Выход K_2MnO_4 в лучшем случае достигает 60% от теории. Процесс окисления протекает медленно, операции носят периодический характер, затрата рабочей силы относительно значительна. Небольшая скорость реакции окисления объясняется образованием комков, вследствие чего окисление находящегося в них пиролюзита идет преимущественно с поверхности, а ядро окислению почти не подвергается. Эти причины побудили изобретателей предложить аппараты, в которых параллельно окислению происходил бы и процесс измельчения сырья (комков), что способствовало бы интенсивному процессу окисления. В 1916 году инж. И. В. Хлудов² предложил горизонтальную цилиндрическую печь, в среднюю часть которой помещены шары для измельчения плава. В печь вводится нагретый воздух.** Передвижение плава осуществляется шнеком, находящимся в правой и левой частях печи, обогреваемой снаружи продуктами горения какого-либо топлива. Процесс получения манганата калия в этой печи — непрерывный. В одном французском патенте³ предлагается вращающийся барабан типа револьверной печи. Д. Юделевич⁴ предлагает полочный аппарат типа колчеданной печи Геррестгоффа, в котором гребки, кроме зубьев, снабжены разномальными валками. В 1938 г. в оценочную комиссию при группе технической химии ОТИ Академии Наук СССР поступила работа, касающаяся получения плава манганата во вращающейся шаро-печи. Ряд опытов, проведенных в такой печи, показал целесообразность применения печи такой конструкции. Насколько нам известно, в промышленности такие печи еще не применяются.

Вторая фаза процесса — окисление манганата в перманганат — практически осуществляется на всех заводах методом электрохимического окисления. Этот процесс теоретически более или менее хорошо изучен и особых трудностей не представляет.⁵ Процесс окисления, осуществленный в электролизерах без диафрагмы, замедляется по мере увеличения концентрации $KMnO_4$ и совершенно приостанавливается, когда 70—75% манганата окислится в перманганат.⁷

* В литературе² имеется одно сообщение о работе во время империалистической войны лишь одного завода в США, на котором в качестве сырья применяли ферросплавы и процесс вели целиком электрохимическим методом.

** Существуют предложения — процесс окисления вести в атмосфере кислорода, что, однако, с экономической точки зрения вряд ли целесообразно.

В иностранной литературе уже в 1896 г. появилось первое сообщение о методе получения перманганата* из металлического марганца и ферро-марганца (Logenz).⁸ Позднее White⁹ также указал на возможность получения перманганата непосредственно из ферро-марганца методом электролиза. В качестве анолита применялся едкий кали. Было установлено, что при 90° и выше образуется при различных концентрациях и плотностях тока манганат. Повидимому, образовавшийся перманганат по реакции $\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + [\text{O}]$ давал манганат. При комнатной температуре, при применении 2% раствора едкого кали, при плотностях тока 12.5 А/дм², образуется перманганат. Если применять 10% раствор щелочи, то при тех же температуре и плотности тока через 1.5 часа образуется перманганат. Ray Thompson,¹⁰ применяя в качестве анода ферро-марганец и электролит — в форме углекислого калия, при 40° и при плотности тока в 7 А/дм², достиг выхода по току перманганата лишь в 17%. При температуре более чем 40° на аноде образуется пленка (повидимому, MnO_2), препятствующая дальнейшему окислению ферро-марганца.

Wilson¹¹ с сотрудниками осуществлял электролиз с применением литых анодов из ферро-марганца, а в качестве электролита брал раствор едкого и углекислого натрия. Процесс осуществлялся с применением диафрагмы в продолжение 5 час. Аноды с содержанием марганца 40% и ниже ни при каких условиях не давали выхода перманганата.

С возрастанием содержания в сплаве марганца увеличивался выход по току и уменьшался расход энергии. При содержании в анодах 80% марганца выход по току достигал 38.7%, а расход энергии — 20.3 квч/кг. С возрастанием процента марганца в сплаве наблюдалось незначительное повышение вольтажа. Примеси, содержащиеся в сплаве ферро-марганца, оказывали малое влияние на процесс электролиза, за исключением никеля; при содержании последнего в количестве 2% процесс электролиза совершенно прекращался.

При применении в качестве электролита углекислого натрия, при увеличении его концентрации, выход по току падал довольно резко. Например при увеличении концентрации с 0.3 до 5.48 мол/л выход по току падал с 36 до 13%; расход энергии и вольтаж имели минимум при концентрации в 2.5 мол/л.

При применении в качестве электролита едкого кали кривая выхода по току имела резко выраженный минимум при концентрации в 0.5—0.7 мол/л. Исследователи рекомендуют применять в качестве электролита карбонаты, так как выхода получались более высокими и продукт почти не содержал манганата.

Наилучший выход по току 37—40% получался при температуре электролита в 10°, но расход энергии несколько увеличивался с повышением температуры, однако почти не изменяясь в интервале от 10 до 20°. С увеличением температуры вольтаж ванны несколько понижался. Выход по току и вольтаж возрастали с увеличением плотности тока, а расход энергии имеет минимум при 6 А/дм². Содержание KMnO_4 в электролите в конце процесса достигало 8%, причем выход по току не зависел от конечной концентрации электролита (от содержания в нем KMnO_4). При применении в качестве анодов ферро-марганца на них в процессе электролиза образовывалась окисная пленка. При применении в качестве электролита карбонатов, пленка образовывалась в меньшей степени и медленнее, чем при применении едких щелочей (KOH). При применении карбонатов электролиз осуществлялся в продолжение 25—30 час. без повышения вольтажа и разогревания. Пленку с анодов можно удалить или с помощью пескоструйного аппарата, зубилом, или, наконец, травлением в соляной кислоте. При применении в качестве анолита концентрированного карбоната калия пленка на аноде не образовывалась.

Varin¹² в качестве анода применял сплавы ферро- и силико-марганца. При применении ферро-марганца на поверхности анода образовывалась изолирующая пленка, в то время как такой пленки на аноде из силико-марганца не образовывалось.*

При применении порошкообразного ферро-марганца получались неблагоприятные результаты. Наоборот, благоприятные результаты получались при применении силико-марганца. В качестве электролита применялись едкий кали и углекислый калий (38° Bé). При применении KOH образовывался как манганат, так и перманганат, а также и K_2SiO_3 , а при применении K_2CO_3 — только KMnO_4 (в растворе) и SiO_2 (в осадке). Повышение температуры (до 50°) при применении K_2CO_3 ведет к уменьшению выхода продукции, а при применении KOH — к увеличению; применение в качестве электролита KOH связано с увеличением выхода по току и, следовательно, с уменьшением расхода электроэнергии. Varin пришел к выводу, что в качестве электролита рациональнее всего применять едкий кали, причем обнаружено, что с повышением концентрации едкого кали реакция сдвигается в сторону образования манганата.

Тот же исследователь (Varin¹³) несколько позднее более подробно изучал процесс получения перманганата. В первой серии опытов Varin помещал в электролит, представляющий собою расплавленный едкий кали, пиролюзит, который находился там во взвешиваемом состоянии. В качестве анода применялась платина, катода — железо. При температуре 200—210°, при перемешивании электролита сжатым воздухом, который одновременно являлся и окислителем, происходило превращение пиролюзита в манганат. Во второй серии опытов Varin применял в качестве анода сплавы ферро- и силико-марганца. При этом было обнаружено, что наилучшие результаты получаются при применении в качестве

* При применении в качестве электролита KOH. Катод — пористая окись меди, вольтаж 1.5—2 V.

анода ферро-марганца (75—80% Mn), а анолита — карбоната калия. На аноде во время процесса электролиза образовывалась окисная пленка, препятствующая течению реакции. Лучшие результаты получились при применении в качестве анода силико-марганца (70% Mn). При применении поташа образуется SiO_2 , при едком кали — K_2SiO_3 . Оптимальная температура 50—60°. Окисной пленки не образовывалось. При применении в качестве электролита карбоната калия при любых его концентрациях образовывался только перманганат. При применении едкого кали концентрации в 28% также образовывался перманганат, но при дальнейшем увеличении концентрации до 52% начинал образовываться манганат. Последний целиком образуется при применении КОН высокой концентрации.

С целью создания условий, препятствующих восстановлению образовавшегося на аноде перманганата (выделяющимся на катоде водородом), Varin или применял диафрагму, что оказалось неудобным, или сильно увеличивал плотность тока на катоде с целью ускорить удаление из реакционной среды водорода.

Образование окисной пленки при применении в качестве анода ферро-марганца, как показали наши опыты, крайне затрудняет течение электролиза. Campbell¹⁴ указывает, что входящие в сплав ферро-марганца железо и марганец совершенно различны по своим анодным свойствам: железо является хорошо пассивирующимся металлом, в то время как марганец почти не пассивируется. Campbell проводил свои эксперименты с ферро-марганцем, содержащим 77.9% Mn; 20.38% Fe; 6.9% C и 0.66% Si. Им были составлены кривые: сила тока — потенциал анода, при применении в качестве электролита одномолярных растворов сульфата, нитрата и хлорида марганца и сульфата железа. Наибольшая пассивность обнаружена при применении сульфата марганца. Campbell также проверил результаты опытов Grube и Metzger,¹⁵ получивших манганат при применении анода из чистого марганца в растворах горячего едкого кали при температуре 15 и 75°. При этом образование манганата не наблюдалось. Эти же исследователи применяли также и поташ (3 мол/л), получив наибольший выход по току 31% при плотности тока 14 А/дм². Наложение переменного тока на анод почти не улучшило выхода по току. При низких плотностях тока (до 5 А/дм²) наложение переменного тока несколько повышало выход по току, но при увеличении плотности тока, наоборот, наблюдалось понижение выходов по току.

В заключение обзора литературы следует упомянуть работу Putnoky,¹⁶ который соль двухвалентного марганца анодно окислял до трехвалентного марганца в растворе фтористоводородной кислоты. В качестве анолита применялся раствор марганцевой руды в серной кислоте, куда добавлялись фтористоводородная кислота и руда; последняя во время процесса электролиза находилась во взвешенном состоянии. После электролиза анолит, содержащий кроме марганцевой кислоты фтористоводородную и серную, а также и MnF_3 , подвергался немедленной обработке раствором поташа.

Putnoky и Robest¹⁷ осуществляли процесс электролиза в парафинированном стеклянном сосуде и применяли диафрагму из обожженной глины. Анод — свинцовый цилиндр, окружающий концентрически диафрагму. На аноде перед электролизом электрохимическим путем наращивали слой перекиси свинца. Катод — свинцовый лист, католит — 20% серная кислота. Анолит состоял из сульфата марганца (от 4 до 80%). Плотность тока 1—4 А/дм². На аноде образовывалась марганцевая кислота, которая реагировала с ионами двухвалентного марганца. Когда все двухвалентные ионы переходили в трехвалентные, образовывалась только марганцевая кислота.

Из краткого обзора главнейших работ по получению перманганата методом электролиза мы видим, что выводы различных экспериментаторов противоречивы. Так, например, Roudnick, Wilson, Horsch, Joutz, считают, что лучшим электролитом является поташ, в то время как французский исследователь Varin пришел к обратному выводу, считая, что наилучший электролит — раствор едкого кали. Разноречивые данные касаются также выходов продукта, выходов по току, концентрации электролита, температуры и проч.

Получение KMnO_4 методом электролиза непосредственно из пиролюзита

Наиболее заманчивым с экономической точки зрения является электрохимический метод непосредственного получения перманганата из пиролюзита. Прежде чем приводить соответствующие опыты, нами была выявлена зависимость анодного потенциала от плотности тока при различных отношениях пиролюзита и щелочи при постоянной температуре в 210°. В качестве анода применялась платиновая пластинка. Измерения производились без каломельного полуэлемента, с платиновым электродом, не включенным в цепь постоянного тока. Таким образом величины потенциалов были взяты прямо по показаниям потенциометра. Полученные данные изображены в форме кривых, на которых дана зависимость изменения потенциалов от плотности тока (рис. 1) и напряжения — от силы тока (рис. 2).

На рис. 1 отношение KOH к MnO_2 для различных кривых составляли 3.9; 4.1; 5.35; 7.4. * Характер кривых дает возможность утверждать, что анодный потенциал мало зависит от соотношения щелочи к пиролюзиту. На рис. 2 даны кривые зависимости напряжения от силы тока при отношении $\text{KOH}:\text{MnO}_2$ — 2.95; 3.94; 4.10; 5.35 и 7.40.

После снятия поляризационных кривых были поставлены опыты по получению манганата непосредственно из пиролюзита. В первых опытах применя-

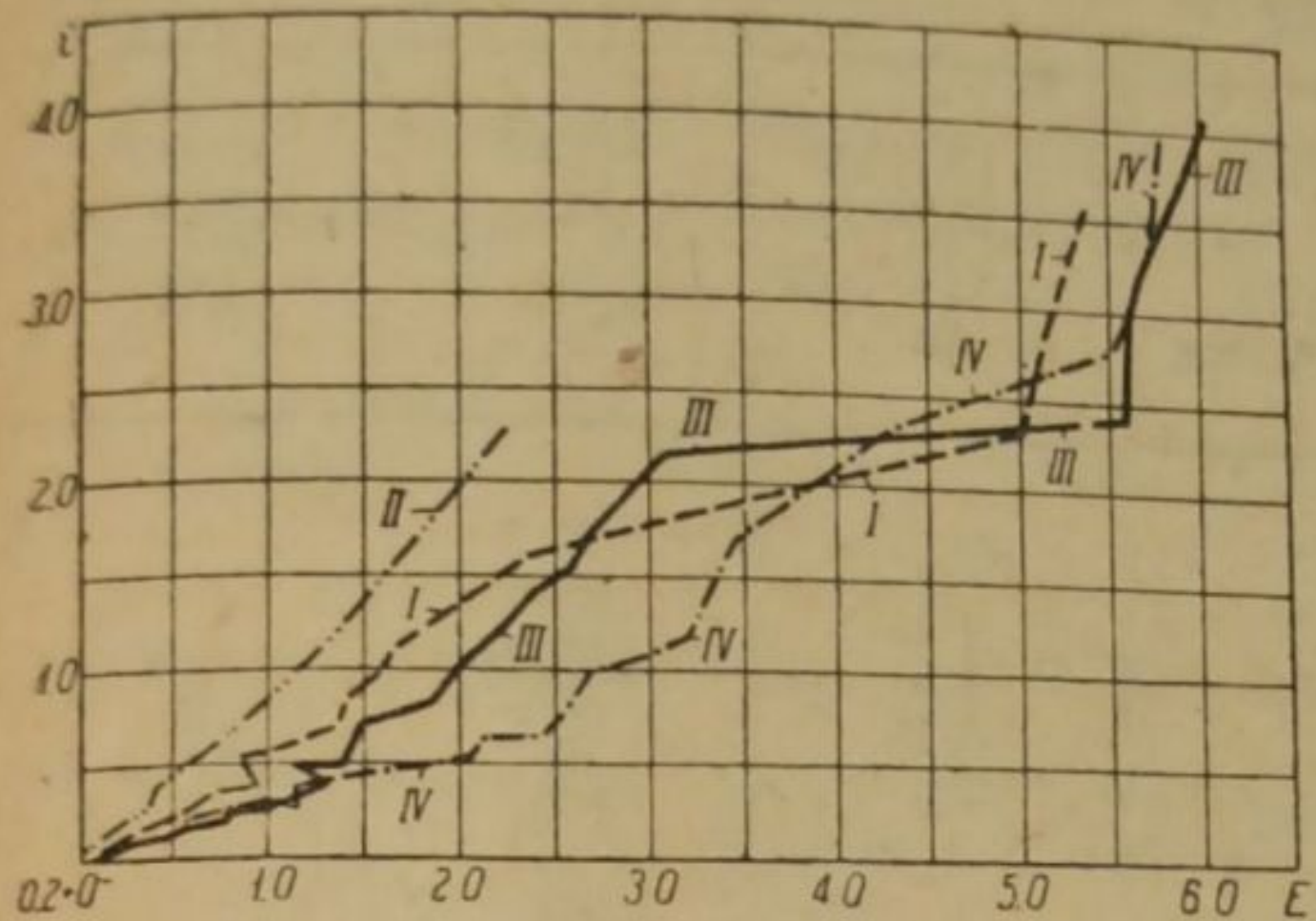


Рис. 1. Зависимость потенциала от плотности тока. Отношение $\text{KOH}:\text{MnO}_2$
I—3.9; II—4.1; III—5.35; IV—7.4.
Температура 200°.
E — потенциал; i — анодная плотность тока А/дм².

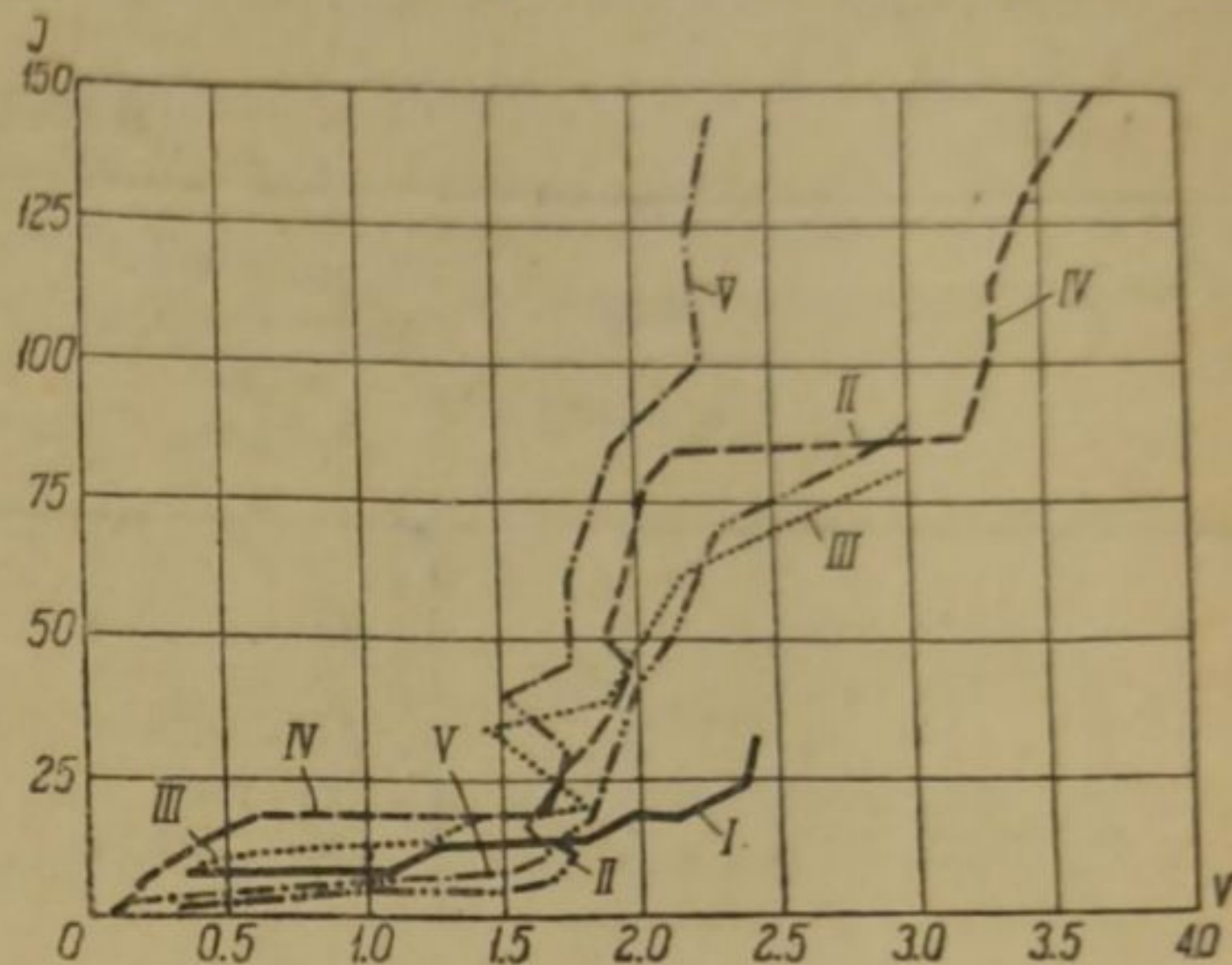


Рис. 2. Зависимость напряжения от силы тока. Отношение $\text{KOH}:\text{MnO}_2$
I—2.95; II—3.94; III—4.10; IV—5.35; V—7.40.
Температура 210°.
V — напряжение; J — сила тока в амперах.

лась эмалированная цилиндрическая ванна емкостью в 1 л, которая нагревалась с электролитом, состоящим из смеси расплавленного едкого кали и пиролюзита. Последний находился в ванне во взвешенном состоянии. Анод — четыре никелевых пластинки; в качестве катода применялся железный стержень, благодаря чему предотвращалась опасность восстановления манганата на катоде. В ванну была вставлена мешалка. Диафрагма не применялась. Результаты опытов сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№№ опытов	$\frac{\text{KOH}}{\text{MnO}_2}$	Плотность тока на аноде А/дм ²	Температура электролита в град.	Напряжение на ванне в вольтах	Продолжительность электролиза в час.	Выход по току в %	Выход продукта в %
1	7.1	13	200—210	2.4	Количественных определений не сделано. Качественно реакция шла хорошо		
2	7.0	10	75—197	2.84—4.0	18.5	21	33.8
3	8.2	10	—	4.7—9.4	10	63.8	61
4	3.5	10	185—195	6—7.4	8	16	—
5	12.9	Сила тока 4.5—6а	110—206	4.5—11	7.5	6.56	9.46

Примечание. „Выход продукта“ — количество Mn , перешедшее в K_2MnO_4 пиролюзита.

Электролиз под № 5 проводился при относительно широком температурном интервале (от 110 до 206°) с целью выяснения влияния температуры на образова-

* Характер кривой для электролита с отношением $\text{KOH}:\text{MnO}_2 = 2.95$ почти не отличается от приведенных кривых для других отношений, почему кривая нами и не приводится.

ние манганата. Несмотря на большой избыток щелочи при температуре ниже 175° , зеленого окрашивания не появлялось, что показывает на отсутствие образования манганата. Как только температура достигала 175° , появлялось зеленое окрашивание, которое по мере повышения температуры становилось интенсивнее.

Вторая серия опытов проводилась в той же ванне. Анод состоял из нескольких никелевых сетчатых мешочков, наполненных пиролюзитом. В остальном вторая серия опытов не отличалась от первой. Результаты сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№№ опытов	$\frac{\text{KOH}}{\text{MnO}_2}$	Сила тока в амперах	Температура электролита в град.	Напряжение на ванне в вольтах	Продолжительность электролиза в час.	Выход по току в %	Выход продукта в %
1	7	1	200—210	—	2.5	74.4	—
2	14	0.84	—	1.1	5.5	61.3	—
3	9.1	8.8	200—210	3.86	4.5	29.7	—
4	8.2	6.8—6.9	212—258	4.5	8.75	88.6	87
5	7	5	145—190	5.5	7.5	44.5	81.8

В опыте под № 4 определялся выход манганата по времени (табл. 3).

В опыте № 5 определялся выход манганата в зависимости от пропущенных через электролит амперчасов (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Время	% K_2MnO_4
4	2 час. 00 мин.	4.2
	5 30	7.4
	7 45	9.63
	8 45	9.64

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Пропущено А/час.	% K_2MnO_4
5	10	3.6
	15	4.74
	20	5.21
	25	5.00
	30	8.18

В третьей серии опытов в качестве анода применялись брикеты из прессованного пиролюзита. В качестве связки применялись жидкое стекло, бакелитовая смола и небольшие количества щелочи. Было приготовлено несколько образцов брикетов при различном соотношении компонентов. Однако все опыты оказались неудачными, так как брикеты быстро разрушались, вследствие чего дальнейшие опыты были прекращены.

В четвертой серии опытов мы решили отказаться от ведения электролиза применением в качестве электролита расплавленной едкой щелочи из-за необходимости работать при высокой температуре. Поэтому последнюю серию опытов мы проводили в водной среде щелочи (KOH). Электролиз вели при температуре $75-85^{\circ}$ и $100-110^{\circ}$. Несмотря на наши предположения, что MnO_2 будет являться катализатором процесса окисления, опыты дали отрицательные результаты. Пиролюзит в манганат не окислялся, а перманганат, прибавленный в электролит, восстанавливался до манганата.

Опыты, проведенные с пиролюзитом, показывают, что изменение температуры в значительной степени влияет как на выход по току, так и на выход продукта. При температуре ниже 200° электролиз вести нецелесообразно, так как интенсивность окисления незначительна. Электролиз необходимо вести при значительном избытке щелочи; вследствие высокой температуры щелочь быстро испаряется, густеет, что вызывает неравномерное распределение температуры

в различных участках ванны. Применение в качестве анода пиролюзита в никелевых сетчатых мешочках не дает хороших выходов, а применение анодов из прессованного пиролюзита не позволяет вести электролиз вследствие быстрого разрушения анодов.

Таким образом необходимость ведения электролиза с применением в качестве электролита расплавленной щелочи, т. е. при высокой температуре при большом избытке щелочи, делают способ получения манганата с практической точки зрения таким же неудобным, как и химический. С другой стороны, избыток щелочи отрицательно влияет на образование перманганата, т. е. на вторую фазу процесса, которая должна являться продолжением первой, нами исследованной, фазы процесса. Все эти причины побудили нас отказаться от дальнейших экспериментов с пиролюзитом и перейти к опытам с применением в качестве анодов марганцевых сплавов.

Получение $KMnO_4$ методом электролиза из марганцевых сплавов

А. Характеристика сплавов и их поведение при электролизе

Марганцевые сплавы — ферро-марганец и силико-марганец — применяются при выплавке стали как раскислители и легирующие присадки. По ОСТу¹⁸ ферро-марганец имеет состав, приведенный в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Сорт ферро-марганца	Mn %	C %	Si %	P %	S %
Нормальный	75—82	8.0	2.5	0.40	0.05
Повышенный	76—82	7.5	2.0	0.25	0.025
Малоуглеродистый	80	1.0	2.5	0.20	0.025

Ферро-марганец, полученный из никопольских марганцевых руд по Крамарову¹⁹ содержит от 77 до 79.7% Mn. Для наших опытов мы применяли сплавы (А и В), полученные с завода „Серп и Молот“ (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Наименование сплава	Mn %	Fe %	Si %	C %
А	70.60	22.20	0.15	Не определили
В	77.02	8.66	0.32	” 4.37”
Литник сплава В	72.00	13.99	8.93	

ГУМП — НКТП приводит следующий стандарт на силико-марганец: Mn — от 50 до 70% (нормально 60%); Si — от 15—25% (нормально 15%). Джугельский завод (СССР)²⁰ вырабатывает силико-марганец, содержащий 48—49% Mn и 15—20% Si.

Для наших опытов мы применяли силико-марганец Зестафонского завода (табл. 7).

Как видно из анализов применяемых нами сплавов, содержание Mn в ферро-марганце и силико-марганце довольно близкое, но большее в ферро-марганце.

Анодное поведение этих сплавов в щелочных растворах, как показали по-

ТАБЛИЦА 7

Наименование сплава	Mn %	Fe %	Si %
С	64.44	19.30	15.36

следующие опыты, совершенно различное. На ферро-марганцевом аноде очень скоро образуется пленка, которая сначала замедляет электролиз, а в дальнейшем последний совершенно прекращается. На силико-марганцевом аноде такая пленка образуется только в определенных условиях, имеет другой характер и, в отличие от пленки на ферро-марганце, не растворяется в кислотах.

В вышеупомянутой работе Wilson'a¹¹ с соавторами, а также и в более ранней их работе,²¹ приводятся результаты опытов со сплавами ферро-марганца различного состава. При содержании в сплаве (аноде) марганца 44% и ниже образование перманганата не наблюдается. При увеличении содержания марганца в сплаве увеличивается выход по току и уменьшается расход энергии (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Состав анода %		Выход по току в %	Расход энергии на кг в кВтч
Mn	Fe		
60.2	31.8	10.84	71.9
70.4	22.8	28.0	27.6
75.8	18.0	34.0	28.2
80.4	14.4	38.7	20.8
89.2	6.7	45.8	16.2
94.4	0.0	50.1	16.8

Эти данные указывают на целесообразность применения анодов, отлитых из сплавов с высоким содержанием марганца. В массовом масштабе промышленность не изготовляет сплавов, содержащих более 80% Mn, которые к тому же обладают чрезмерной хрупкостью, что затрудняет отливку анодов.

В. Получение $KMnO_4$ из ферро-марганца

Первые опыты с применением ферро-марганца мы проводили в ваннах, снабженных фарфоровой диафрагмой.

Электролиз вели при температуре 25—30°, электролит — раствор едкого кали и поташ.

В табл. 9 приведены результаты опытов с применением керамической диафрагмы (опыты №№ 1—8) и с диафрагмой из асбестового картона.

ТАБЛИЦА 9

№ опытов	Концентрация анолита KOH в %	Средняя анодная плотность тока в А/дм ²	Температура электролита в град.	Напряжение на ванне в вольт.	Продолжительность электролиза в час.	Выход по току в %	Скорость образования в г/А/ч	Выход продукта в %
1	30	—	28—34	4—4.2	9.5	2.62	—	54.7
2	12	3.5	15.20	3.7	5	Образовался K_2MnO_4 и следы $KMnO_4$		
3	3	5	20—25	9.7	8	15.1	0.127	29.4
4	3	9.5	25—35	8—15	5	16.2	0.136	28.7
5	1.3	3	20—25	7.4—9.2	5	22.8	0.198	37.2
6	1.3	6.7	18—23	18—25	5	24.7	0.209	56.2
7	1.3	11	20—30	20—24	5	27.8	0.24	61.2
8	1.3	18	18—20	17.5—20	5	20.6	0.173	59.7
9	1.3	—	20—30	8.5—9	3	6.9	0.06	45.5

Примечание. Выход продукта — количество марганца в процентах, от всего количества Mn, находящегося в сплаве и перешедшее в раствор в форме $KMnO_4$. Остальное количество марганца (не считая оставшегося в аноде) перешло в шлам.

Из данных табл. 9 видно, что наилучшие результаты получались при очень тонкой щелочи (1.3% KOH, что соответствует 13 г KOH в л). Выход по току не

превышал 27% а выход продукта — 61%. Вольтаж в опытах с керамиковой диафрагмой по мере ведения электролиза постепенно повышался, достигая 25 вольт, что, повидимому, объясняется засорением диафрагмы.

В дальнейших опытах вместо КОН в качестве электролита нами был применен раствор поташа. Результаты помещены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

№№ опытов	Концентрация K_2CO_3 в г/л	Температура электролита в град.	Плотность тока в А/дм ²	Выход по току в %	Скорость образования в г/А/ч	Выход продукта в %	Диаграмма
1	125	25—30	5—7	28—30	0.25	65—75	Керамика Асбест
2	125	25—30	—	12—16	0.18	41	

При опытах без диафрагмы при малых плотностях тока анод вообще не растворялся, при повышенных плотностях тока образовывался только манганат. Вследствие образования окисной пленки на аноде напряжение на ванне постепенно возрастало, и сила тока понижалась, достигая почти нуля. Это явление не позволяло получить раствор перманганата значительной концентрации (с целью выяснения влияния концентрации продукта на выходы). Эти причины позволяют нам сделать вывод, что электролиз в ваннах стационарного типа с применением анодов из ферро-марганца не может иметь практического значения. Однако уничтожение пленки в процессе электролиза возможно при применении ванн колокольного типа,²² применяемых в гальванотехнической промышленности. В этом случае, применяя аноды в форме кусков, вследствие трения их пленка будет стираться и освобождать свежую поверхность анода.

Выводы

1. При применении в качестве электролита расплавленного едкого кали, в котором во взвешенном состоянии помещен пиролюзит, возможно методом электролиза непосредственное получение манганата.

2. Электролиз необходимо вести при температуре не ниже 195—200°, иначе образование манганата не наблюдается.

3. Выход продукта (манганата) достигает в лучшем случае 60% от теории.

4. При применении в качестве анода сетчатых никелевых мешочков, наполненных пиролюзитом, также получается манганат.

5. При применении в качестве электролита раствора едкого кали реакция образования манганата совершенно не идет.

6. Необходимость работы с избытком КОН затрудняет осуществление второй фазы процесса — электрохимическое окисление манганата в перманганат.

7. При получении манганата из пиролюзита анодный потенциал мало зависит от соотношения пиролюзита и щелочи.

8. При применении в качестве анодов ферро-марганца, содержащего около 70% Mn, при осуществлении электролиза с диафрагмой из асбестового полотна, при электролите КОН, возможно непосредственное получение перманганата.

9. Выход по току не превышает 27%, а выход продукта — 61%.

10. При применении в качестве электролита поташа, при работе с диафрагмой, результаты, в смысле выхода по току, более благоприятные, чем при применении едкого кали.

11. В процессе электролиза на ферро-марганцевом аноде образуется пленка (повидимому, окисей Fe и Mn), в сильной мере препятствующая течению электролиза.

12. Наилучшие результаты получаются при применении в качестве электролита растворов низкой концентрации (K_2CO_3 — 1 моль и KOH — 1.3%) и при низкой температуре. В этом случае выход по току в среднем 27—30%, а выход продукта — 50—75%.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Лукьянов: Курс химической технологии минеральных веществ, часть III, вып. 3. Соединения тяжелых металлов, стр. 121 (1932). Ullmann's Enzyklopädie d. technischen Chemie, 7, 475, 1931. — 2. R. Wilson a. W. Horsch. Trans. Amer. Electroch. Soc., XXXV, 371 (1919). — 3. Охранное свидетельство от 15 XI (1916) за № 70708 и советский патент № 16198. — 4. Французский патент № 504315. — 5. Авторское свидетельство от 14 III (1935) за № 44247. — 6. E. Schütz, Z. ang. Ch., 24, 1628 (1911). — 7. P. Askenasy u. S. Klopowsky, Z. Elektroch., 16, 170 (1900). — 8. Lorenz, Z. allg. anorg. Ch., 12, 393 (1896). — 9. White, Z. phys. Ch., 10, 502—513 (1906). — 10. Ray Thompson, Chem. a. Metal. Eng., 21, № 13, 680—684 (1919). — 11. R. Wilson, W. Horsch, M. Joutz, Ind. Eng. Ch. (1921). — 12. G. Rapin, Bl. Soc. Chim. de France, 1174, 43—44 (1928). — 13. G. Rapin, Chem. et Ind., 4, 803 (1933). — 14. A. N. Campbell, Trans. Farad. Soc., 22, 226 (1926). — 15. G. Grube u. K. Metzger, Z. Elektroch., 29, 100 (1923). — 16. L. Putnoky, Chem. Rundschau f. Mitteleuropa u. Balkan, 8, 43 (1931). — 17. L. Putnoky u. B. Robest, Z. Elektroch., 37, № 3, 156 (1931). — 18. OCT, № 5232. — 19. Краморов. Электрометаллургия ферросплавов, 122 (1936). — 20. Там же, 173 (1936). — 21. R. Wilson, W. Horsch, M. Joutz, Trans. Amer. Electr. Soc., 35, 371 (1919). — 22. В. Лайнер и Н. Кудрявцев. Основы гальваностегии, ч. II, 202 (1938).

Поступило в Редакцию
11 октября 1938 г.

L'OBTENTION ÉLECTROCHIMIQUE DU PERMANGANATE DE POTASSIUM DIRECTEMENT DE LA PYROLUSITE ET DES ALLIAGES DE MANGANÈSE

P. M. Lukjanov et N. G. Bachčisarajcjan

1. En employant en qualité d'électrolyte le potassium caustique fondu, dans lequel on avait mis de la pyrolusite en état pesé, on peut obtenir directement, par la méthode d'électrolyse, des manganates.

2. Il est nécessaire de procéder à l'électrolyse à une température d'au moins 195—200°, autrement la formation des manganates n'est pas observée.

3. Dans le cas de l'emploi en qualité d'électrolyte d'une solution de potassium caustique, la réaction de la formation des manganates ne va pas du tout.

4. Lors de l'emploi en qualité d'électrolyte de la potasse et en qualité d'anode — de ferromangan, le travail étant fait avec un diaphragme, les résultats, quant au rendement d'après le courant, sont plus favorables que dans le cas de l'emploi du potassium caustique.

5. Les meilleurs résultats sont obtenus si l'on emploie en qualité d'électrolyte des solutions de basse concentration (K_2CO_3 — 1 mol/l et KOH — 1.3%) et à une température peu élevée. Dans ce cas le rendement d'après le courant est de 27—30% environ et le rendement du produit de 50—75%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПИРОЛЮЗИТА И МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТА ИЗ СИЛИКО-МАРГАНЦА

П. М. Лукьянов и Н. Г. Базчисарайцян

Лаборатория кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева

Прежде чем приступить к прямым опытам получения перманганата из силико-марганца, нами была изучена зависимость анодного потенциала от анодной плотности тока при применении различной концентрации электролитов и при различных температурах.

I. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА

На аноде при электролизе происходит растворение металла с образованием ионов различной валентности.

К сожалению, нередко анодное растворение металла или сплава сопровождается „пассивированием“ анода; преодоление сопровождающегося при этом увеличения плотности тока вызывает рост потенциала до тех пор, пока не начнет выделяться кислород.

Грубе и Метцгер,¹ исследовавшие процесс анодного растворения чистого электролитического марганца в щелочном растворе различной концентрации и при различных температурах, пришли к следующим выводам: анод из электролитического марганца растворяется в щелочной среде с образованием двух-, трех-, четырех-, шести- и семивалентных ионов. С увеличением плотности тока на аноде возрастает и валентность ионов марганца. Интенсивность образования иона той или иной валентности определяется также концентрацией и температурой электролита. Так, напр., при применении NaOH (500 г/л) при температуре 80—90°, поляризационная кривая имеет три участка, соответствующих образованию Mn²⁺, Mn³⁺ и Mn⁶⁺; образование Mn⁶⁺ начинается уже при плотности тока 0.8 А/дм². В холодном NaOH той же концентрации происходит преимущественно выделение Mn⁶⁺, а в разбавленной холодной щелочи — Mn⁷⁺. На кривых отсутствует участок, соответствующий выделению Mn⁴⁺. Упомянутые исследователи это явление объясняют тем, что гидрат MnO₂ плохо растворим и осаждается на аноде в виде изолирующей пленки.

При сильном разбавлении электролита наблюдалось интересное явление: в растворах KOH 0.02 мол/л и 0.01 мол/л, т. е. почти в нейтральной среде, при повышении плотности тока до 0.6—0.7 А/дм² потенциал начинал очень быстро расти, и напряжение в этот момент возрастало до 95 V. При исследовании анода на нем была обнаружена пленка MnO₂, под которой оказался второй слой белого цвета — очевидно, Mn(OH)₂. Поскольку MnO обладает хорошей проводимостью, высказывается предположение, что именно Mn(OH)₂ оказывает сопротивление прохождению тока.¹

По мнению авторов, это явление показывает, что и при высоких плотностях тока перманганат не является первичным продуктом электролиза, а здесь имеет место процесс ступенчатого окисления. Различные авторы, напр. французский химик Травер,² считают, что окисление двухвалентного марганца в семивалентный происходит постепенно, проходя все степени окисления марганца.

Грубе и Метцгер считают, что образование иона семивалентного марганца происходит через промежуточный продукт — MnO₂. Поскольку последний является (кроме KMnO₄) единственным продуктом окисления марганца, видимым на электроде, то именно его окисление в перманганат по реакции: $MnO_2 + 2H_2O + 3\ominus \rightarrow MnO_4 + 4H^-$ определяет потенциал анода. Нормальный потенциал этой реакции $E = +1.63 V$.³

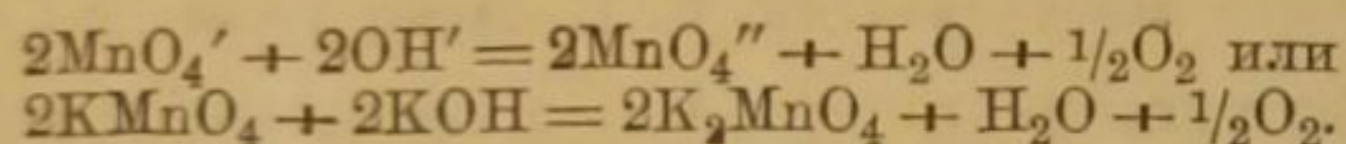
MnO₂ плохо растворима, и концентрация ее постоянна; поэтому потенциал зависит только от концентрации ионов MnO₄⁻ и ионов водорода в растворе и с их увеличением становится более положительным.

Ион MnO_4' в присутствии имеющихся ионов водорода образует свободную марганцевую кислоту, которая, как известно, самопроизвольно разлагается с выделением кислорода. В данном случае она может или разлагаться или диффундировать в щелочной электролит с образованием перманганата калия. С этой точки зрения щелочность электролита должна оказывать благоприятное воздействие на выход перманганата. Но необходимо отметить, что поскольку реакция окисления перекиси марганца в марганцевую кислоту сопровождается выделением водородных ионов, то в около-анодном слое при больших плотностях тока реакция среды будет слабо-щелочная и даже слабо-кислая и в том случае, если электролиз идет в сильно-щелочной среде.

С другой стороны, отмечено, что в слабо щелочной среде в результате электролиза образуется перманганат, а в сильно щелочной манганат.

Определяет ли фактор щелочности электролита окисление четырехвалентного марганца в шести- или семивалентные ионы? По этому поводу авторы указывают, что в тех случаях, когда электролиз шел без перемешивания, около анода видна была фиолетовая окраска перманганата, которая при диффузии в электролит переходила в зеленую окраску манганата.

Надо предполагать, что при высокой плотности тока на аноде образуются всегда семивалентные ионы, которые затем в сильно щелочной среде восстанавливаются до шестивалентных по реакции

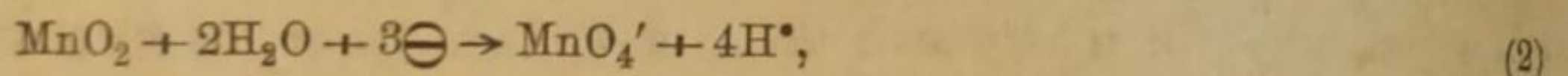


Растворение металла с образованием высоковалентных ионов сопровождается выделением кислорода.

Является ли выделение кислорода самостоятельным первичным процессом на аноде или это вторичный процесс? Авторы считают, что это — вторичный процесс и является следствием разложения марганцевой кислоты по реакции



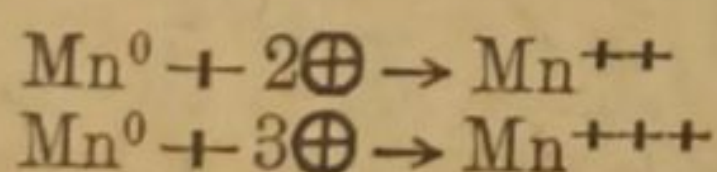
этот распад каталитически ускоряется присутствием на аноде пленки из перекиси марганца. Если скорость распада марганцевой кислоты по реакции (1) больше, чем скорость ее образования по реакции



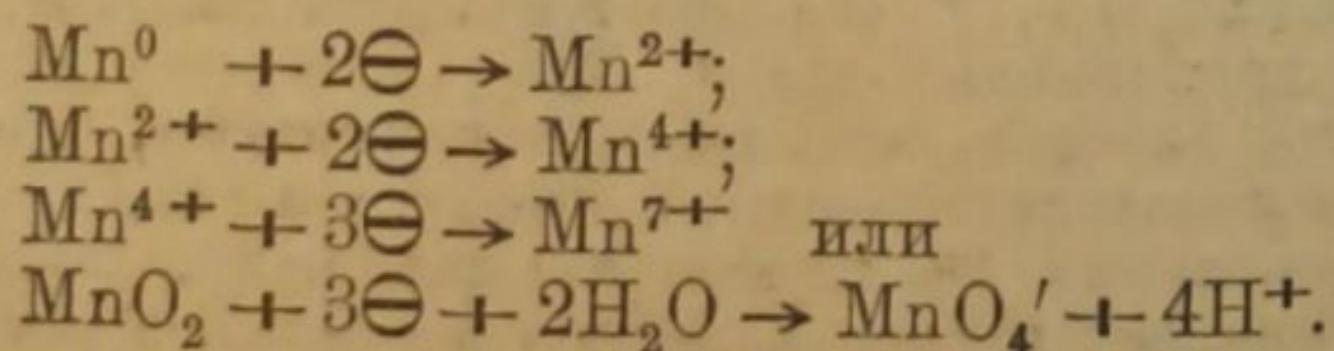
то на аноде идет только выделение кислорода. Если же вторая реакция идет быстрее, как, напр., при больших плотностях тока, то, наряду с выделением кислорода, идет образование перманганата.

Таким образом потенциал анода и степень выделения кислорода в щелочном растворе определяются соотношением первой (1) и второй (2) реакции. В итоге можно сказать, что исследуемый процесс состоит из следующих реакций.

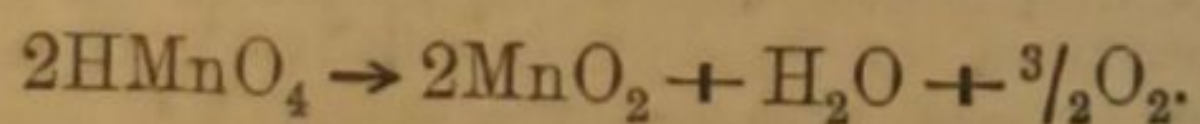
1. При малых плотностях тока образуются двух- и трехвалентные ионы марганца (электрохимические реакции):



2. При больших плотностях тока марганец первоначально окисляется в двухвалентные ионы, а затем эти ионы окисляются в четырехвалентные и, наконец, в семивалентные ионы (электрохимические реакции)

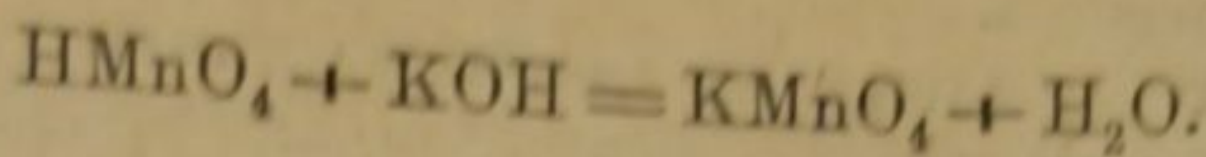


3. Образующаяся свободная марганцевая кислота может в слабо щелочном растворе разлагаться с выделением кислорода по уравнению

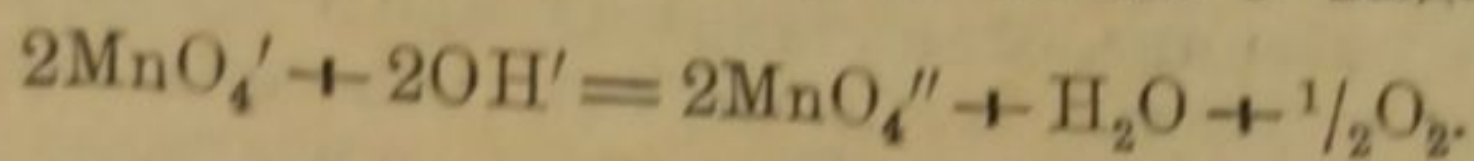


Для предотвращения этой реакции необходимо поддерживать щелочность в около-анодном слое.

4. В щелочном растворе свободная марганцевая кислота образует перманганат калия:



5. В сильно щелочном растворе и при высокой температуре перманганат калия восстанавливается до манганата калия с выделением кислорода.



II. Экспериментальная часть

A. Поляризационные кривые

Для снятия поляризационных кривых служила обычная установка с каломельным полуэлементом и потенциометром. Применяемые аноды имели следующий состав: Mn — 64.44%; Si — 15.36%; Fe — 19.90%. Изменение потенциалов исследовано в условиях, изложенных в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Электролит	Концентрация электролита			t°	Электролит	Концентрация электролита			t°
	мол/л	г/л	%			мол/л	г/л	%	
KOH	0.89	50	4.8	13	K ₂ CO ₃	0.9	125	11.3	13
	0.89	50	4.8	70		0.9	125	11.3	60
	4.96	270	22.4	13		2.9	400	30.0	13
	4.96	270	22.4	70		2.9	400	30.0	60

Измерения производились при изменении плотности тока на 2 А/дм², в интервале от 0 до 30 А/дм².

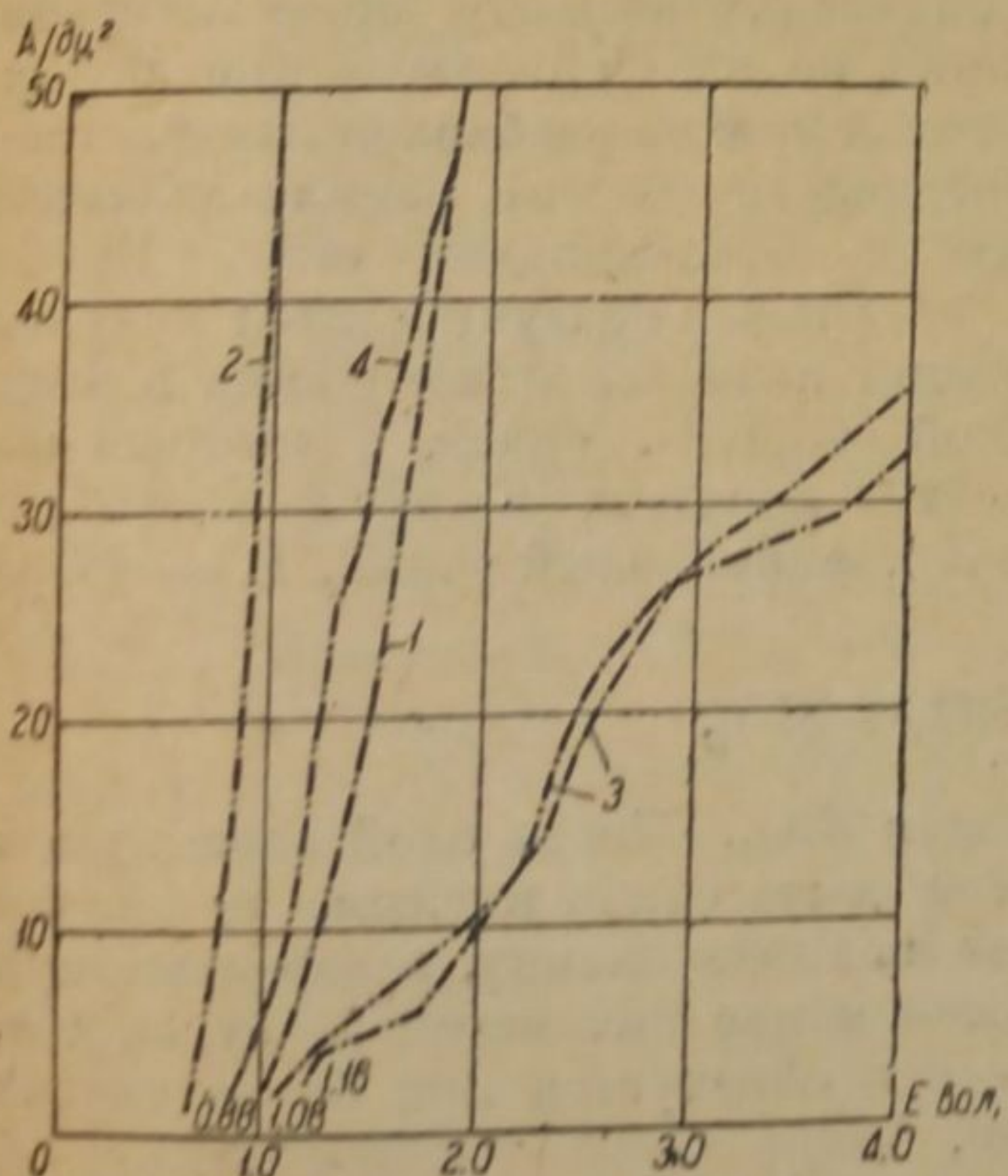


Рис. 1. Кривые зависимости анодного потенциала от анодной плотности тока.

E — анодный потенциал в вольтах, А/дм² — анодная плотность тока.

- 1.—KOH = 4.96 м/л = 270 г/л = 22.4%; t° = 13°.
- 2.—KOH = 4.96 м/л = 270 г/л = 22.4%; t° = 70°.
- 3.—KOH = 0.89 м/л = 50 г/л = 4.8%; t° = 13°.
- 4.—KOH = 0.89 м/л = 50 г/л = 4.8%; t° = 70°.

Диаграммы — рис. 1 и 2 — наглядно показывают влияние всех факторов

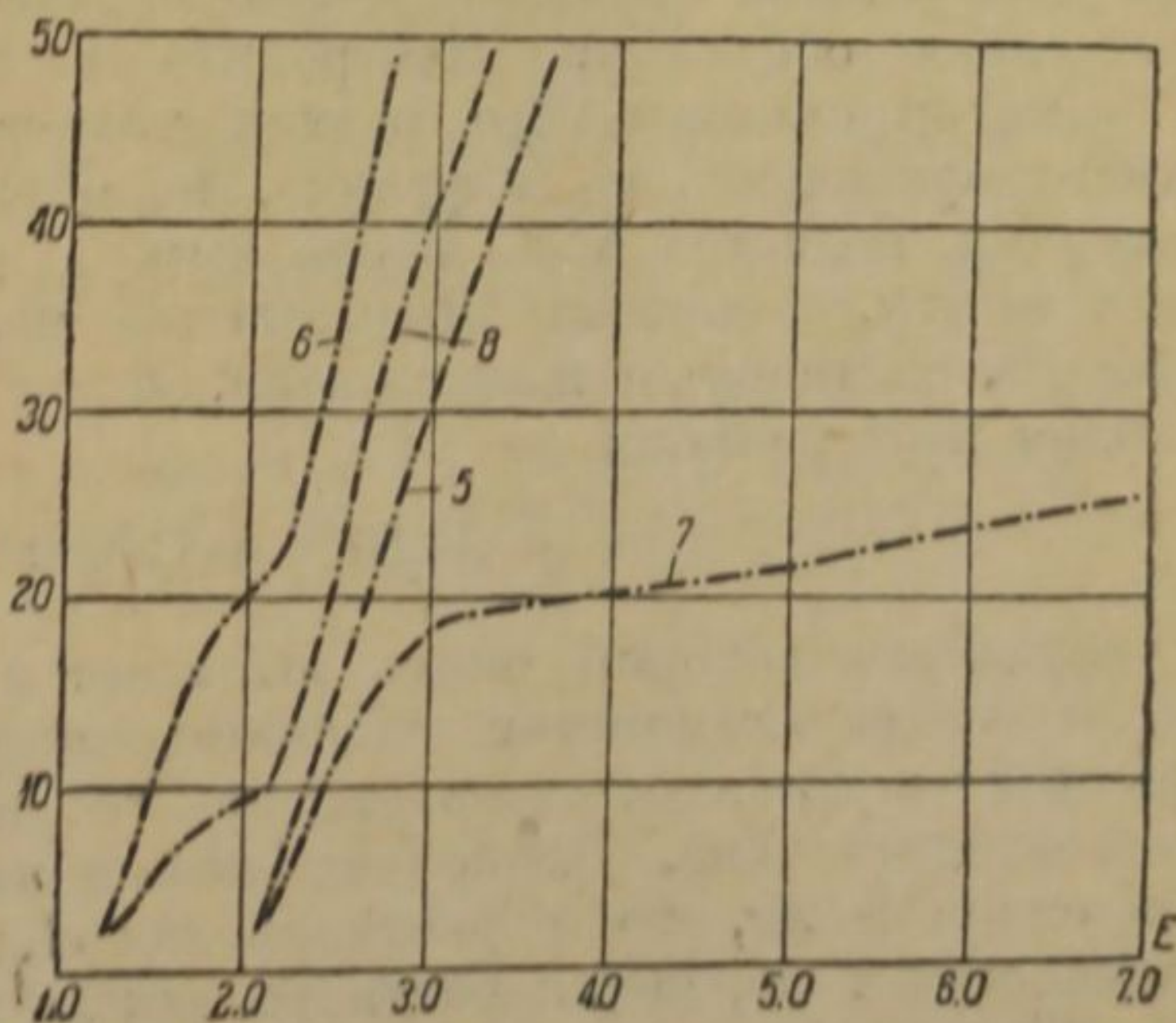


Рис. 2. Кривые зависимости анодного потенциала от анодной плотности тока.

E — анодный потенциал в вольтах, А/дм² — анодная плотность тока.

- 5.—K₂CO₃ = 2.9 м/л = 400 г/л = 30%; t° = 13°.
- 6.—K₂CO₃ = 2.9 м/л = 400 г/л = 30%; t° = 70°.
- 7.—K₂CO₃ = 0.9 м/л = 125 г/л = 11.3%; t° = 13°.
- 8.—K₂CO₃ = 0.9 м/л = 125 г/л = 11.3%; t° = 70°.

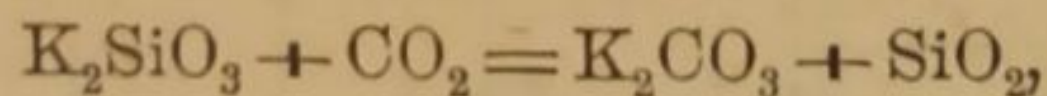
на процесс. Характер кривых и величины анодных потенциалов позволяют сделать следующие выводы.

Образование высоковалентных ионов марганца требует потенциалов величиной 2.2—2.8 V. При меньших потенциалах происходит образование ионов низшей валентности, напр. ионов четырехвалентного марганца. В зависимости от характера электролита и от температуры зона благоприятных для образования перманганата потенциалов начинается при больших или меньших плотностях тока на аноде; в некоторых же случаях эта зона не достигается в интервале исследованных плотностей тока. Так, напр., в растворе едкого кали большой концентрации — 270 г/л, при такой большой плотности тока как 50 А/дм², анодный потенциал имеет значение только 1.05 V при 70° и 1.88 V при 13°. В растворе едкого кали низкой концентрации 50 г/л при высокой температуре кривая проходит в области потенциалов, меньших чем 2 V; кривые для 13° попадают в область этих потенциалов при плотности тока приблизительно 14 А/дм² — 24 А/дм².

С этой точки зрения поташ является более подходящим электролитом. В растворе поташа 125 г/л = 0.9 мол/л при 13° уже при низких плотностях тока (4—5 А/дм²) достигаются благоприятные для образования многовалентного марганца потенциалы. В растворе поташа 125 г/л при 60° наблюдается скачок потенциала (9—11 А/дм²), после которого начинается зона высокого потенциала. Но если по кривой до 13° величина в 2.5 V соответствует плотности тока 11 А/дм², то по кривой для 60° это же значение соответствует уже 21 А/дм².

Кривые для поташа концентрации 400 г/л = 2.9 мол/л отчасти сходны с кривыми для разбавленных растворов поташа. Они начинаются примерно в той же области, и также кривая высокой температуры сдвинута относительно кривой низкой температуры в сторону больших плотностей тока.

В растворах едкого кали и поташа низкой концентрации наблюдается очень большой рост потенциала при повышении плотности тока. Такие потенциалы слишком велики для того, чтобы их можно было объяснить образованием какого-нибудь иона, и могут быть вызваны только образованием пленки на аноде. Какова природа этой пленки? На силикомарганцевом аноде во время электролиза образуется слой двуокиси марганца, но он существует при любых условиях электролиза; эта же пленка появляется только в разбавленных растворах электролита. Поэтому можно сделать предположение, что пленка является следствием обеднения электролита щелочью в около-анодном слое. Грубе и Метцгер считают, что в этих условиях на аноде образуется слой гидрата окиси двухвалентного марганца, но образование низковалентного иона в этих условиях является мало вероятным. С другой стороны, сплав, с которым мы вели опыты, содержал значительное количество кремния, который окислялся в SiO₂ и, растворяясь в едком кали, образовывал кремнекислый калий. В растворе поташа идет реакция



в результате которой опять выпадает в осадок SiO₂. Когда слой электролита около анода становится слабощелочным или даже слабо кислым, то оксиды кремния не успевают раствориться и образуют на аноде пленку, задерживающую прохождение тока. Поскольку поташ является менее щелочным электролитом, чем едкое кали, то в растворе поташа пленка образуется при более низких плотностях тока, чем в растворе едкого кали.

Таким образом измерения поляризационных кривых могут дать некоторые указания для выбора оптимальных условий процесса анодного растворения и окисления марганца.

1. В случае применения в качестве электролита едкого кали следует вести процесс в растворах низкой концентрации и при низкой температуре. Оптимальная плотность тока должна быть выбрана в интервале между 13—15 А/дм² и 22—25 А/дм². При более низких плотностях тока процесс идет

с образованием низковалентных ионов, при более высоких плотностях тока появляется пленка.

2. В случае применения в качестве электролита поташа низкой концентрации целесообразнее вести процесс при высокой температуре, так как здесь не наблюдается скачков потенциала. Однако, чтобы получить одинаковую интенсивность окисления при высокой температуре, надо давать более высокую плотность тока, чем при низкой, соответственно 20—22 А/дм² и 11—13 А/дм².

Б. Электролиз с анодами из силико-марганца с диафрагмой; электролит — едкое кали

Первые опыты электролиза были поставлены с фарфоровой диафрагмой. Французский исследователь Рапин⁴ указывает, что можно получать перманганат в растворах едкого кали высокой концентрации. Поэтому первые опыты были проведены с щелочью с концентрацией в 17.5 и 28% КОН.

Оказалось, что в концентрированных растворах при плотности тока в 8—9 А/дм² и нормальной температуре, процесс окисления практически не идет (табл. 2 [стр. 338], №№ опытов 1, 12, 13, 14).

При резком повышении плотности тока характер процесса сразу изменяется, но в растворах средней концентрации выходы все же очень не велики (опыты №№ 2, 3, 4).

Снижение концентрации электролита до 4.5—4.8% значительно улучшает выход по току, но при высоких плотностях тока 20 А/дм² и 30 А/дм² наблюдается образование на аноде пассивирующей пленки, довольно быстро начинающей мешать электролизу.

Так, напр., во время электролиза № 9 напряжение за 2 часа возросло до 45 V. В остальных опытах пленка проявлялась также очень заметно.

В отличие от пленки на ферро-марганце, эта пленка почти не растворяется в кислотах, и ее приходилось снимать механическим путем — чисткой металлическими щетками; если принять, что пленка состоит из окислов кремния, то вполне понятно, что она не растворяется в кислотах и появляется при электролизе со слабой щелочью при высокой плотности тока.

Понижением плотности тока до 15 А/дм² можно было избежать появления пленки. Поэтому на этой плотности тока мы и остановились. В этом отношении результаты электролизом вполне совпадают с показаниями поляризационных кривых.

В растворе щелочи 1.5—2% при высокой плотности тока 20 А/дм² и 30 А/дм² ни перманганат, ни манганат не появлялся, окраска раствора совершенно не изменялась, и появлялся бурый осадок; при этом напряжение поднималось в течение 1 часа до 48 V.

Как было указано, повышение температуры должно значительно ухудшать выходы. Средний выход по току при плотности тока 15 А/дм² для температуры 27—30° в среднем из трех опытов (№№ 15, 16 и 17) составлял 19.3% для температуры 65° в среднем из двух опытов (№№ 5 и 6) — 15.2%.

В. Электролизы с анодом из силико-марганца без диафрагмы в растворе КОН

Дальнейшие опыты были поставлены без диафрагмы с целью проверки данных английских исследователей Генке и Броун⁵, получивших хорошие выходы перманганата без диафрагмы в растворе слабой щелочи и в присутствии Са(ОН)₂. Гидрат окиси кальция образует на катоде известковый слой, препятствующий катодному восстановлению перманганата.

Нами была выбрана очень маленькая концентрация гидрата окиси кальция, так как мы предполагали, что при ее увеличении общая щелочность раствора возрастет, и этот фактор будет отрицательно влиять на электролиз.

ТАБЛИЦА 2

№№ опы- тов	Концентрация едкого кали			Анодная плотность тока в А/дм ²	Средняя температура в град.	Напряже- ние на ванне в вольтах	Концентра- ция про- дукта общая в г/л	Выход по току		Скорость образования обшая в г/А/ч	Выход продукта	
	мол/л	г/л	%					общий %	на перман- ганат в %		общий %	на перман- ганат в %
1	3.6	500	17.5	7.5	40	3	16	2-3	—	—	—	—
2	2.5	140	13	20	50	4.3-4.7	7	8.8	0.074	82	—	—
3	2.5	140	13	30	40	4.3-6.8	16	7.5	0.063	40	90.6	—
4	2.5	140	13	30	65	7.5-8	43	5.5	0.045	21	34.8	—
5	0.82	46	4.5	15	65	5.5-7	42	15.3	0.130	27	21.0	—
6	0.89	50	4.8	15	65	8.5-10	13	15.0	0.128	21	28.7	—
7	0.82	46	4.5	20	65	10.9-12	16	19.0	0.161	21	20.5	—
8	0.82	46	4.5	25	65	11-13	5	8.4	0.070	17	20.8	—
9	0.82	46	4.5	30	40	17-45	3	15.6	0.180	17	17.0	—
10	0.82	46	4.5	30	40	7-10	2	5.4	—	—	—	—
11	0.82	46	4.5	30	40	7-10	—	5.4	—	—	—	—
12	6.2	350	28	5-8	27	4-5	—	1-3	—	—	—	—
13	3.6	200	17.5	2	27	0.8-1	—	—	—	—	—	—
14	3.6	200	17.5	8	27	3-3.6	—	—	—	—	—	—
15	0.89	50	4.8	15	30	8.5-10	44	2-3	0.143	19	24.3	—
16	0.89	50	4.8	15	30	8.5-10	15	17	0.180	18	18	—
17	0.89	50	4.8	15	30	8.5-10	45	19.6	0.165	30	30	—

Состав электролита был взят следующий: КОН = 0.89 м/л = 50 г/л = 4.8% Са(ОН)₂ = 0.5 г/л. Плотность тока взята, как обычно, 15 А/дм², температура 20°. Выяснилось, что при таких условиях образуется манганат, а перманганата — только следы. Выход по току манганата — 19%.

Г. Электролиз с анодом из силико-марганца с диафрагмой в растворе K₂CO₃

Результаты этих опытов подтверждают данные поляризационных кривых в том, что увеличение концентрации раствора ухудшает анодный процесс окисления. Одновременно они опровергают данные Грубе и Метцгера,¹ которые нашли, что оптимум выходов по току лежит при средних концентрациях поташа, а именно в растворе 3 мол/л.

Из табл. 3 видно, что в растворах поташа 2 мол/л и 3 мол/л перманганат получается с плохими выходами по току и продукта, и поэтому растворы такой концентрации не могут быть применены для получения перманганата в производственных условиях.

Интересно отметить, что поляризационная кривая для поташа (3 мол/л при 13°) по величине потенциала вполне аналогична кривой для поташа 1 мол/л; казалось бы, результаты электролизов с поташом 3 мол/л должны быть не хуже, чем с поташом 1 мол/л. Надо предполагать, что значительное ухудшение выходов по току не находится в зависимости от электрохимических факторов, а является следствием химической реакции разложения перманганата в сильно-щелочной среде. Однако выход манганата также мал.

ТАБЛИЦА 3

№№ опытов	Концентрация анолита K_2CO_3		Анодная плотность тока в A/dm^2	Температура в град.	Напряжение на ванне в вольтах	Концентрация продукта в г/л	Выход по току в %	Скорость образования в г/А/ч	Выход продукта в %	Конечная концентрация анолита K_2CO_3	
	мол/л	г/л								мол/л	г/л
18	2.1	290	30	65	10						
19	2.1	290	30	65	12—13	14.5	10.4	0.09	23	Не определялась	
20	2.1	290	20	65	7.5—9	7.5	7.0	0.06	57	1.17	162
21	2.1	290	15	65	6.6—7.5	11	8.2	0.07	12.5	Не определялась	
22	1.5	206	15	65	6.6—7.5	15	12.0	0.10	10	1.5	206
23	1.7	235	15	30	7.3—7.8	27	6.25	0.04	6.9	Не определялась	
24	3.1	415	15	30	7.8—8.2	30	15.0	0.13	19.5	1.38	190
25	2.85	394	15	30	8.1—8.2	9	7.0	0.06	11.2	2.85	394
						15	9.5	0.08	11.5	1.8	250

Почти во всех электролизах, кроме перманганата, образовывалось еще некоторое количество манганата, так что общий выход по току (перманганат + манганат) в среднем на 2% больше указанных в табл. 3 значений выходов по току. Все опыты были поставлены с фарфоровыми диафрагмами.

С целью осуществления электролиза при нормальной температуре приходилось охлаждать анолит льдом и снегом; даже при таком охлаждении невозможно было держать температуру ниже 25°.

Все опыты ставились более или менее в одинаковых условиях: при одной и той же температуре (25—35°), анодной плотности тока (15 А/дм²) и в растворе поташа примерно одной концентрации, а именно 0.95 мол/л = 125 г/л.

Опыты отличались друг от друга различной концентрацией поташа и перманганата в конце электролиза и различными диафрагмами. Результаты опытов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№№ опытов	Концентрация анолита K_2CO_3		Напряжение на ванне в вольтах	Концентрация продукта в г/л	Выход по току в %	Скорость образования в г/А/ч	Выход продукта в %	Конечная концентрация анолита K_2CO_3	
	мол/л	г/л						мол/л	г/л
26	1.16	160	7.5—9	258	16	0.135	19	0.15	20.8
27	0.58	81	8—9.5	56.5	12.5	0.105	16.6	0.17	24
28	0.9	125	7.8—8.4	15	24.7	0.208	35.9	Не определена	
29	0.9	125	8.5—9.5	38.5	26.4	0.222	37.6	0.49	68
30	0.9	125	8—8.5	53	26	0.22	30	0.095	13
31	0.9	125	8—9	18	15.5	0.13	22	0.13	18
32	0.9	125	8—9	12	27	0.228	23.6	Не определена	
33	0.9	125	8.5—9	7	25.6	0.216	26.6	0.75	104

В опытах №№ 25—30 применялась импортная фарфоровая диафрагма, в опыте № 31 — диафрагма из асбестового картона и в опыте № 32—33 — из асбестового полотна. Опыты №№ 30, 32, 33 являлись заключительными и ставились с большими объемами электролита, чем остальные опыты, а именно с количеством 1000—1100 мол/л.

Из табл. 4 видно, что концентрация перманганата в электролите в некоторых опытах достигала значительной величины (опыты №№ 26, 27, 29 и 30). Выходы по току в опытах №№ 29 и 30, несмотря на достигнутую высокую

концентрацию перманганата, были не ниже, чем в случаях получения растворов перманганата с иной концентрацией (напр. в опытах №№ 32 и 33). Мы полагаем, что концентрация перманганата в анолите заметным образом не влияет на выход по току как в сторону его уменьшения, так и увеличения.

Чрезмерное уменьшение концентрации поташа в электролите к концу электролиза несколько ухудшает выходы. Видимо, при слабой концентрации анолита реакция среды около анода становится кислой, вследствие чего в очень сильной степени протекает процесс разложения образующейся свободной марганцевой кислоты на перекись марганца и кислород. Это подтверждают опыты №№ 29 и 33, в которых конечные концентрации анолита (на поташ) достаточно велики (однако в опыте № 20 мы имеем обратную картину).

Результаты опытов не зависят от материала диафрагмы. Диафрагму из асбестовой ткани можно считать вполне приемлемой для процесса получения перманганата.

Вся серия опытов электролиза с применением в качестве анода силико-марганца, а электролита — поташа, позволяет сделать следующий вывод: из раствора поташа с концентрацией 1 моль K_2CO_3 на гл, при плотности тока 15 А/дм^2 , при нормальной температуре, возможно получить перманганат со средним выходом по току в 26% и выходом продукта в среднем 30% .

Следующая серия опытов была проведена при повышенной температуре электролита (в среднем 65°). При плотности тока от 20 до 30 А/дм^2 наблюдалось пассивирование анода (образование пленки); при снижении плотности тока до 15 А/дм^2 пассивирования анода не наблюдалось. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

№№ опы- тов	Концентрация анолита K_2CO_3		Анодная плот- ность тока в А/дм^2	Напря- жение на ванне в воль- тах	Концен- трация продукта в г/л	Выход по току в %	Скорость образо- вания в г/А/ч	Выход продукта в %	Конеч- ная кон- центра- ция ано- лита K_2CO_3 в г/л
	мол/л	г/л							
34	1	140	30	15	18	14	0.12	20.0	*
35	1	140	20	7.6—10	16	15	0.13	24.8	*
36	1	140	20	10—13	4	12.4	0.11	7.6	98
37	0.7	96	15	5.9—8	38.5	14	0.12	18.2	20
38	1	140	15	5.7—6.5	14.5	20.4	0.17	24.0	96
39	0.51	71	15	6—7.5	103	17.8	0.15	20.6	21.5
40	0.9	125	15	8—9	42.5	26	0.22	29.6	59
41	0.9	125	15	6.5—7	5	21.5	0.18	28.1	120

В опытах №№ 34, 36—40 применялась импортная фарфоровая диафрагма, в опыте № 35 — диатомитовая и в опыте № 41 — из асбестового полотна.

В опытах, проведенных при повышенной температуре, конечная концентрация анолита на поташ также связана с низкими выходами. Средний выход по току для опытов №№ 38, 40 и 41 составляет 22.7% , а выход продукта — 27.2% , т. е. разница в выходах при низкой и при повышенной температурах незначительна. Хотя несколько лучшие выходы нами получены при низкой температуре, однако, мы считаем выгоднее вести электролиз при повышенной температуре, так как в этом случае, при плотности тока в 15 А/дм^2 , мы имеем понижение вольтажа ванны, что связано с уменьшением расхода энергии на электролиз.

* Конечная концентрация анолита не определялась.

Д. Электролиз с анодом из силико-марганца без диафрагмы в растворе K_2CO_3

В этой серии опытов (табл. 6) были получены выходы ниже, чем при работе с диафрагмой. Начальная концентрация электролита во всех опытах составляла 0,9 моля K_2CO_3 в 1 л (= 125 г/л), температура 25—30°. В этих опытах (№ 44) нами было замечено, что значительное повышение катодной плотности тока повышает выход по току.

ТАБЛИЦА 6

№№ опытов	Анодная плотность тока в А/дм ²	Напряжение в вольтах	Выход по току в %		Скорость образования в г/А/ч	Выход продукта	
			на перманганат	на сумму манганат + перманганат		на перманганат	на манганат + перманганат
42	15	7—8	16,5	17,6	0,14	—	29,5
43	18	14—15	15,6	20,3	0,173	18,5	23,8
44	15	8—10	18,6	22,0	0,185	15,4	21,6

Е. Электролиз с наложением переменного тока

Электролиз с наложением переменного тока был предпринят нами с целью выяснения его влияния на выход по току, на выход продукта и на образование пленки.

Мы предполагали следующее.

1. Переменный ток должен разрыхлять пленку, которая при высоких плотностях тока и в разбавленных растворах препятствует прохождению тока.

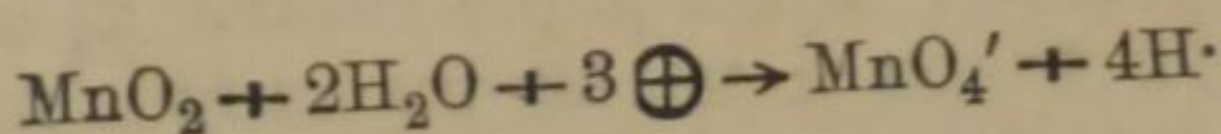
2. Переменный ток может улучшить выход продукта, исходя из следующих соображений: образующиеся большие количества перекиси марганца являются продуктом окисления кислородом, который задерживается в порах анода; переменный ток будет понижать перенапряжение и способствовать быстрейшему выделению кислорода.

Грубе и Метцгер⁶ в своей работе сообщают о положительном влиянии переменного тока при анодном получении перманганата. Они отмечают, что существует ряд процессов анодного растворения и окисления, при которых наложение переменного тока очень значительно улучшает выход по току: напр. получение феррата на железном аноде и плумбата — на свинцовом аноде.

Что же касается данного процесса, то влияние переменного тока хотя и благоприятно, но чрезвычайно слабо выражено. Так, напр., электролиз в растворе поташа 3 мол/л, при плотности постоянного тока 10 А/дм² идет с выходом по току 27,8%. При наложении переменного тока выход постепенно увеличивается, и при плотности 4 А/дм² выход по току равен 32%. При дальнейшем повышении плотности переменного тока выход по току падает и при 7 А/дм² переменный ток равен только 20,1%. Таким образом влияние переменного тока на выход по току дает кривую с максимумом.

Вышеупомянутые авторы разделяют влияние наложения переменного тока на две группы: к первой группе относятся процессы, при которых на аноде образуется токоизолирующая пленка. Переменный ток разрыхляет плотную пленку, так что она легко отпадает. Ко второй группе относится деполяризующее действие переменного тока. Так, напр., если при процессе выделения кислорода из серной кислоты на платиновом аноде налагать переменный ток, то можно значительно уменьшить поляризацию.

В более ранней работе¹ те же авторы указывали, что, по их мнению, образование перманганата происходит не прямо из металлического марганца, а через четырехвалентный марганец по реакции:



Образующаяся вследствие наличия свободных водородных ионов марганцевая кислота легко распадается при недостатке щелочи обратно на перекись марганца и кислород

Здесь влияние переменного тока сводится к тому, что он способствует сохранению около анода более богатого щелочью слоя электролита, чем при электролизе только с постоянным током. Очевидно, что этот процесс наиболее ярко выражен при средних плотностях переменного тока, а при более высоких плотностях тока появляется уже его деполаризующее действие. Оно выражается в том, что окисление идет не до перманганата, но до манганата, за счет чего и понижается выход по току.

В этом выводе авторы противоречат себе, так как в предыдущей работе они высказывали мнение, что образование манганата есть процесс вторичный — процесс восстановления перманганата в среде концентрированной щелочи.

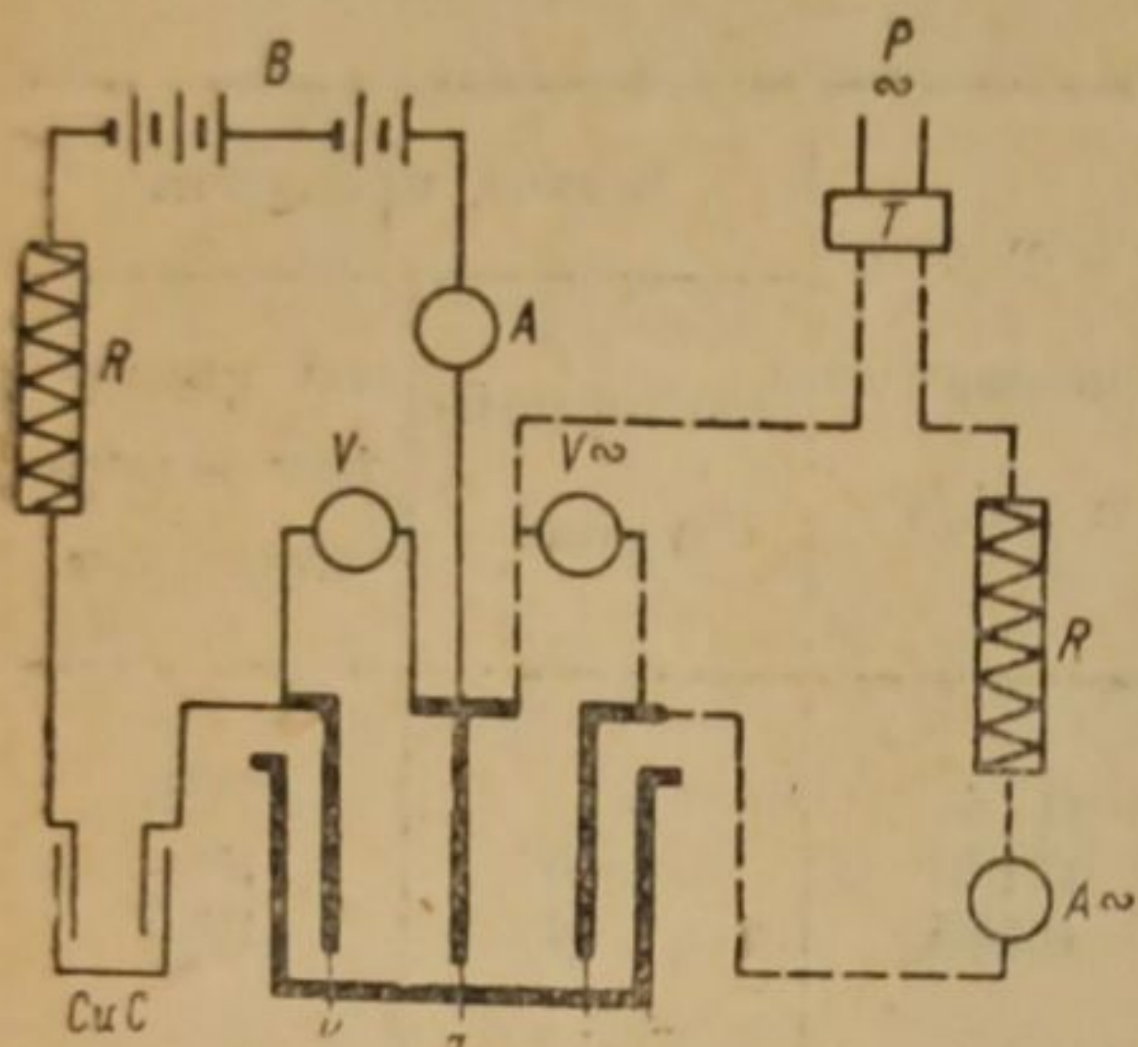


Рис. 3. Схема электролиза с наложением переменного токов.

B — источник постоянного тока, P — источник переменного тока, R — реостат, CuC — медный кулометр, T — трансформатор переменного тока, K — катод, A — анод, E — электролизер, A — амперметр постоянного тока, A~ — амперметр переменного тока, V — вольтметр постоянного тока, V~ — вольтметр переменного тока, —, постоянный ток, --- переменный ток.

В нашей работе все электролизы с наложением переменного тока были поставлены с одинаковым электролитом — поташом концентрации 125 г/л = 0.9 мол/л и при одинаковой температуре (25—35°) без диафрагмы (рис. 3). При всех этих постоянных факторах исследовалось действие переменного тока при различных плотностях постоянного и переменного токов. Все опыты сведены в табл. 7.

Для сравнения приводим результаты электролиза без диафрагмы:

$K_2CO_3 = 0.9$ мол/л = 125 г/л; $t^\circ = 25-35^\circ$.
Плотность тока = 15 А/дм². Выход по току = 16.5%. Выход продукта = 29.5%.

Грубе и Метцгер приводят две серии опытов. Первая серия при плотности постоянного тока 4 А/дм². Здесь наилучшие результаты получились при плотности переменного тока 5 А/дм², т. е. при соотношении плотностей постоянного и переменного тока

$$\frac{i_{\text{пост.}}}{i_{\text{перем.}}} = 0.9.$$

ТАБЛИЦА 7

№№ опытов	Анодная плотность постоянного тока $i_{\text{пост.}}$ А/дм ²	Анодная плотность переменного тока $i_{\text{перем.}}$ А/дм ²	Соотношение плотностей тока $\frac{i_{\text{пост.}}}{i_{\text{перем.}}}$	Напряжение V постоянного тока	Напряжение V переменного тока	Выход по току в %		Выход продукта в %
						на постоянный ток	на постоянный и переменный ток	
45	9	8	1.1	5.5—6.5	7.0—8.5	9.85	5.22	14.3
46	15	16.5	0.9	6.5—8	7.5—8.5	8.25	3.96	11.4
47	15	3.5	4.3	7—9	2.5	6.25	3.00	8.6
48	30	7.5	4	9—10	5	17.7	14.8	28.6
49	25	Пленки не было	не было	8—10	2.5	9.1	7.3	16.8
		5	5			6.9	5.6	12.8
		Пленки не было				20	16.1	18

Примечание. В графе — „выход по току“ имеются две цифры: верхняя указывает общий выход по току на манганат + перманганат; нижняя — относится к выходу по току только на перманганат.

Наши опыты №№ 45 и 46 проведены почти при одинаковых плотностях постоянного и переменного токов с целью выяснить, имеет ли значение соотношение плотностей постоянного и переменного токов. Результаты получились очень плохие — выход по току и выход продукта очень низкий.

В опыте № 47 плотность переменного тока значительно ниже (только 3,5 А/дм²). Выход продукта такой же, как и без наложения переменного тока. Выход по сумме постоянного и переменного токов меньше, чем без наложения переменного тока.

Опыты №№ 48 и 49 ставились с целью выяснения влияния переменного тока на разрыхляемость анодной пленки. Мы убавляли, что при высоких плотностях тока в растворе поташа = 1 мол/л, уже в самом начале электролиза образовывалась пленка, прекращающая электролиз. При наложении переменного тока можно было вести электролиз при высокой плотности тока в течение нескольких часов без заметного повышения напряжения. Таким образом наложение переменного тока препятствует образованию анодной пленки. Выход по току немного меньше, чем без наложения переменного тока.

Ж. Методы выделения кристаллического перманганата из растворов

Главным недостатком электрохимического способа получения перманганата из сплавов является большое количество образующегося во время электролиза шлама.

Действительно, если содержание марганца в сплаве равно 64,65%, как в нашем случае, и выход продукта 30,7%, то общий коэффициент использования анода:

$$0.6465 \times 0.307 = 0.1984, \text{ или } 19.84\%$$

Это значит, что 80% по весу анода переходит в шлам. Из каждого грамма растворяющегося сплава 0,8016 г образует шлам, а 0,1984 г — перманганат:

$$55 \text{ г Mn} - 158 \text{ г KMnO}_4$$

$$0.1984 - x$$

$$x = \frac{158}{55} \cdot 0.1984 = 0.57 \text{ г.}$$

На каждые 0,57 г перманганата образуется 0,8016 г шлама, или на 1 г KMnO₄ — 1,406 г шлама.

Таким образом отделение шлама от основного продукта электролиза становится серьезной задачей, так как выпадающие при насыщении раствора кристаллы перманганата смешиваются со шламом. Шлам состоит из пиролюзита, окислов кремния и железа.

Была сделана попытка отделить шлам от перманганата во время электролиза. Для этого анод был помещен в мешочек из щелочестойкой, так называемой диализаторной, ткани. Мы полагали, что пиролюзит и весь шлам будут оседать на дне мешочка, а перманганат будет проходить через мешочек. Однако опыты не дали хороших результатов. Перманганат, проходя через ткань, сильно восстанавливался, и раствор вне мешочка был совершенно бесцветен, с небольшим бурым осадком, но вокруг анода в мешочке был перманганат.

Метод вымораживания перманганата из электролита не дал хороших результатов, так как вместе с выделением кристаллов перманганата замерзала и часть раствора. Упарка растворов перманганата под вакуумом (после декантации его от шлама), как показали наши опыты, связана с некоторой, хотя и небольшой, потерей перманганата, вследствие его разложения. С целью получения насыщенных растворов перманганата электролиз следует вести при относительно высоких температурах. В этом случае выделение перманганата из раствора не будет затруднительным. В нашу задачу не входило подробное изучение условий выделения перманганата из растворов, почему мы и ограничиваемся общими соображениями по этому вопросу.

Выводы

1. При получении методом электролиза перманганата, с применением анодов из силико-марганца, раствор поташа является лучшим электролитом, чем раствор едкого кали, что не совпадает с указаниями некоторых иностранных исследователей (Рапин и др.).
2. Образование пассивирующей пленки на аноде из силико-марганца не наблюдается. В этом смысле анод из силико-марганца значительно лучше, чем анод из ферро-марганца, поверхность которого при электролизе быстро пассивируется. Силико-марганец пассивируется только в растворах слабой концентрации при высоких плотностях тока, что объясняется образованием пленки SiO_2 .
3. Снижение концентрации электролита как поташа, так и едкого кали, значительно повышает выходы. Из применяемых концентраций наилучшими оказались: 50 г/л NaOH или 125 г/л K_2CO_3 .
4. Повышение плотности тока увеличивает интенсивность окислительного процесса. Вследствие появления пленки, затрудняющей электролиз, оптимальной плотностью тока надо считать 15 А/дм^2 , при которой пленка не образуется.
5. Повышение температуры при электролизе с едким кали ухудшает процесс электролиза.
6. Повышение температуры при электролизе с поташом, судя по поляризационным кривым, не отражается на процессе; в действительности, выход по току несколько уменьшается.
7. Результаты опытов опровергают данные Рапина о том, что повышение температуры при электролизе с едким кали является положительным фактором, а при электролизе с поташом — отрицательным фактором, и, наконец, что в растворе едкого кали 30°Вé при нагревании получаются хорошие выходы.
8. В растворе едкого кали самые лучшие результаты получаются при концентрации 4.5% , при плотности тока 15 А/дм^2 ; при температуре $60-70^\circ$ выход по току 15% ; при температуре $25-30^\circ$ выход по току 19.3% .
9. При электролизе без диафрагмы в растворе едкого кали образуется только манганат с выходом по току 19% .
10. В растворе поташа оптимальной концентрацией является 125 г/л , оптимальной плотностью тока 15 А/дм^2 . В этих условиях при температуре $25-30^\circ$ выход по току 25.9% , выход продукта 30.7% ; при температуре $60-65^\circ$ выход по току 28.7% , выход продукта 27.2% .
11. При электролизе без диафрагмы образуется перманганат с примесями манганата; в растворе 125 г/л при плотности тока $15-18 \text{ А/дм}^2$ и $25-30^\circ$ выход по току на перманганат $15-16.5\%$. При большой катодной плотности тока выход увеличивается до 18% , но одновременно возрастает вольтаж.
12. Наложение переменного тока препятствует образованию анодной пленки, благодаря чему электролиз можно вести при высоких плотностях тока. Наилучшие выходы по току получились при следующих соотношениях плотностей тока: постоянный ток 15 А/дм^2 , переменный ток 3.5 А/дм^2 , выход по току 14.8% ; постоянный ток 25 А/дм^2 , переменный ток 5 А/дм^2 , выход по току 16% .

ЛИТЕРАТУРА

1. Grube und K. Metzger. Z. Elektroch., 29, 17, (1923). — 2. A. Travers. C. r. 182, 1132 (1926); 182 (1926); 165, 137 (1917). — 3. Abhandl. deut. Bunsen-Ges., Heft 8, 57 (1915). — 4. G. Rapin. C. r., 187, 112 (1928); Bul. Soc. Chim. France, 4. Ser., 43, 1181 (1928); франц. пат. 675477 (1929); Chem. et Ind., 33, 803 (1935). — 5. Henke a. Brown. Journ. physic. Chem., 24, 608 (1920). — 6. G. Grube und K. Metzger. Z. Elektroch., 29, 100 (1923).

Поступило в Редакцию
20 ноября 1938 г.

L'OBTENTION ELECTROCHIMIQUE DU PERMANGANATE DE POTASSIUM DIRECTEMENT DE LA PYROLUSITE ET DES ALLIAGES DE MANGANÈSE

P. M. Lukjanov et N. G. Bachčisaraijcjan

1. Lors de l'obtention du permanganate par la méthode d'électrolyse avec emploi des anodes de silicomanganèse, une solution de potasse est un meilleur électrolyte qu'une solution de potassium caustique, ce qui ne correspond pas aux indications de certains expérimentateurs étrangers.

2. Dans une solution de potassium caustique les meilleurs résultats sont obtenus à une concentration de 4.5% et à la densité du courant de 15 A/dm²; à la température de 60—70° le rendement d'après le courant fait 15%; à la température de 25—30° il fait 19.3%.

3. Lors de l'électrolyse dans une solution de potassium caustique ce ne sont que des manganates qui se forment avec un rendement d'après le courant de 19%.

4. Dans une solution de potasse la concentration optima est 125 gl, la densité du courant optima 15 A/dm². Dans ces conditions et à la température de 25—30° le rendement d'après le courant fait 25.9%, le rendement du produit 30.7%; à la température de 60—65° le rendement d'après le courant fait 22.1%, le rendement du produit 27.2%.

5. Lors de l'électrolyse sans diaphragme les permanganates se forment mêlés de manganates; dans une solution de 125 gl à densité du courant de 15—18 A/dm² et à 25—30° le rendement d'après le courant pour les permanganates fait 15—16.5%. Si la densité cathodique du courant est plus grande, le rendement augmente jusqu'à 18%, mais en même temps le voltage croît.

6. La superposition du courant alternatif empêche la formation d'une couche anodique, grâce à quoi l'électrolyse peut être effectuée avec de hautes densités du courant. Les meilleurs rendements d'après le courant ont été obtenus avec les rapports suivants des densités du courant: le courant continu — 15 A/dm², le courant alternatif — 3.5 A/dm²; le rendement d'après le courant — 14.8%; le courant continu — 25 A/dm², le courant alternatif — 5 A/dm², le rendement d'après le courant — 16%.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ СЕРНОКИСЛОТНЫХ
УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОСУЛЬФИТА НАТРИЯ

Л. К. Азран-Симонова

Лаборатория неорганических производств Ленинградского краснознаменного
химико-технологического института

Исходными продуктами для получения пиросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ являются сода и сернистый газ.

При достаточном пересыщении насыщенного раствора соды сернистым газом в осадок выпадает пиросульфит натрия. На этом основан мокрый способ получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Получение пиросульфита натрия „сухим способом“ основано согласно патенту Сагеу и Hurter'a¹ на взаимодействии сернистого газа и моногидрата соды или же, как показано в работе Ефремова и Якимец², на взаимодействии сернистого газа и бикарбоната натрия. Способы получения пиросульфита натрия, так же как его физико-химические свойства, достаточно изучены и хорошо освещены в литературе.²⁻⁷

Но до сих пор в литературе отечественной и иностранной имелись данные относительно получения пиросульфита натрия „сухим способом“ при использовании 100% или нормального газа. Кроме того, большинство исследователей проводили лабораторные работы, задаваясь очень небольшими количествами исходного продукта от 1 до 5 г, и разрабатывались методы прерывного действия реагентов.

Целью настоящей работы является изучение возможности применения для указанного процесса отбросных газов сернокислотного производства, содержащих в среднем около 0.5% SO_2 .

Утилизация отбросных газов чрезвычайно интересна как с точки зрения экономики, связанной с сохранением столь ценного для химической промышленности продукта как сернистый газ, а также с точки зрения очистки выбрасываемых на воздух газов от вредных отравляющих организм примесей.

Помимо этого настоящая работа ставит своей целью изучение процесса получения пиросульфита натрия, используя специально сконструированный для этой цели аппарат непрерывного действия. В нижеследующем изложении будут представлены результаты проведенных опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используя опыт предыдущих исследований в качестве исходного материала, применялась кальцинированная сода с добавленной к ней водой в количестве 16% (моногидрат содержит 14.52% воды).

Необходимо было убедиться в возможности получения полноценного пиросульфита натрия, используя в качестве исходных продуктов моногидрат соды и газ, содержащий 0.5% SO_2 .

В качестве стандарта для образцов пиросульфита принимались анализы образцов, обращавшихся на рынке в Англии и признанных в 1928 г. Всесоюзным Текстильным синдикатом годными к употреблению (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Составные части	№ о б р а з ц а				
	1	2	3	4	5
Процент SO_2 из пиросульфита (активный SO_2)	63.62	62.54	60.42	61.24	58.05
Солевой состав					
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	94.45	92.85	89.69	90.92	78.76
Na_2SO_3	3.6	4.75	5.87	5.83	9.41
Na_2SO_4	1.91	2.41	4.12	3.91	9.81

Анализ полученного продукта производился по методу, заимствованному у Lunge-Berl⁸ и одобренному другими исследователями.²

Первоначальные опыты проводились в вибрирующей пробирке, в которую помещалась навеска соды (5 г).

Обрабатывая эту навеску увлажненной газовой смесью, содержащей 0.5% SO_2 , удалось получить продукт, содержащий 86.9% пиросульфита натрия, 3.29% сульфита натрия и 11.08% сульфата натрия.

При обработке навески соды сухой газовой смесью пиросульфита натрия получить не удалось.

Эта неудача объясняется тем, что сухой газ подсушивает соду, которая и без того лишается частично влаги вследствие экзотермичности реакции присоединения SO_2 , и, очевидно, реакция между сухой содой и SO_2 не имеет места.

Если в начале и середине процесса наличие влаги благоприятствует реакции, так как реагирует не только газообразный, но и частично растворенный SO_2 , то к концу процесса избытка влаги нужно избегать, вследствие того, что влага в конечном продукте способствует быстрому разложению соли и снижает процент активного SO_2 . Поэтому наиболее подходящим к данному случаю условием является работа с влажным газом и последующей подсушкой готового продукта.

Увлажнять соду большим количеством воды с тем, чтобы пропускать сухой газ с самого начала, неудобно вследствие того, что сода с большим количеством воды легко комкуется и плохо подвергается перемешиванию, что не позволяет газу проникать во все слои соды.

Так как наличие воды в реагенте облегчает ход реакции и повышает степень использования газа, но влага в конечном продукте способствует более

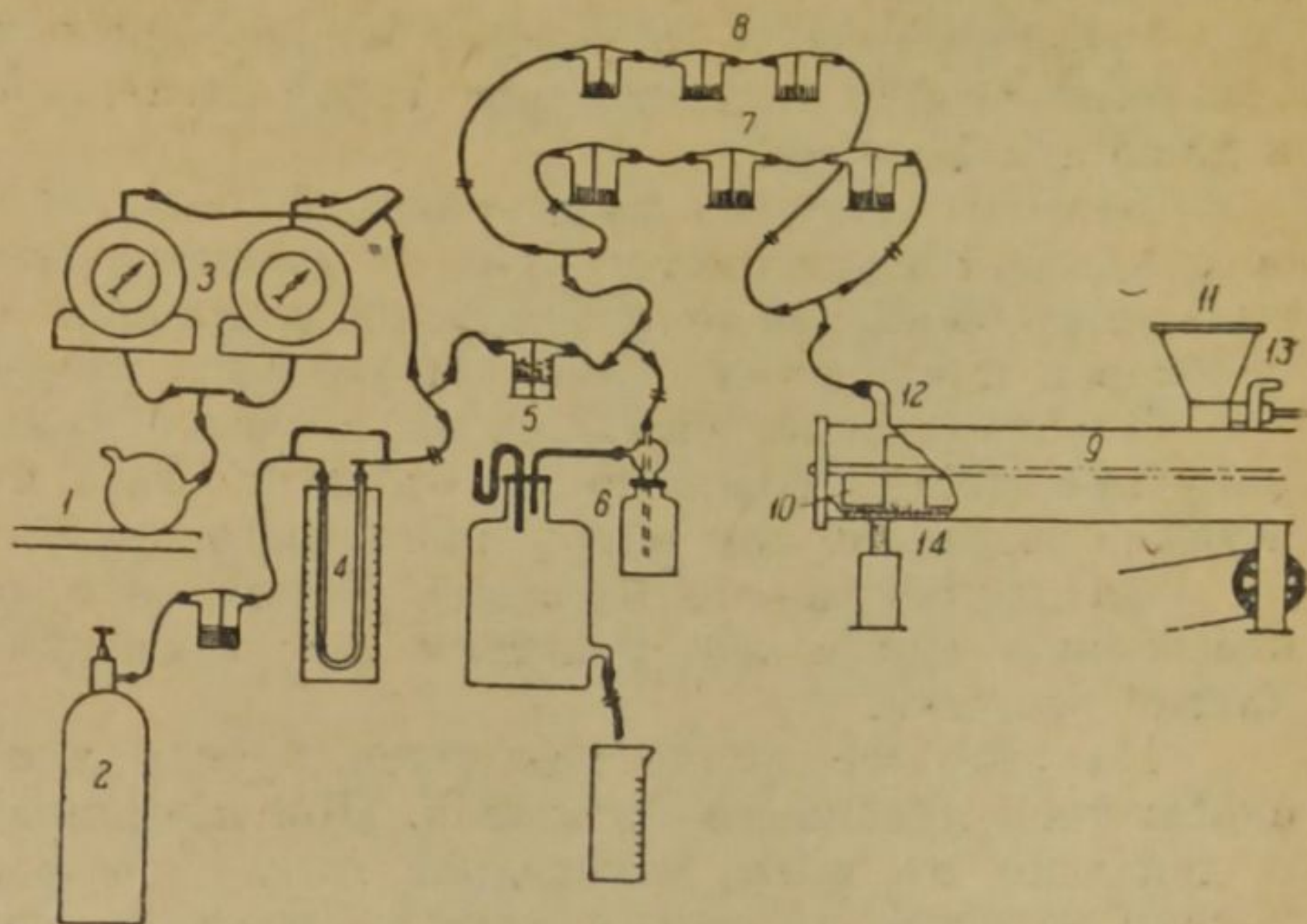


Рис. 1. Схема установки для получения пиросульфата натрия

1 — воздуховка, 2 — баллон с SO_2 , 3 — газовые часы, 4 — реометр, 5 — смеситель, 6 — прибор для определения SO_2 , 7 — склянки Тищенко с водой, 8 — склянки Тищенко с H_2SO_4 , 9 — аппарат непрерывного действия для получения пиросульфата, 10 — скребки для перемешивания реагента, 11 — бункер для загрузки соды, 12 — вывод SO_2 , 13 — вывод CO_2 , 14 — вывод пиросульфата.

быстрому его разложению, интересно было испытать отношение пиросульфита к нагреванию, не применяя при этом вакуумной сушки.

К навеске препарата, содержащего

Общего SO_2	57.35%
Активного SO_2	53.07%

прибавлялось 16% воды.

Навеска на часовом стекле помещалась в сушильный шкаф, где сушилась при температуре 53° различное время. Результаты сушки приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Время сушки	% SO_2 из пиросульфита
20 мин.	53.0
45 "	52.9
1 час. 20 мин.	52.2
10 " — "	51.1

Как видно из табл. 2, увлажнение и последующая сушка пиросульфита в течение 20—45 мин. не оказывают заметного влияния на процент активного SO_2 .

Более продолжительное пребывание (уже сухого пиросульфита) в сушильном шкафу несколько снижает процент активного SO_2 .

После проведения описанных пред-

варительных опытов приступили к изучению процесса непрерывного получения пиросульфита.

Сконструированный аппарат непрерывного действия для получения пиросульфита натрия представляет собой железный барабан диаметром 100 мм и длиной в 1100 мм.

Барабан укреплен на деревянной подставке. Внутри барабана находится ось, которой электромотор придает вращательное движение. На ось насажены железные гребки для перемешивания реакционной массы. Зазор между концами гребков и внутренним диаметром барабана равен 1 мм.

На одном конце барабана расположено входное отверстие для SO_2 , которому предшествует фильтр для очистки газа от пыли и взвешенных частиц, а также отверстие для выгрузки готового продукта.

На другом конце барабана расположено выходное отверстие для CO_2 , снабженное таким же фильтром для задержки уносимых газовым потоком частиц реагента.

На этом же конце находится бункер для загрузки моногидрата соды, снабженной ячейковым питателем. При каждом повороте питателя, приводимого в действие от вала, моногидрат соды срезается специально вращающимися вокруг питателя ножами, и этим достигается очистка ячеек питателя.

Синхронизированные движения турникета и ножей достигаются применением мальтийских крестов. Скорость передвижения продукта по барабану регулируется наклоном всего аппарата.

Представленная выше схема изображает полное устройство установки. Воздух из воздуходувки попадал через газовые часы в смеситель, туда же направлялся поток SO_2 . После смесителя газ проходил в зависимости от условий опыта или через систему склянок Тищенко, наполненных водой, или через склянки Тищенко, наполненные серной кислотой. Отсюда газ направлялся в аппарат, где встречал идущий противотоком моногидрат соды.

В качестве исходного продукта бралась кальцинированная сода, содержащая Na_2CO_3 99.2%, Fe_2O_3 0.8%.

Кальцинированная сода с добавленной водой в количестве 16% хорошо растертая, остается внешне сухим и сыпучим продуктом.

Сернистый газ подавался из баллона, полученного со Щелковского комбината.

Газовая смесь продувалась со скоростью 1200—1300 л в час, что обусловливалось мощностью примененной воздуходувки.

Аналогично тому, что описывалось выше относительно применения сухого газа, не удалось получить пиросульфит, пользуясь исключительно сухим газом,

так что в дальнейшем опыты всегда проводились с увлажненным газом. Полученный продукт подсушивался либо в сушильном шкафу при температуре 53—55°, либо уже в готовом виде — током сухого газа.

В связи с заданной скоростью 1200 л в час и 0.5% содержанием SO₂ в газе этого газа, исходя из теоретических данных, может превратиться в пиросульфит натрия 15 г соды. Поэтому соду подавали в аппарат со скоростью 15 г в час.

Вследствие наличия в этих 15 г соды 16% воды газа против подаваемой соды поступает некоторый избыток по сравнению с теоретически необходимым количеством влаги в конечном продукте иногда не превышало 12%. В среднем ется испарением воды пиросульфита равнялась 10%. Это, возможно, объясняется сульфита. Опыт проводился следующим образом. Определенное количество соды когда опыты протекали с необходимым количеством воды. В тех случаях, процесс окисления, последние растворялись в добавляемом количестве воды. Скорость поворотов питателя была отрегулирована так, что поступление соды в аппарат не превышало 15 г в час. Газ, поступающий в аппарат, увлажнялся, проходя через 3 склянки Тищенко, наполненные водой, при температуре около 20°. На анализ отбиралась средняя проба пиросульфита, выгруженного в течение часа. Проба подсушивалась в шкафу при температуре 53°. Влага в конечном продукте содержалась от 8.5 до 12%. Анализ производился до и после сушки. Количество активного SO₂ после 25-минутной сушки не снижалось.

Применяемая в опытах газовая смесь, содержащая от 0.5 до 0.7% SO₂, не оказывает заметного корродирующего действия на непокрытую железную поверхность внутри барабана. В полученном пиросульфите процент железа не превышал 0.4%, т. е. его оказывалось в 2 раза меньше в исходном продукте (кальцинированной соде).

Ниже приводятся данные ряда проведенных опытов.

Скорость пропускания газа во всех опытах равнялась 1200—1300 л/час. Процент SO₂ в газовой смеси колебался от 0.5% до 0.8%. Газовая смесь разбавлялась воздухом, следовательно, содержала до 20% кислорода.

Первая серия опытов проводилась без добавления антикатализаторов, задерживающих процесс окисления. Продукт получался влажный. Данные анализа первой серии опытов, представленные в табл. 3, пересчитаны на влажный продукт. Это удобнее для сравнения опытов, имеющих полный анализ продукта, с теми опытами, где анализ проводился только на определении активного и общего SO₂.

ТАБЛИЦА 3

№№ опытов	% общего SO ₂	% активного SO ₂	% Na ₂ S ₂ O ₅	% Na ₂ SO ₃	% Na ₂ SO ₄	% H ₂ O	Σ
1	49.15	44.61	66.20	8.94	—	—	—
2	45.99	42.39	62.92	7.09	—	—	—
3	47.20	44.98	66.77	4.37	—	—	—
4	56.50	53.65	9.64	5.61	—	—	—
5	48.03	45.12	66.97	5.73	—	—	—
6	55.25	53.48	79.38	3.45	—	—	—
7	47.56	46.53	69.07	2.03	18.20	9.80	99.10
8	49.45	47.84	71.01	3.16	16.70	10.10	100.97
10	45.90	42.4	62.91	7.06	19.00	11.05	100.02

В следующей серии опытов, представленных в табл. 4, были сохранены все условия предыдущих опытов и, кроме этого, в качестве антикатализатора, задерживающего процесс окисления, добавлялся фенол, в количестве 0.2% по отношению к заданной соде.

ТАБЛИЦА 4

№№ опы- тов	% общего SO ₂	% активного SO ₂	% Na ₂ S ₂ O ₅	% Na ₂ SO ₃	% Na ₂ SO ₄	% H ₂ O	Σ
1	53.45	48.25	71.62	10.24	—	—	—
2	53.25	48.78	72.41	8.80	—	—	—
4	53.40	48.80	72.44	9.06	—	—	—
4	53.25	48.3	71.68	9.74	—	—	—
5	51.65	48.17	71.50	6.85	—	—	—
6	52.30	51.2	76.00	2.26	10.20	11.80	—
7	50.50	46.86	69.56	7.18	12.40	10.23	100.26
8	53.20	47.7	70.8	10.8	10.32	8.21	99.37
							100.13

Сравнивая данные табл. 3 и 4, можно заметить, что добавление фенола в количестве 0.2% снижает процент сульфата в продукте на 7—8%.

Табл. 5 содержит данные серии опытов, проведенных в таких же условиях, как и опыты 2-й серии, с той разницей, что в данном случае продукт в течение нескольких часов подсушивался током сухого газа, и вследствие этого полученный пиросульфит совсем не содержал влаги.

ТАБЛИЦА 5

№№ опы- тов	% общего SO ₂	% активного SO ₂	% Na ₂ S ₂ O ₅	% Na ₂ SO ₃	% Na ₂ SO ₄	% H ₂ O	Σ
1	59.46	58.83	87.32	1.24	—	—	—
2	57.00	53.07	78.77	7.74	—	—	—
3	56.60	53.47	79.28	6.28	—	—	—
4	61.70	58.9	87.43	5.51	—	—	—
5	60.01	57.17	84.86	5.59	—	—	—
6	60.70	59.2	87.87	2.95	—	—	—
7	51.80	51.2	76.00	1.18	—	—	—
8	57.85	56.76	84.25	2.14	—	—	—
9	58.80	57.91	85.94	1.77	12.00	Нет	99.71
10	59.60	59.00	87.57	1.58	10.20	Нет	99.35

Образец пиросульфита, полученный в одном из опытов 3-й серии, помещался в бокс, с притертой крышкой. Повторный анализ этого образца на содержание общего и активного SO₂ был произведен через 14 дней. Процент активного SO₂ остался без изменения.

Количество общего SO₂ упало на 1.2%.

Выводы

Представленный экспериментальный материал позволяет сделать следующие выводы.

1. Из слабого газа с концентрацией SO₂ от 0.5 до 0.8% можно получить пиросульфит натрия при взаимодействии этого газа с увлажненной твердой содой.

2. В малом лабораторном приборе (загрузка 5 г моногидрата) получен продукт, содержащий 86.9% пиросульфита натрия, 3.29% сульфита натрия и 11.08% сульфата натрия.

3. В специально сконструированном аппарате непрерывного действия получен продукт, содержащий 87.57% пиросульфита, 1.58% сульфита и 10.2% сульфата натрия.

4. Добавление фенола в количестве 0.2% к моногидрату снижает процент сульфата в продукте на 6—7%.

5. При взаимодействии моногидрата соды и сухой газовой смеси пиросульфит натрия не удается получить.

6. При использовании низкопроцентного сернистого газа для получения пиросульфита натрия "сухим путем" получается продукт, который может считаться ценным для ряда производств (кожевенного, синтеза красителей и др.).

Настоящая работа была проведена при консультации научного руководителя Государственного Института прикладной химии Н. А. Флейшера.

Аналитическая часть работы была выполнена химиком Л. Д. Львовой. В настоящее время в данной лаборатории проводится работа по уточнению некоторых отдельных моментов описанного процесса, необходимых для проектирования полужаводской установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carey and Hurter. Eng. Pat., 45, 12 (1882). — 2. Н. Н. Ефремов и Е. М. Якимец. Ж. Пр. Х., № 6, 46 (1930, 1924 и 1934). — 3. Harrison Carrol. Chem Ind., 44, 12, 127; Реф. Ж. Х. Пр. № 3, 291 (1925). — 4. Foerster Brosche. Z. phys. ch., 110, 435 (1929). — 5. Foerster Brosche. Z. phys. Ch., 110, 467 (1924). — 6. Foerster Hamprecht. Z. anorg. Ch., 158, 3312. — 7. С. М. Якимец. Бюлл. Уральского Хим. комбината, № 2, 76 (1934). — 8. Lunge-Berl. Chem. Techn. Unt., 1, 764, 1767. Ch. Zt., 37, 456 (1913). Z. ang. Ch., 98, 9 (1915). — 9. Эфрам. Курс физической химии, стр. 32. — 10. Schütz Sellaek. J. pr. Ch. [i], 110, 459.

Поступило в Редакцию
26 ноября 1938 г.

UTILISATION OF EXHAUSTED GASES IN SULPHURIC ACID PLANTS FOR OBTAINING SODIUM PYROSULPHITE

L. K. Ahrap-Simonova

1. It is possible to obtain sodium pyrosulphite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) by interaction of weak gas with the concentration of SO_2 from 0.5% to 0.8% and moisten solid sodium carbonate.

2. The product containing 86.9% sodium pyrosulphite, 3.29% sodium sulphite and 11.08 sodium sulphate is obtained in a small laboratory apparatus ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ charge is 5 g).

3. The product containing 87.57% sodium pyrosulphite, 1.58% sodium sulphite and 10.2% sodium sulphate is obtained in a specially constructed apparatus of continuous action.

4. The addition of phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) amounting to 0.2% in relation by $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, decreases percentage of sodium sulfate in the product for 6—7%.

5. It is impossible to obtain sodium pyrosulphite by interaction $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and dry gaseous mixture.

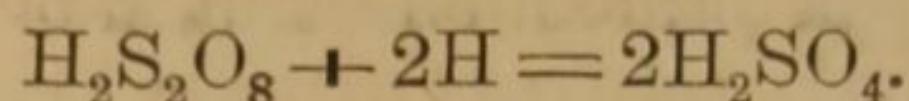
6. By the utilization of low percentage of sulphurous gas for obtaining the sodium pyrosulphite by "dry method" it is possible to obtain the product valuable for several branches of industry (tan-yards, dye-stuffs and others).

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

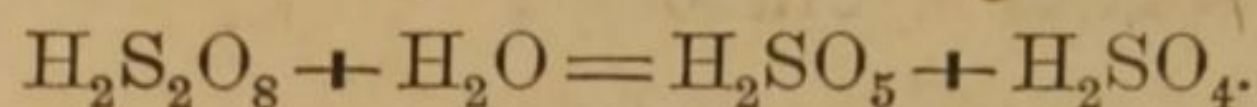
В. Скурстимонская

Образующийся во время электролиза персульфат, или надсерная кислота, может в то же время разлагаться по ряду побочных процессов, а именно:

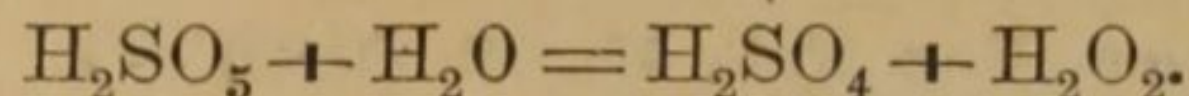
1) Катодное восстановление



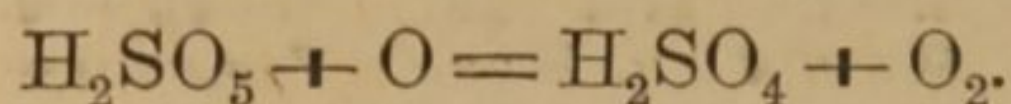
2) Разложение до кислоты Каро



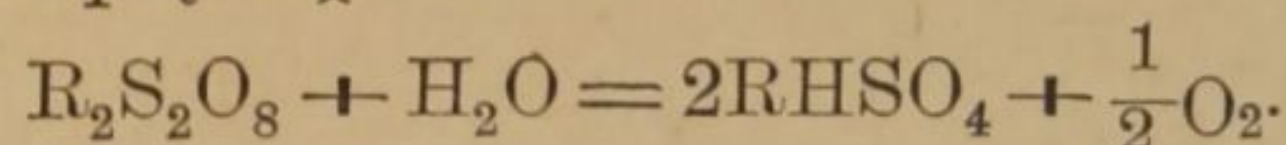
3) Разложение кислоты Каро в растворе



4) Разложение кислоты Каро на аноде



5) Прямой „распад“ персульфата



Процесс катодного восстановления можно значительно уменьшить применением диафрагмы. Затормозить процессы разложения персульфата или стабилизировать персульфат или какой-либо промежуточный продукт можно введением некоторых добавок. Изучение влияния добавок, содержащих анионы CNS' , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{III}}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{IV}}$ и CN' , на процессы разложения персульфата, и, следовательно, его выход по току и явилось целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные добавки солей NH_4CNS , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KCN растворялись в электролите, который затем подвергался электролизу в аппарате, представленном на рис. 1.

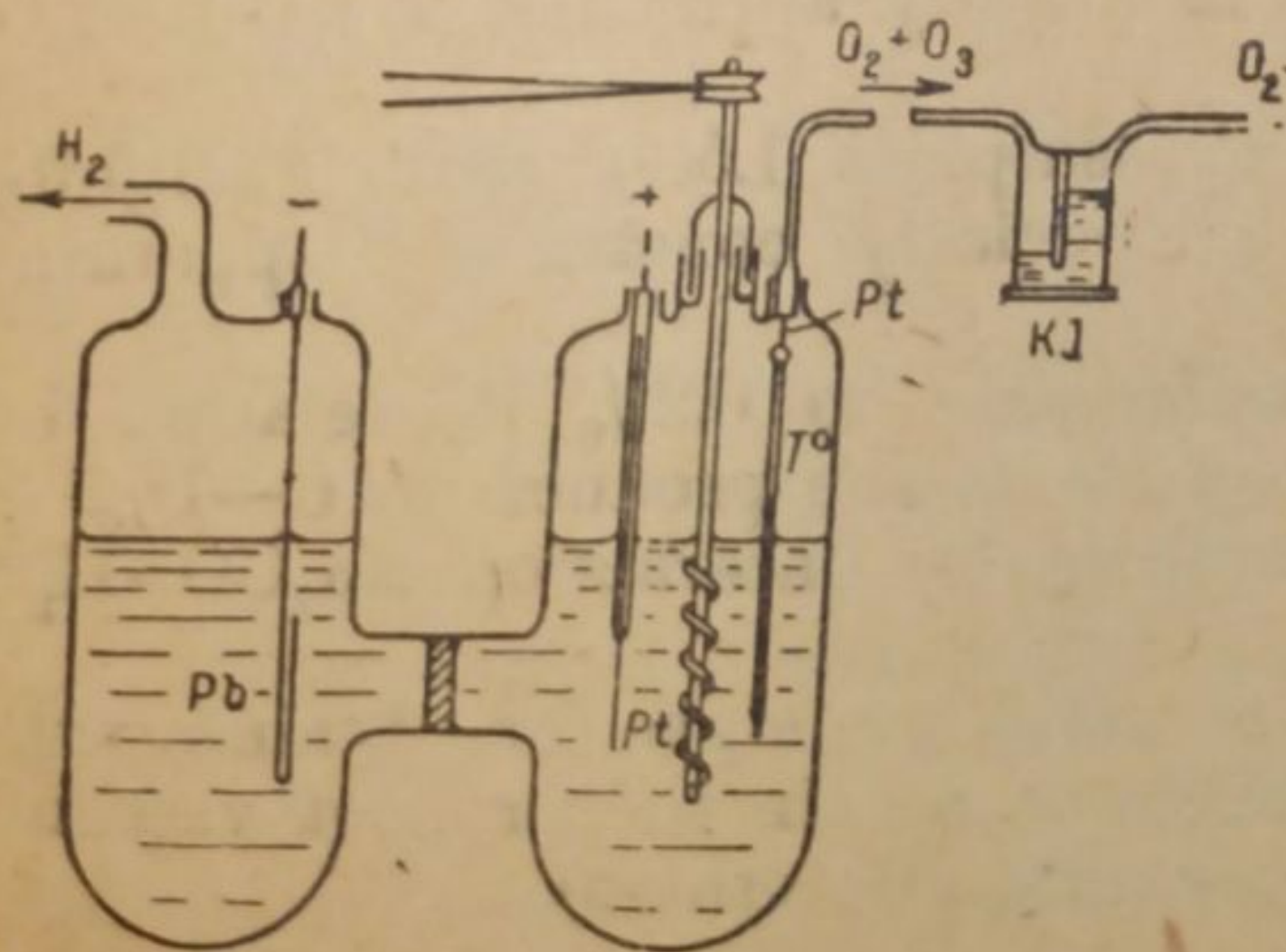


Рис. 1. Электролизер.

Температура электролиза равна 25° . Электролитом служил кислый раствор сульфата аммония состава: $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ — 300 г/л и H_2SO_4 — 225 г/л. Изучалось изменение выхода по току персульфата в зависимости от его концентрации в растворе. Количество $(\text{NH}_4)\text{S}_2\text{O}_8$ определялось по окислению перманганатом избытка прибавленного титрованного раствора FeSO_4 . Цифровые данные, приводимые в виде кривых, являются средними из 2—3 одинаковых опытов; расхождения между отдельными опытами не превышали 2% .

Влияние добавки NH_4CNS представлено на рис. 2. Результаты этой серии опытов показывают, что выход по току по персульфату, при концентрации его выше 150 г/л, практически не зависит от количества добавки NH_4CNS . В начале же электролиза при концентрации персульфата меньше или равно 75 г/л, добавка NH_4CNS от 0,0 до 1% от веса электролита оказывает примерно одинаковое влияние; начиная же от 0,25% и выше добавка NH_4CNS

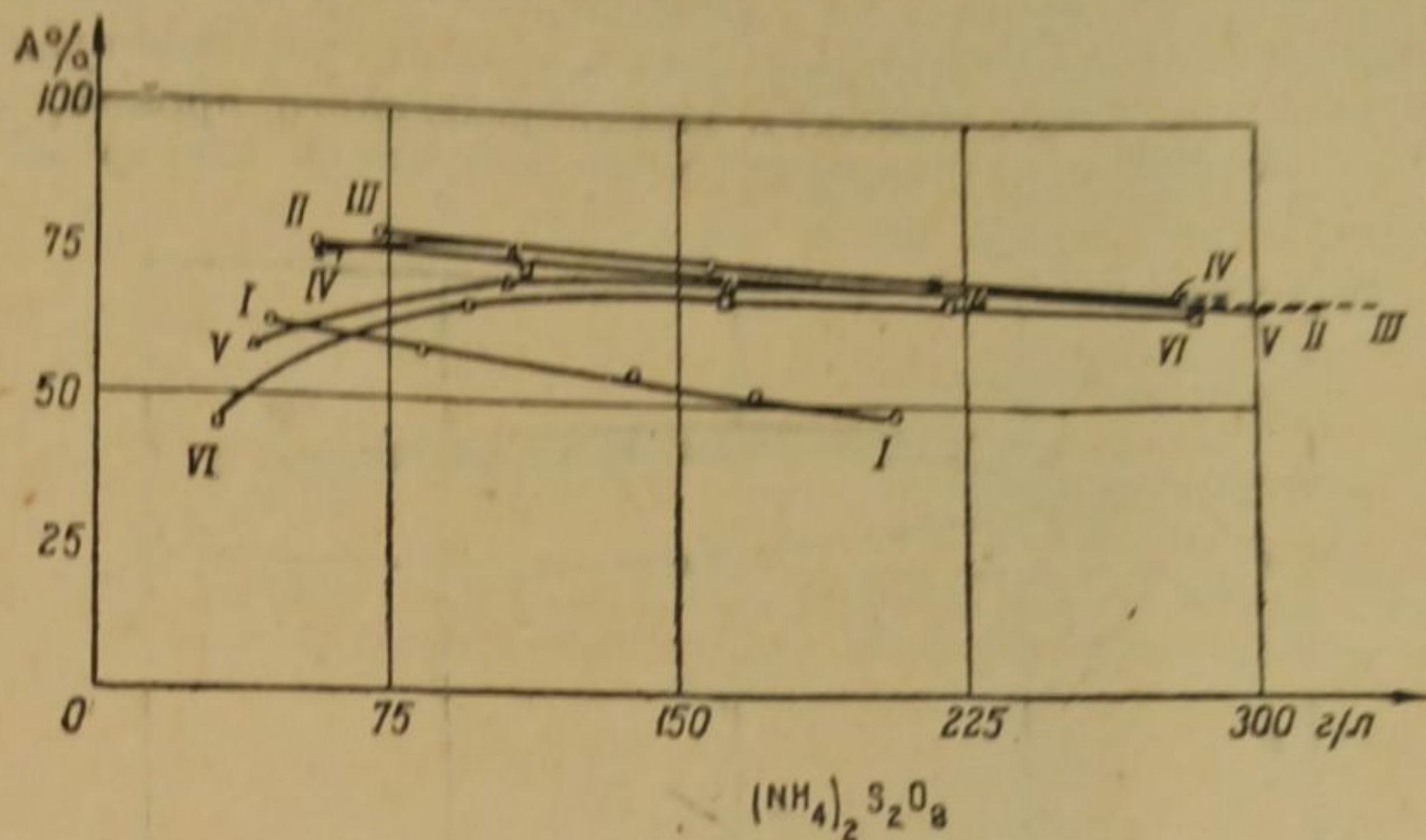


Рис. 2. Влияние различных количеств NH_4CNS на выход по току персульфата аммония.

I — без добавок, II — 0,01% NH_4CNS , III — 0,05% NH_4CNS , IV — 0,1% NH_4CNS , V — 0,25% NH_4CNS , VI — 0,5% NH_4CNS .

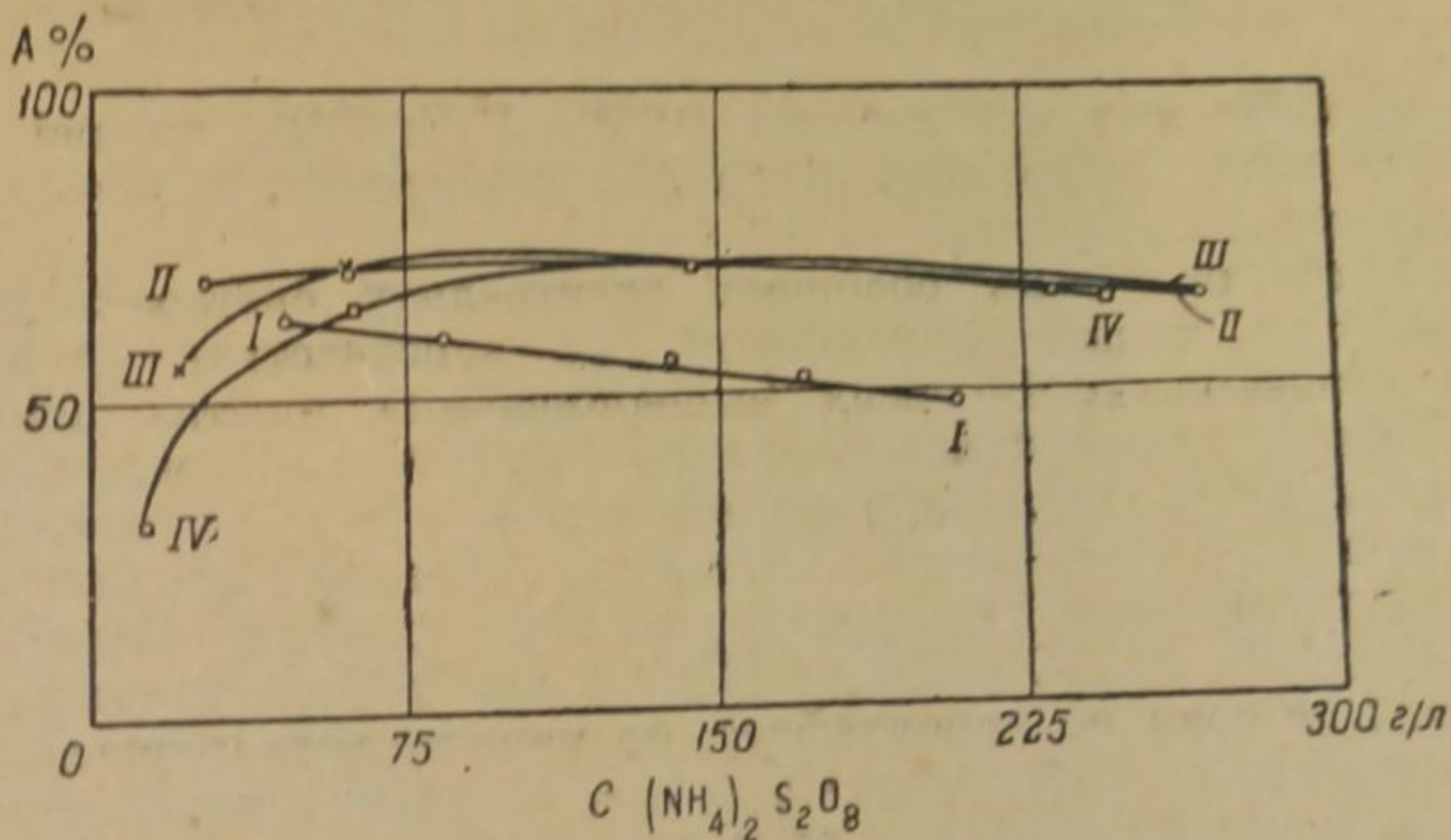


Рис. 3. Влияние различных количеств $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на выход по току персульфата аммония.

I — без добавок, II — 0,01% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, III — 0,05% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, IV — 0,1% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

значительно снижает выход и тем больше, чем больше добавка. Вся группа кривых выходов по току с добавкой NH_4CNS при повышенных концентрациях $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ расположена выше и имеет меньший наклон, чем кривая I без добавки NH_4CNS , что показывает целесообразность введения этой добавки для снижения расхода энергии на получение персульфата.

Добавки $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ рекомендованы в патентах.¹ Влияние различных количеств этих добавок на выход по току по персульфату представлено на рис. 3 и рис. 4. В этих случаях имеется повторение картины действия роданистого аммония. Добавки $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$,

в общем, значительно повышают выход по току по персульфату; количественное влияние добавок при концентрации персульфата выше 100 г/л практически не сказывается. При концентрациях же персульфата < 75 г/л выход по току тем меньше, чем больше добавка. Здесь понижающими выход оказываются добавки в 0.05%. Сам электролит в процессе электролиза претерпевает при этих добавках некоторые изменения. При растворении малых количеств желтой кровяной соли цвет электролита не изменяется, но сразу после включения тока анолит принимает травянисто-зеленую окраску, католит — голубоватую. С течением времени окраска анолита слабеет и через определенный промежуток времени (40—80 мин. в зависимости от концентрации добавки в электролите) анолит

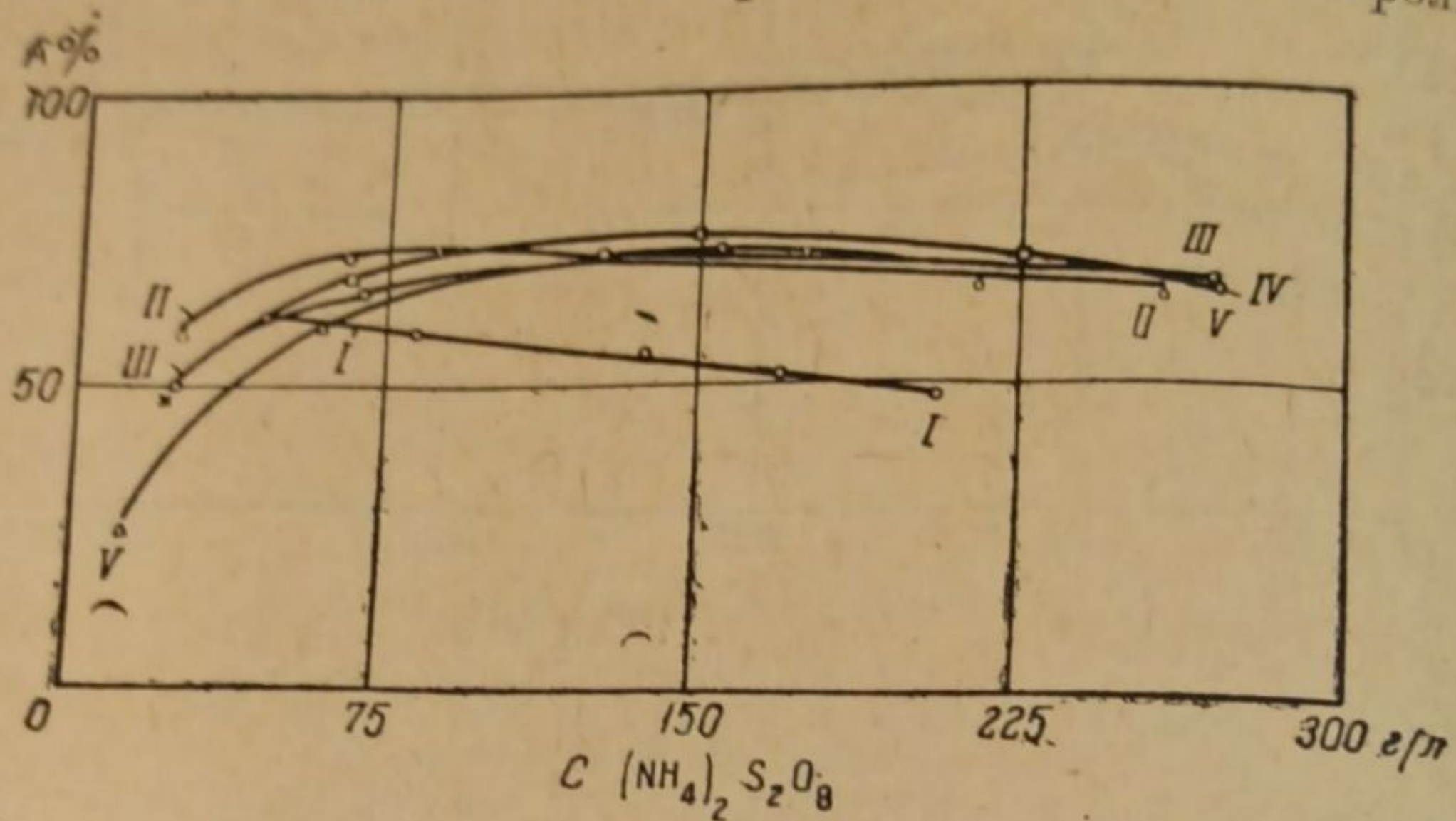


Рис. 4. Влияние различных количеств $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на выход по току персульфата аммония.

I — без добавок, II — 0.01% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, III — 0.05% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, IV — 0.1% — 0.15% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, V — 0.25% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

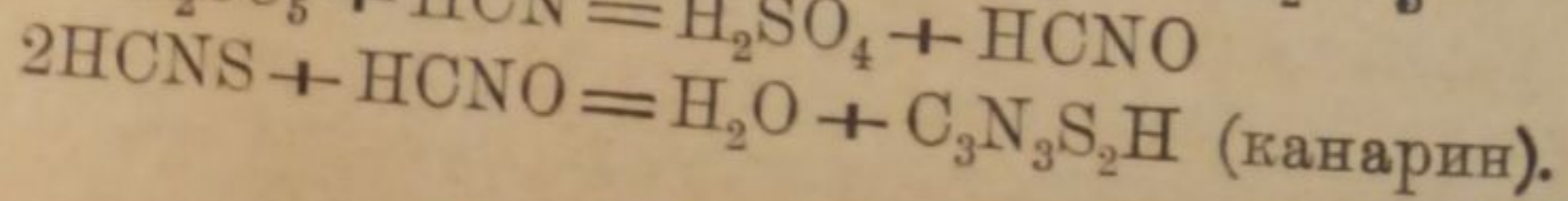
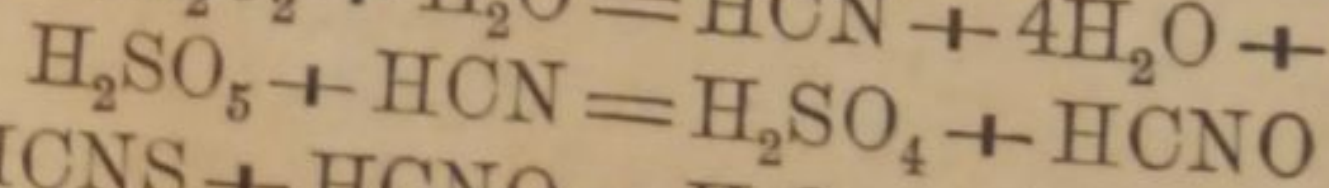
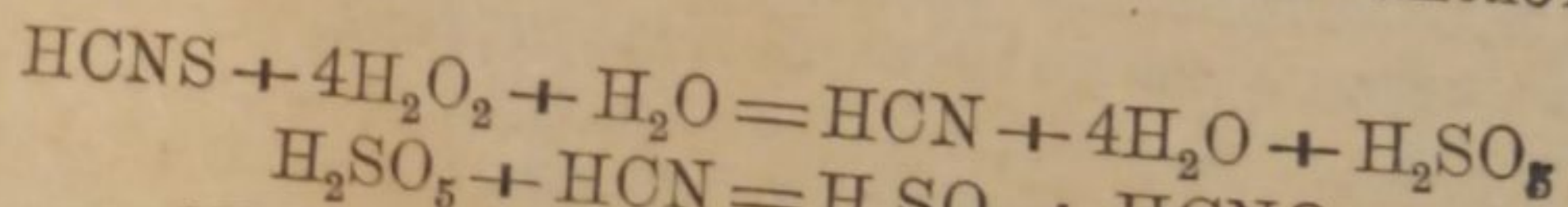
обесцвечивается. Но уже при добавке 0.25% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ анолит приобретает при включении тока темносинюю, почти черную окраску, не исчезающую за все время электролиза.

Красная (красная) соль сообщает электролиту светлозеленую окраску, усиливающуюся в начале электролиза, но впоследствии (через 60 мин.) совершенно исчезающую. Во всех вышеописанных опытах анолит обладал запахом HCN ; при пропускании анодного газа через щелочь и последующем ее титровании AgNO_3 был обнаружен цианид.

Процессы окисления добавок. Данные предыдущих опытов показали, что в течение электролиза действие добавок может измениться; напр. 0.5% NH_4CNS или 0.1% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в начале электролиза значительно снижали выход по току по персульфату; по мере же хода процесса электролиза действие их становилось обратным. Представляло значительный интерес выяснение процессов, происходящих при этом с самими добавками.

Вопрос окисления роданидов хорошо освещен в литературе. Pawlewski² обнаружил, что при сливании концентрированных растворов HCNS и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ происходит бурная реакция с разогревом, продуктом которой является ярко-желтый хлопьевидный осадок — канарин. Наша проверка образования канарина при сливании 10% раствора NH_4CNS и 25% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ показала очень бурную реакцию с выбрасыванием смеси из сосуда.

Tagugi³ сообщает об окислении роданидов перекисью водорода до канарина с образованием промежуточных продуктов: синильной кислоты, кислоты Каро и циановой кислоты:



Свойство роданидов легко окисляться перманганатом в кислой среде используется в аналитической химии. Glund, Keller и Klempf⁴ показали, что роданиды в газовой фазе при температуре 500° без катализаторов легко окисляются кислородом воздуха по реакции: $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{O}_2 = \text{HCN} + \text{SO}_2 + \text{NH}_3$

В жидкой фазе идет реакция: $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$. Таким образом известно, что роданиды могут образовывать вещества различной степени окисления от HCN до канарина. Синильная кислота, в свою очередь, может электролитически окисляться до циановой кислоты,⁵ последние же — до CO_2 . Окисление желтой и красной кровяной соли также хорошо изучено.⁶ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ окисляется действием Cl_2 , Br_2 , O_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и электролитически до $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Образовавшаяся $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в свою очередь может окисляться до свободной синильной кислоты. С другой стороны, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ легко восстанавливается до $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Для выяснения условий, при которых происходит окисление добавок, нами была исследована скорость окисления NH_4CNS : 1) во время электролиза, 2) в концентрированном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 3) в обычном электролите в отсутствии окислителей.

Определение концентрации NH_4CNS производилось титрованием азотно-кислым серебром в присутствии железно-аммонийных квасцов.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2, 3.

ТАБЛИЦА 1

Изменение содержания NH_4CNS в процессе электролиза

Исх. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 300 г/л; H_2SO_4 — 225 г/л; $t = 25^\circ$

Исходная концентрация NH_4CNS	Время в мин.								
	1	5	10	15	20	30	45	60	120
0.53 г/л (0.05%)	0.53	0.46	0.31	—	0.23	Следы	Нет	—	—
5.8 г/л (~0.5%)	—	5.5	—	3.66	—	1.53	1.22	Следы	Нет

Данные табл. 1, 2, 3 доказывают, что разрушение NH_4CNS происходит только при действии окислителей и тем скорее, чем больше концентрация последнего.

Качественное определение продуктов разложения показало присутствие CN' - и CNO' -соединений. Аналогичные определения производились и в случае добавок $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Качественное определение $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{IV}}$ производилось при помощи FeCl_3 ; определение $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{III}}$ производилось по предложению А. Г. Книга⁷ следующим образом: раствор фенолфталеина в щелочи кипятится с цинковой пылью до обесцвечивания; капли этого раствора на фильтровальной бумаге дает с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{III}}$ моментально красное окрашивание. Окислители этому определению не мешают.

ТАБЛИЦА 2

Изменение содержания NH_4CNS в концентрированном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — (250 г/л)

Исходная концентрация NH_4CNS в %	Время в мин.	
	сразу после прибавки	5
0.5	0.2	Нет
0.1	Нет	
0.05		
0.025		
0.01		

ТАБЛИЦА 3
Изменение содержания NH_4CNS в обычном электролите:
(NH_4)₂ SO_4 — 300 г/л; H_2SO_4 — 225 г/л

Исходная концентрация NH_4CNS в г/л	Время в часах				
	0.5	4	24	48	96
12	11.8	11.7	11.5	11.5	11.4
6	5.9	5.8	6.7	5.7	5.7
3	3.0	2.8	2.8	2.7	2.7
1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

В случае электролиза с добавками $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ катодит содержал ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{IV}$, анолит же содержал трехвалентный ион только до тех пор, пока раствор был окрашен; с обесцвечиванием раствора обнаружить $\text{Fe}(\text{CN})_6^{III}$ не удавалось, но появлялась HCN .

В случае добавки $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ катодит содержал только эту соль; в анолите уже в самом начале электролиза четырехвалентный ион не присутствовал, а трехвалентный сохранялся до обесцвечивания раствора, в котором тогда находили HCN . Таким образом наши опыты подтвердили, что в катодитестойкой является $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, а в анолите же таковая быстро окисляется в $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, которая постепенно разлагается с образованием CN' , а возможно дальше и CNO' .

Влияние добавки, содержащей CN'

Проведенные электролизы с добавками KCN показали, что действие этой добавки аналогично действию предыдущих (рис. 5). В этом случае газ, выделяющийся из анолита, содержал цианаты (CNO').

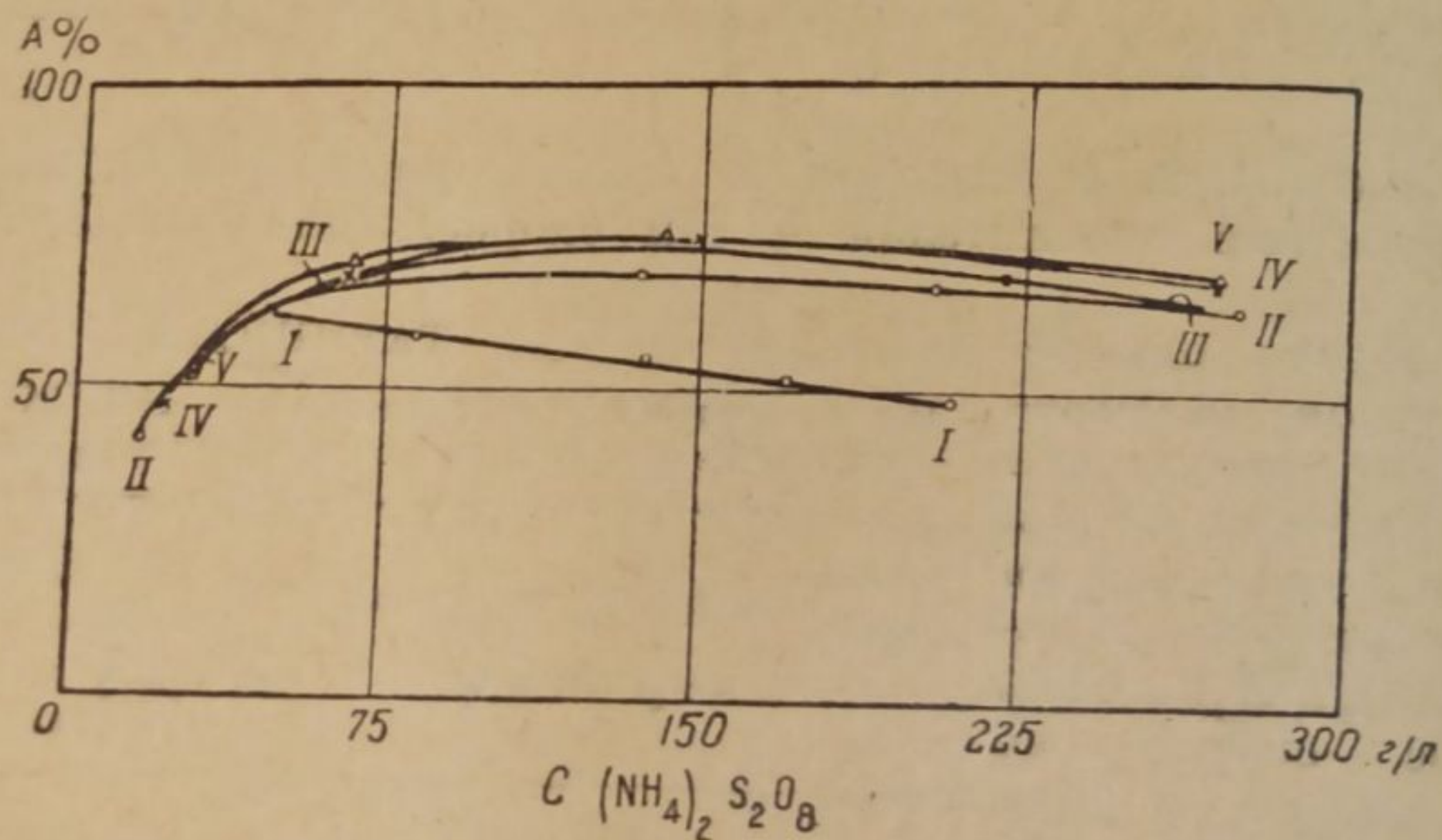


Рис. 5. Влияние различных количеств KCN на выход по току персульфата аммония.

I — без добавок, II — 0.01% KCN , III — 0.05% KCN , IV — 0.1% KCN , V — 0.25% KCN .

Для окончательного выяснения вопроса о том, какое вещество является действующим реагентом в смысле повышения выходов по току при электролизе — сама ли добавка или продукты ее окисления, были поставлены опыты по выяснению влияния добавок и продуктов их окисления на скорость распада персульфатов в отсутствие электролиза.

В раствор, по своему составу соответствующий электролиту, получаемому после электролиза, вводились добавки. Затем через определенные промежутки времени отбирались пробы, и в них определялось содержание персульфата.

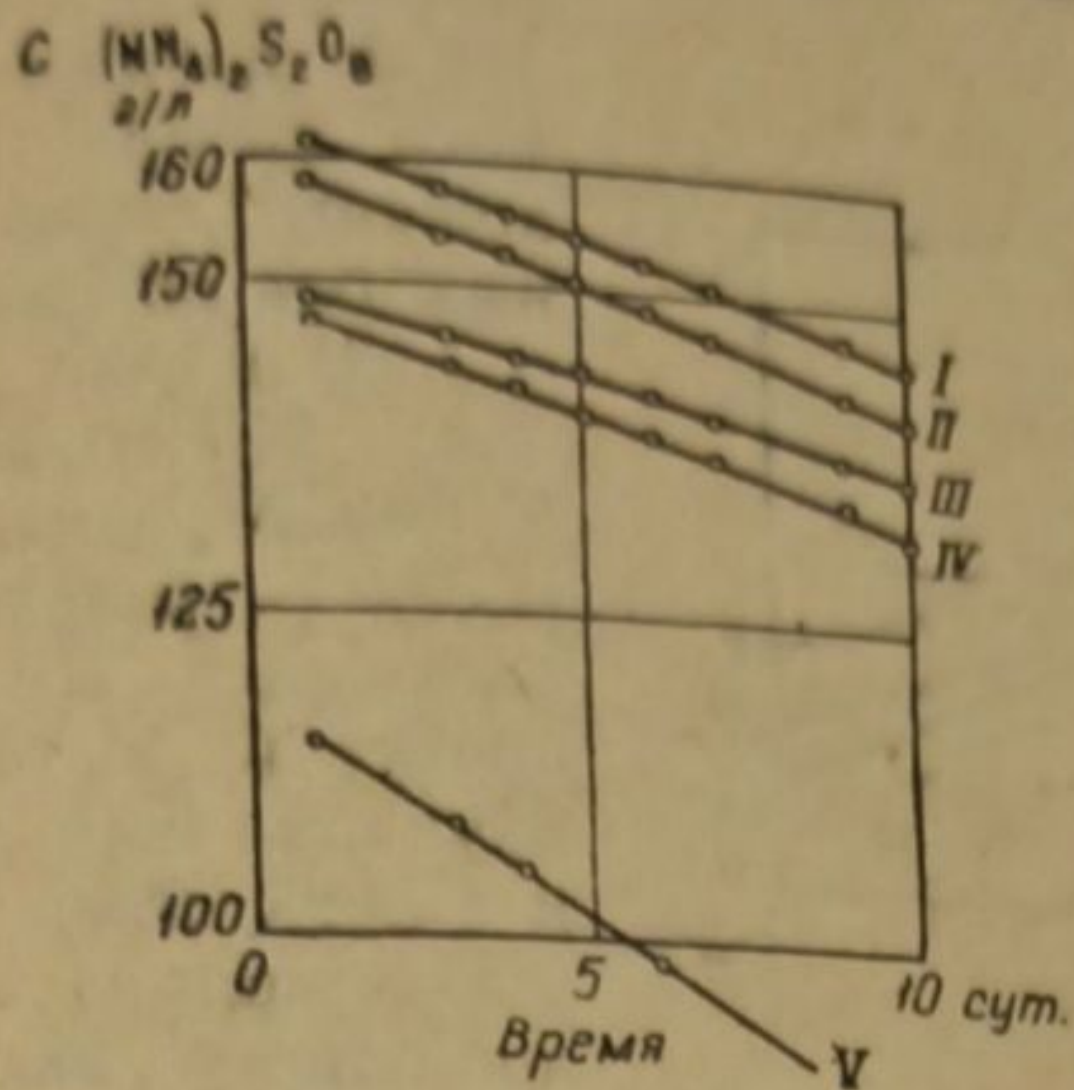


Рис. 6. Влияние NH_4CNS на скорость распада персульфата.
 I — без добавок, II — 0.01% NH_4CNS , III — 0.05% NH_4CNS , IV — 0.1% NH_4CNS , V — 0.5% NH_4CNS .

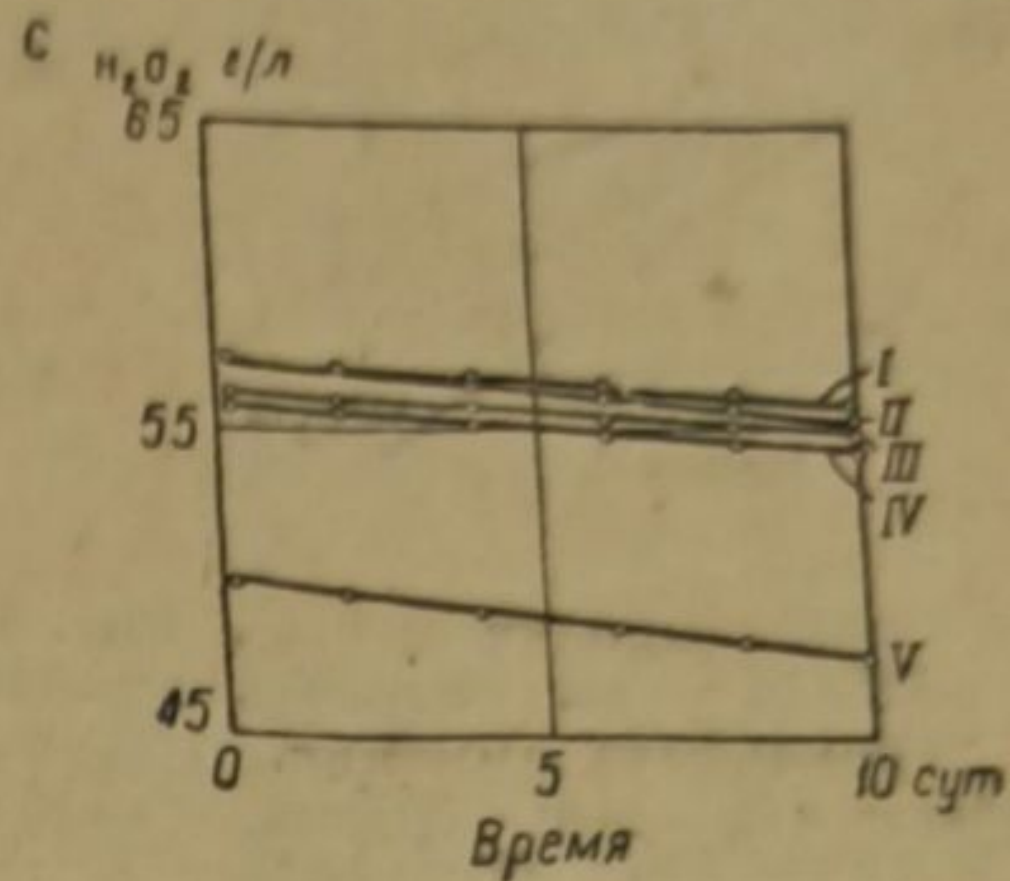


Рис. 9. Влияние NH_4CNS на скорость распада 6% H_2O_2 .
 I — без добавок, II — 0.01% NH_4CNS , III — 0.05% NH_4CNS , IV — 0.1% NH_4CNS , V — 0.5% NH_4CNS .

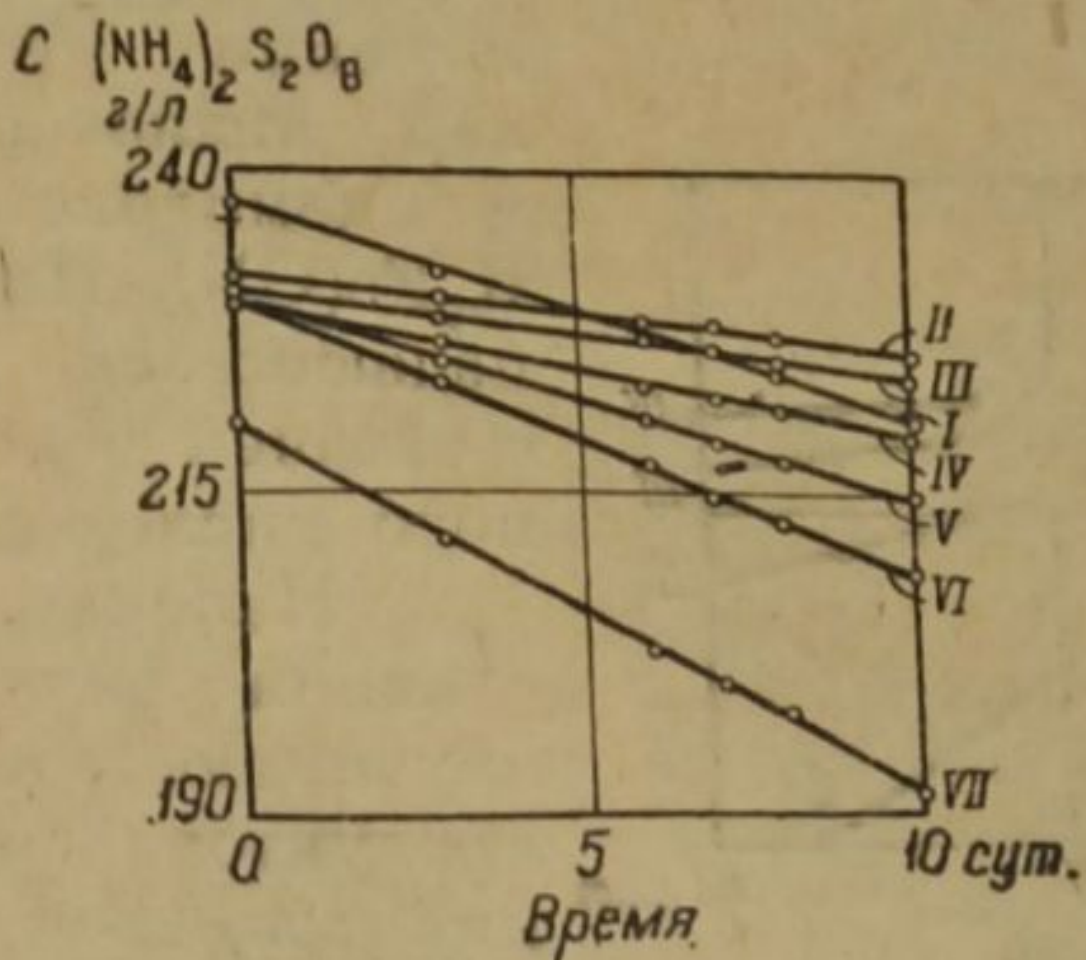


Рис. 7. Влияние KCN на скорость распада персульфата.
 I — без добавок, II — 0.01% KCN , III — 0.05% KCN , IV — 0.1% KCN , V — 0.25% KCN , VI — 0.5% KCN , VII — 1.0% KCN .

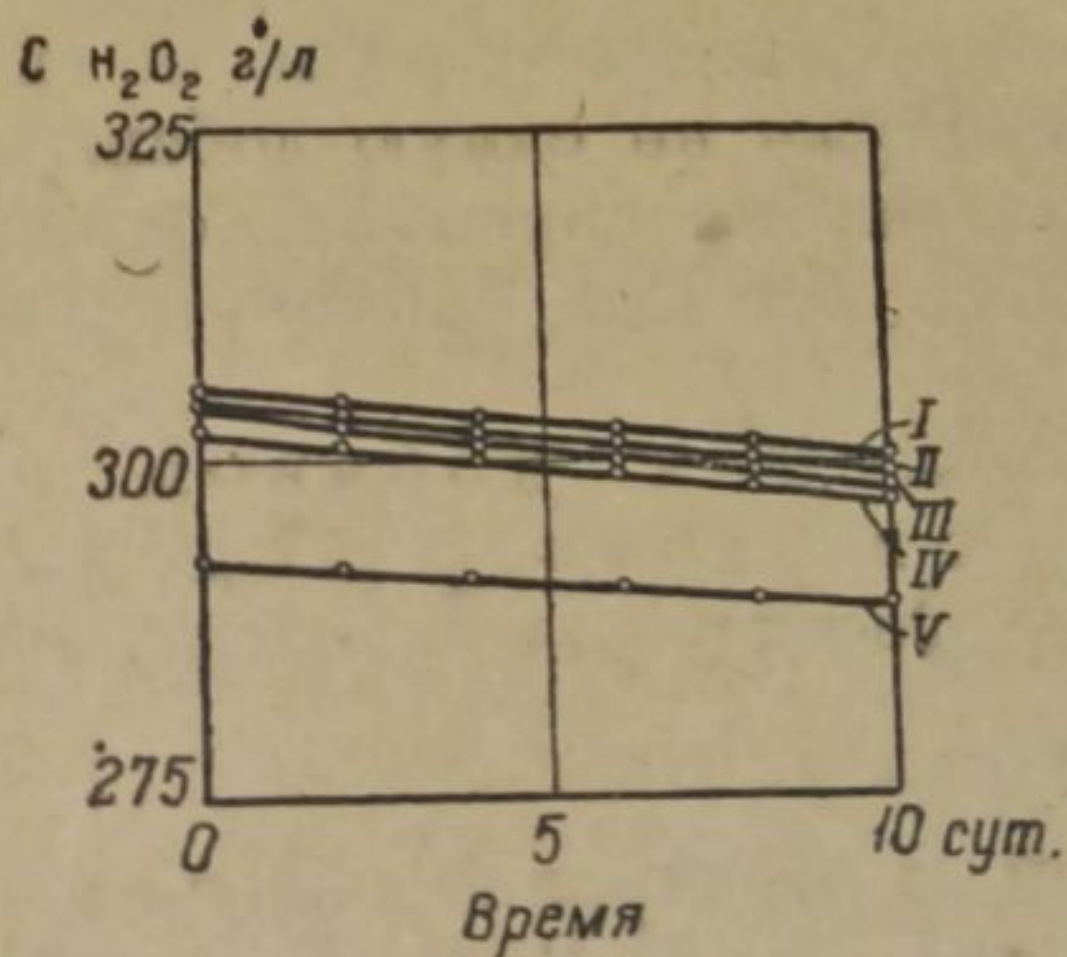


Рис. 8. Влияние NH_4CNS на скорость распада 30% H_2O_2 .
 I — без добавок, II — 0.01% NH_4CNS , III — 0.05% NH_4CNS , IV — 0.1% NH_4CNS , V — 0.5% NH_4CNS .

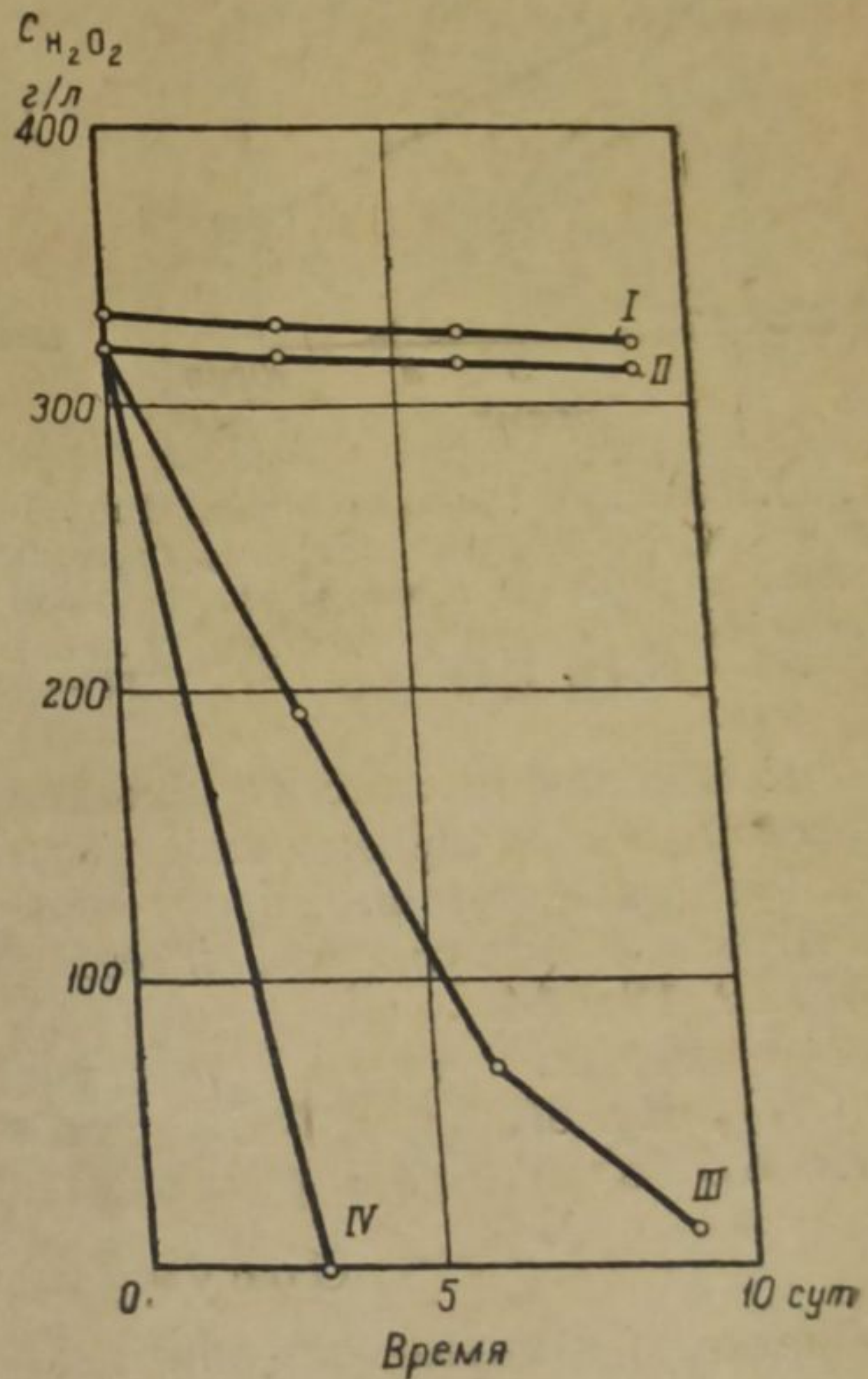


Рис. 10. Влияние KCN на скорость распада H_2O_2 .
 I — без добавок, II — 0.05% KCN , III — 0.1% KCN , IV — 0.25% KCN .

H_2O_2 . Во всех этих случаях скорость распада персульфата или перекиси водорода увеличивается и тем больше, чем больше эта добавка. Действие добавок моментальное, так как кривые распада в присутствии добавок с самого начала расположены ниже таковых без добавок.

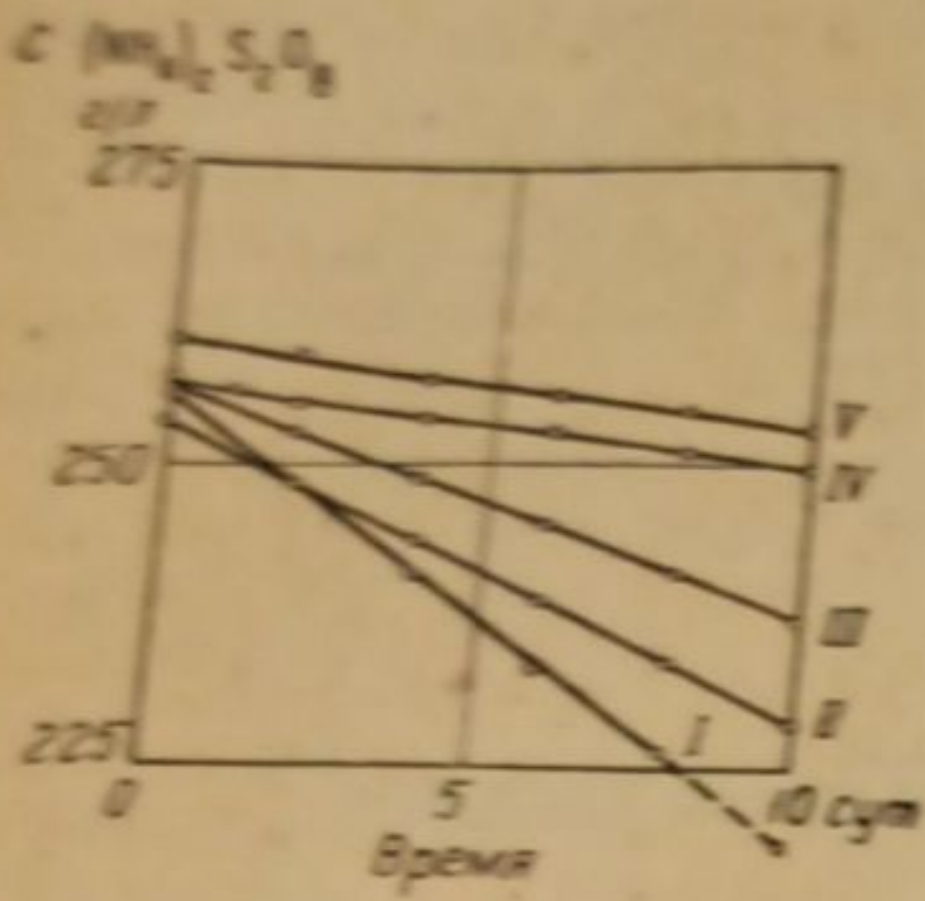


Рис. 11. Влияние продуктов разложения NH_4CNS на скорость распада персульфата аммония. I — без добавок, II — 0.01% NH_4CNS , II' — 0.05% NH_4CNS , IV — 0.1% NH_4CNS , V — 0.5% NH_4CNS .

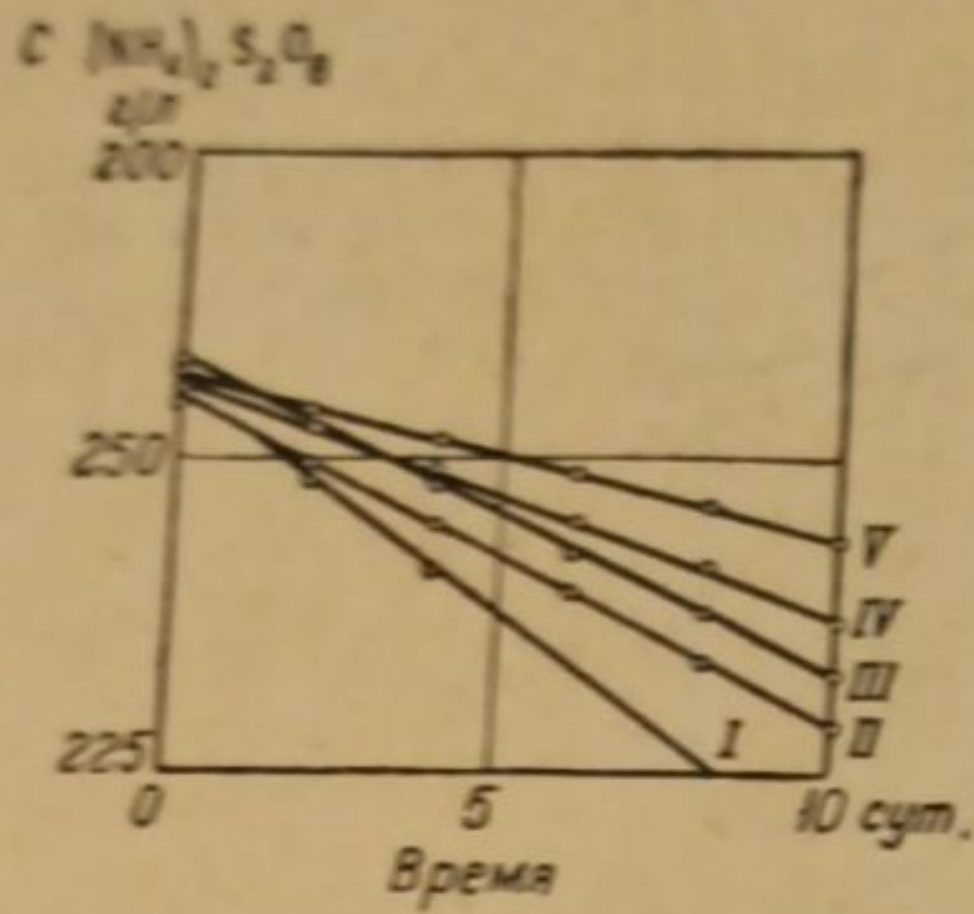


Рис. 12. Влияние продуктов разложения $K_3Fe(CN)_6$ на скорость распада персульфата аммония. I — без добавок, II — 0.01% $K_3Fe(CN)_6$, III — 0.05% $K_3Fe(CN)_6$, IV — 0.1% $K_3Fe(CN)_6$, V — 0.25% $K_3Fe(CN)_6$.

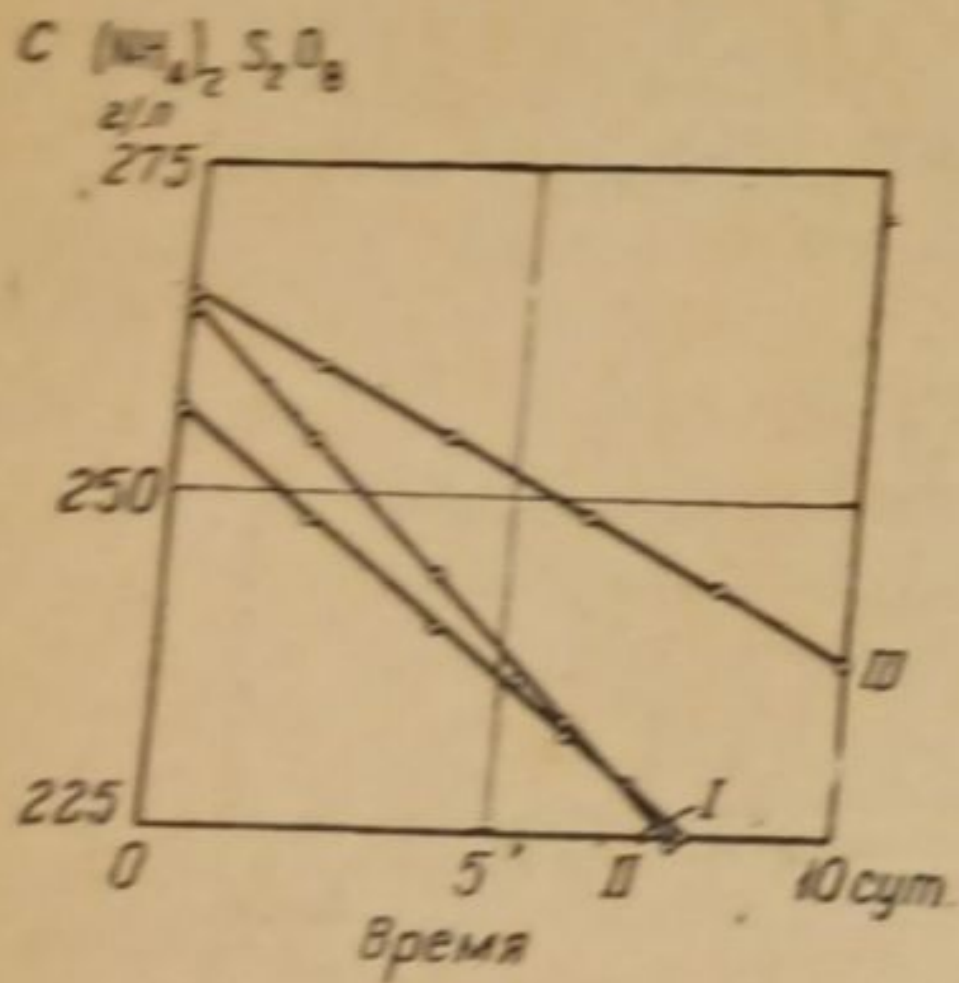


Рис. 13. Влияние продуктов разложения $K_4Fe(CN)_6$ на скорость распада персульфата аммония. I — без добавок, II — 0.01% $K_4Fe(CN)_6$, III — 0.05% $K_4Fe(CN)_6$.

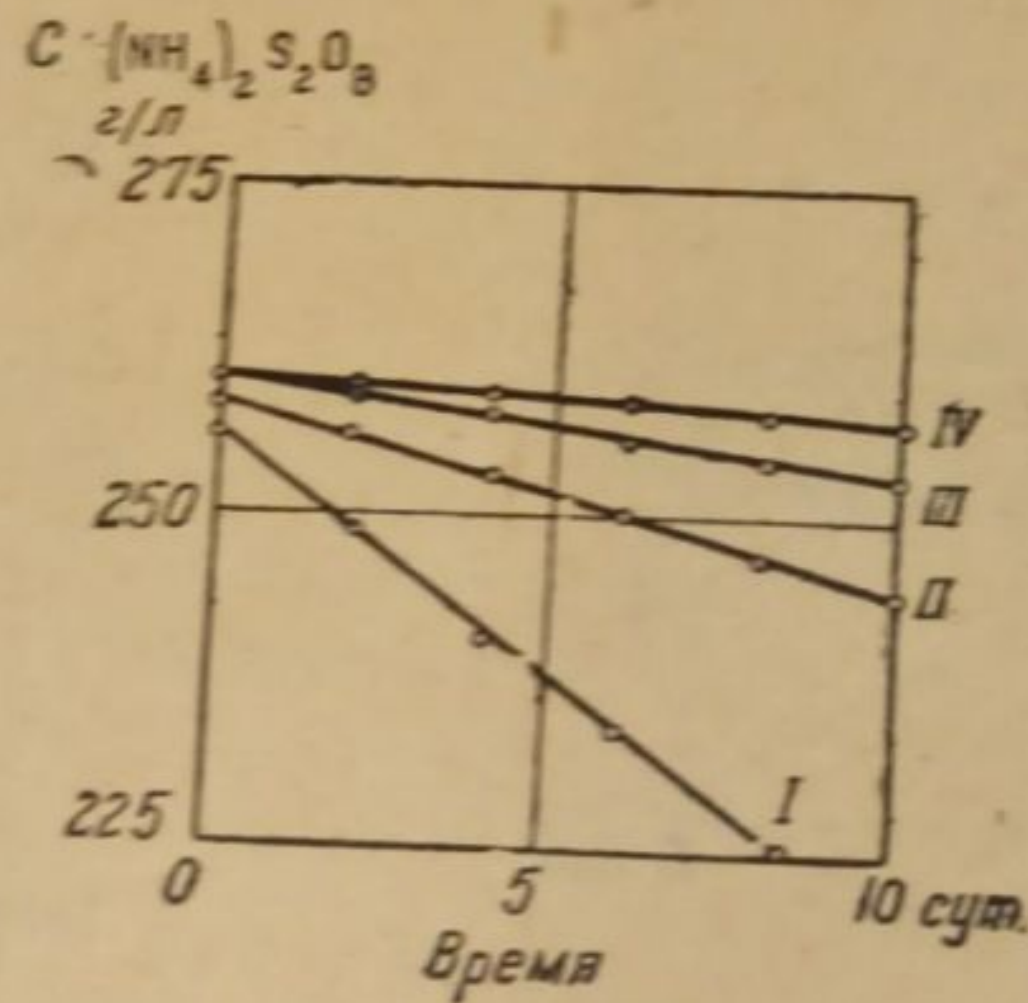


Рис. 14. Влияние продуктов разложения KCN на скорость распада персульфата аммония. I — без добавок, II — 0.01% KCN , III — 0.05% KCN , IV — 0.1% KCN .

Влияние добавок $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ на скорость разложения растворов H_2O_2 на свету и в темноте изучали Срикантан и Ранга Рао,⁸ которые пришли к аналогичному заключению относительно увеличения скорости распада H_2O_2 в присутствии изучаемых добавок и считали, что продуктами разложения этих солей является $HSCN$, и комплексы типа $K_2Fe(CN)_5 \cdot H_2O_2$, распадающиеся дальше с отдачей молекулярного кислорода.

Наконец, мы поставили опыты по изучению влияния продуктов разложения (окисления) добавок на скорость распада персульфата вне электролиза. Для этого раствор после электролиза с соответствующей добав-

кой помещался в колбу и находился в ней определенное время на свету при комнатной температуре; такой раствор содержал уже не самую добавку, а продукты ее разложения. Через известные промежутки времени определялась концентрация персульфата в отдельных пробах. Данные опытов показаны на рис. 11, 12, 13 и 14.

Мы видим, что продукты разложения добавок NH_4CNS , $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$ и KCN стабилизируют раствор персульфата и тем больше, чем больше была концентрация добавки.

Обсуждение результатов

Введение испытанных нами добавок солей в электролит вызывает изменение вида и положения кривой выходов по току (рис. 2, 3, 4, 5). В начале электролиза все добавки понижают выход по току, и только постепенно по мере хода электролиза они начинают действовать благоприятно на выход. Этот интересный факт получает свое объяснение в следующем.

1. Введение добавок в раствор персульфата или перекиси водорода без электролиза вызывает увеличение скорости его распада (рис. 6, 7, 8, 9 и 10).
 2. Введение продуктов разложения добавок в раствор персульфата без электролиза замедляет его распад, т. е. действует стабилизирующе (рис. 11, 12, 13, 14).

3. Добавки, содержащие анионы: CNS' , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{III}}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{IV}}$ окисляются при электролизе до HCN и HCNO (возможно с их дальнейшим окислением).
 Очевидно, в начале электролиза введенные добавки, еще не успев подвергнуться окислению, способствуют разложению персульфата. С течением электролиза добавки разлагаются и тогда продукты их разложения повышают стойкость персульфата, т. е. и выход его по току.

При сравнении данных рис. 2, 3, 4 и 5 интересно отметить практически одинаковое повышение выхода от различных добавок, что можно объяснить тем, что все эти добавки при разложении дают одни и те же продукты, являющиеся действующими реагентами. Отсутствие практической зависимости между повышением выхода по току и количеством добавки позволяет предполагать каталитическое действие последних.

Выводы

1. Введение в кислый раствор сульфата аммония, подвергающийся электролизу, одной из следующих добавок — NH_4CNS , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ или KCN — повышает выход по току по персульфату примерно на 20—25%.
2. Вышеуказанные добавки сами по себе ускоряют процесс распада персульфата; продукты же их разложения (окисления) являются стабилизаторами растворов персульфата.
3. Все испытанные нами добавки вызывают практически одинаковое повышение выхода по току.
4. Количество добавки не имеет существенного значения, что позволяет предполагать каталитическое их действие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. № 205067, 205068. — 2. Pawlewski. Ber., 33, 3164 (1900). — 3. Tagugi. Gazz. Ch. Zt. 32, 11, 505 (1903). 4. — Glund, Keller und Klempt. Z. anorg. Ch., 188, 37 (1930). — 5. Paterno u. Panain. Gazz. Chim. It., 34, 11, 152 (1904); см. также герм. пат. № 368520 (1919) и амер. пат. № 1531836 (1921). — 6. Напр. Beilstein, t. 2 (1930); Brochet u. Petit. C. r., 139, 855 (1904). — 7. Книга А. Г., Ж. Пр. X., 10, 946 (1937). — 8. Srikanthan and Ranga Rao. J. Indien Ch. Soc., 10, 299; 1933; реф. по Zbl., 1, 1154, 1934.

Поступило в Редакцию
 23 сентября 1938 г.

L'INFLUENCE DE QUELQUES ANIONS SUR L'OBTENTION ELECTROLYTIQUE DU PERSULFATE D'AMMONIUM

B. I. Skirstymonskaja

1. L'addition à une solution acide de sulfate d'ammonium soumis à l'électrolyse de NH_4CNS , de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou de KCN , rehausse le rendement d'après le courant pour le persulfate de 20—25% environ.
2. Les ajoutages sus-mentionnés activent eux-mêmes le procès de la dissociation du persulfate, tandis que les produits de leur décomposition (de l'oxydation) sont des stabiliseurs des solutions de persulfate.
3. Tous les ajoutages essayés par l'auteur déterminent un rehaussement pratiquement égal du rendement d'après le courant.
4. La quantité des substances ajoutées n'a pas d'importance, ce qui permet de supposer leur action catalytique.