ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Ֆիզ.-մաթ., բն. և տեխն. գիտ. VII. № 3, 1954 Физ.-мат., естеств. и техн. науки

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. Крмоян

Совместное выделение хлора и кислорода при электролизе соляной кислоты

В электрохимических реакциях важное место занимает явление совместного разряжения двух ионов. В этой области изучение совместного выделения хлора и кислорода при электролизе соляной кислоты является одной из серьезнейших задач электрохимии, ввиду ее большого теоретического и практического значения.

При электролизе соляной кислоты относительные количества выделяющихся хлора и кислорода зависят от концентрации раствора. Хотя этот факт в общих чертах известен [1, 2], однако, в литературе нет сведений о его количественной стороне. Что касается распределения тока между Cl^- и OH^- ионами, то этот вопрос еще мало изучен. В этой области, Стендер, Иоффе и их сотрудники [2] исследовали электролиз 0,1Н соляной кислоты. Они снимали поляризационные кривые на разных анодах в растворах: H_2SO_4—0,1Н и HCl—0,1Н; из полученных значений потенциалов рассчитывали выходы по току, по хлору и кислороду в 0,1Н соляной кислоты и затем определяли их значения экспериментально. Довольно удовлетворительное совпадание найденных выходов с вычисленными по поляризационным кривым имело место только на магнетитовых анодах; на платиновых же анодах ни количественного, ни даже качественного совпадения не было. Интересно отметить, что на платиновых анодах плотность тока при совместном выделении хлора и кислорода оказывалась ниже, чем при выделении одного кислорода при данном потенциале.

Целью настоящей работы является определение количества хлора, выделяющегося на электродах из гладкой платины при электролизе растворов соляной кислоты и исследование того, как полученный молярный процент хлора зависит от концентрации раствора и плотности тока.

Теоретическая часть

Электролитическое разложение воды и соляной кислоты можно представить следующими термодинамическими уравнениями:

$$E_p = E^0_{H_2O} - \frac{RT}{F} \ln (H_2)^{1/2} (O_2)^{1/4} (H_2O)^{-1/2}, \qquad (1)$$

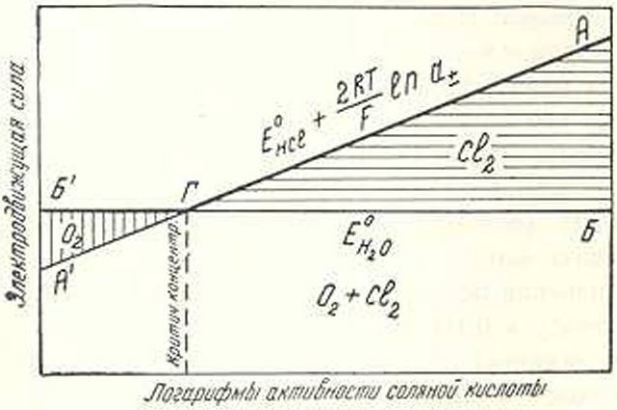
$$E_p = E^0_{HCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(H_2)^{1/2}(Cl_2)^{1/2}}{(H^+)\,(Cl^-)}, \qquad (2)$$

где E_p —электродвижущая сила поляризации, а $E^0_{H_2O}$ и E^0_{HCl}— обратимые потенциалы образования воды и соляной кислоты в нормальных условиях. Если парциальные давления газов равны одной атмосфере и изменение термодинамической активности воды незначительно, тогда уравнения (1) и (2) примут следующий вид:

$$E_p = E^0_{H_2O}, \qquad (3)$$

$$E_p = E^0_{HCl} + \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}, \qquad (4)$$

где $a_{\pm}$—термодинамическая активность соляной кислоты. Согласно этой термодинамической теории, от А до Г (фиг. 1) должен выделять-



Фиг. 1. Совместное выделение хлора и кислорода при обратимых условиях из растворов HCl

ся хлор, в точке Г—смесь хлора и кислорода, а от Г до Б'—только кислород. Очевидно, что в точке Г парциальное давление отдельных газов ниже одной атмосферы и, кривая АГБ' не может иметь резкого перелома. Однако с практической точки зрения возможно по методу интерполяции определить точку Г, т. е. критическую концентрацию и потенциал разложения воды в растворах соляной кислоты.

Предполагая, что хлор и кислород выделяются в равновесном условии, при атмосферном давлении, уравнение (1) и (2) можем преобразовать в

$$E^0_{H_2O} - E^0_{HCl} = 0{,}118 \log a_{\pm} + 0{,}0148 \log \frac{(O_2)}{(Cl_2)^2}, \qquad (5)$$

где (O_2) и (Cl_2)—парциальные давления кислорода и хлора. Если нам известны нормальные потенциалы разложения воды и соляной кисло-

ты, то возможна проверка этого уравнения лишь одним измерением молярного процента хлора, так как $(O_2)=1-(Cl_2)$.

На фиг. 1 видно, что, если приложенный потенциал увеличить до соответствующей величины, то на аноде можно одновременно получить кислород и хлор, независимо от концентрации раствора. Этот результат не может быть объяснен с термодинамической точки зрения, так как уравнение (5) относится к обратимым процессам, между тем как процессы электролиза обычно необратимы. Таким образом, следует знать не только термодинамически необходимые, но и кинетически достаточные условия процесса. Чтобы уравнение (5) носило реальный характер, следует внести в него исправления, которые зависят от скорости реакции выделения кислорода и хлора, т. е. от плотности тока. Необходимо, во-первых, определить потенциалы разложения воды и соляной кислоты при определенных плотностях тока; но этого еще недостаточно. Чтобы показать влияние приложенного высокого потенциала на процесс электролиза соляной кислоты, необходимо преобразовать уравнение (5) с внесением в него некоторой функции, выражающей связь между электродвижущей силой поляризации и плотностью тока.

Таким образом, общий вид уравнения (5) будет:

$$(E^0_{H_2O}-E^0_{HCl})'=0{,}118\log a_{\pm}+0{,}0148\log\frac{1-(Cl_2)}{(Cl_2)^3}+f(I). \qquad (6)$$

В уравнении (6) величины $(E^0_{H_2O}-E^0_{HCl})'$ и $f(I)$ должны быть определены, исходя из опытных данных.

Для определения потенциалов разложения обыкновенно пользуются формулой Леблана

$$I=\frac{V-E_p}{R}. \qquad (7)$$

Предполагается, что вместе с повышением плотности тока поляризационная электродвижущая сила доходит до максимального постоянного значения и экстраполированием кривых I—V определяется точка пересечения оси приложенного потенциала (V), которая называется „потенциалом разложения раствора". Ввиду того, что электродвижущая сила поляризации не доходит до какого-то постоянного значения, очевидно, что предложенный метод ненадежен. Кроме того, значения потенциалов разложения необратимых процессов могут иметь теоретический и практический смысл только тогда, когда они даны при определенной плотности тока, когда реакция идет в определенных физических и химических условиях. К сожалению, в литературе для потенциалов разложения не указаны значения соответствующих плотностей тока. Таким образом, данное Лебланом [3] значение потенциала разложения воды 1,7 вольта ненадежно [4]. Можно сказать, что эта величина неправильна в случае растворов HCl, как это видно из данных самого Леблана.

На основании опытных данных, полученных при изучении зависимости между приложенным потенциалом и силой тока, нами было показано (5), что ход кривых I—V можно выразить следующим дифференциальным уравнением

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{\beta + RI}. \qquad (8)$$

При интегрировании уравнения (8) с введением некоторых упрощающих допущений нами было выведено следующее уравнение, удобное для определения потенциала разложения, как функции силы тока

$$V_i' = V - IR - \beta \ln \frac{I}{I_i}. \qquad (9)$$

где V_i'—потенциал разложения при плотности тока I_i, а β— коэффициент дифференциального уравнения электролиза, характеризующий суммарную электрохимическую реакцию, протекающую в электролизере. Для очищенных горячей азотной кислотой гладких платиновых электродов $\beta = 0{,}1 \pm 0{,}01$ вольта при образовании водорода и кислорода и $0{,}003 \pm \pm 0{,}005$ вольта при образовании водорода и хлора. Кривые V—log I растворов соляной кислоты изменяют направление приблизительно при плотности тока 0,5 *мА/см²*, соответствующей выделению пузырьков водорода. Очевидно, что I_i — особая точка на логарифмической поляризационной кривой, определенной экспериментально.

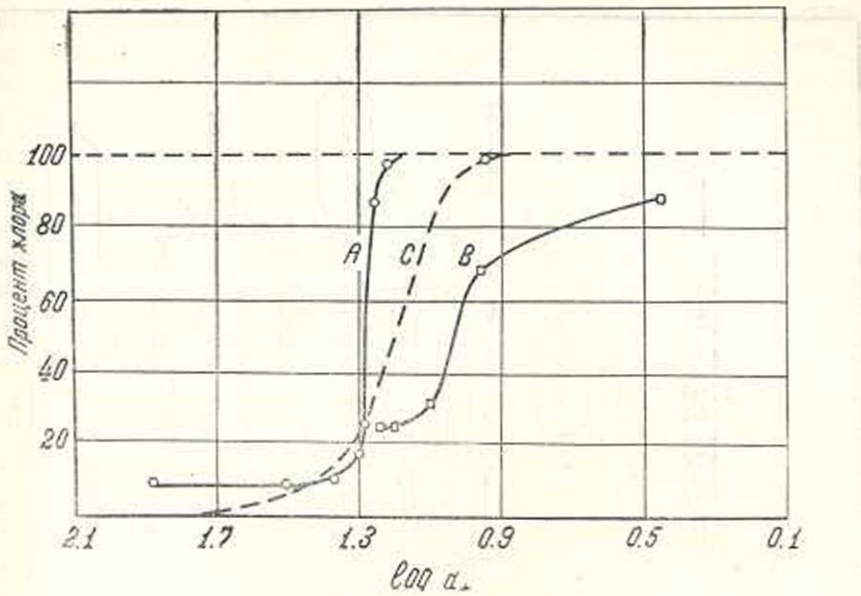
Используя значения потенциалов разложения растворов соляной кислоты при 0,5 *мА/см²*, по методу интерполяции, нами было показано, что потенциал разложения воды в растворах соляной кислоты равен— 1,495 вольта при 0,5 *мА/см²*, а критическая концентрация—0,05Н. Среднее значение потенциала разложения соляной кислоты при 0,5 *мА/см²* и $a_\pm = 1$ приблизительно равно нормальному потенциалу хлора. Таким образом, взяв его величину равной—1,3594 вольта, уравнение (6) преобразуется в

$$-0{,}1356 = 0{,}118 \log a_\pm + 0{,}0148 \log \frac{1-(Cl_2)}{(Cl_2)^2} + f(I). \qquad (10)$$

Очевидно, что, когда $I = 0{,}5$ *мА/см²*, то по условию $f(I) = 0$. В этом случае уравнение (10) даст формулу совместного выделения хлора и кислорода при постоянной плотности тока в 0,5 *мА/см²*. На фиг. 2 представлена кривая (С) молярных процентов хлора в зависимости от $\log a_\pm$ при 0,5 *мА/см²*, найденных из (10).

Экспериментальная часть

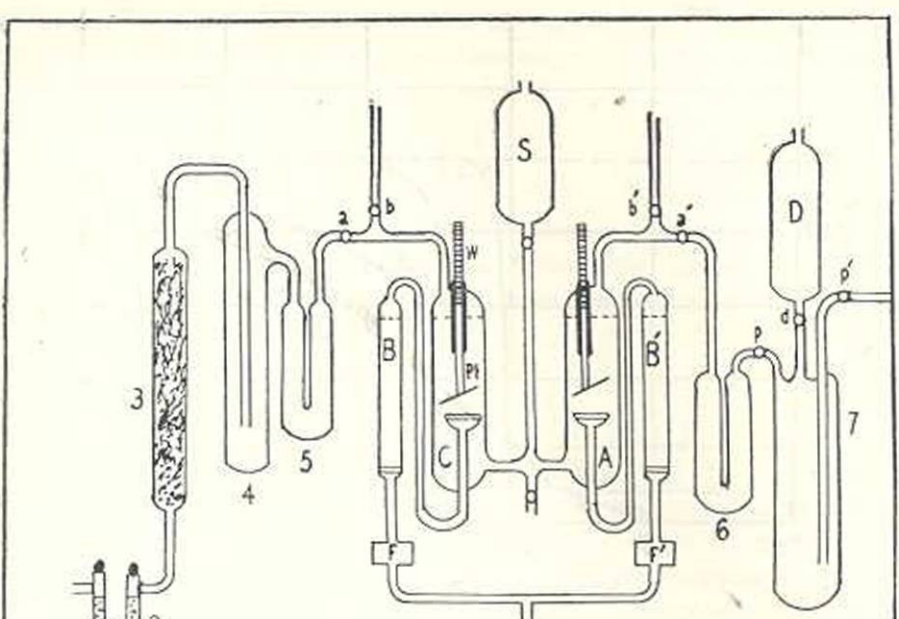
Опыты ставились в 0,0142—0.9750 Н растворах соляной кислоты. Измерения приложенного потенциала и силы тока производились потенциометрическим методом. Израсходованное количество электричества определялось графическим интегрированием кривых си-



Фиг. 2. Изменение процента хлора при электролизе HCl. C—вычисленная кривая при постоянной плотности тока 0,5 *мА/см*², A—данные при 0,5—2,5 *мА/см*², B—данные при 2,5—8,5 *мА/см*².

лы тока в зависимости от времени. Количественное определение водорода и хлора производилось в аппарате, представленном на фиг. 3, состоящем из двух частей: U-образной ячейки и анализаторов для определения количества хлора и водорода. A и C—анодные и катодные пространства. Электроды—из гладкой платиновой пластины, каждый поверхностью в 1 *см*² с расстоянием между ними в 20 *см*. Платиновые пластины припаиваются к платиновым проволокам, которые в свою очередь припаиваются к вольфрамовым проволокам. Места соединения проволок платины и вольфрама предохраняются тонкой стеклянной рубашкой. Эта стеклянная рубашка показана на фигуре в виде двух толстых линий. Уровень раствора отмечен пунктирной линией. Место соединения платины с вольфрамом выше поверхности раствора. Электроды находятся приблизительно на расстоянии 2 *см* от стеклянных фильтров, сквозь которые можно пропускать какой-либо газ через два отделения ячейки, независимо друг от друга. Электроды очищаются концентрированной азотной кислотой, промываются дистиллированной водой, спиртом и, наконец, ацетоном. Ячейка, после высушивания струей сухого и чистого воздуха, заполняется раствором.

Через аппарат (I) пропускается очищенный азот для удаления выделяющихся газов. Азот очищался от следов кислорода пропусканием над активной медью при 200° C по методу Меера и Ранжа [6]. Газ на своем пути сушился над $CaCl_2$ и проходил через CO_2—ацетонный холодильник и поступал в аппарат через I. Для предотвращения испарения воды в ячейке азот пропускался через барботеры B и B′, за-



Фиг. 3. Схема прибора для определения количества хлора и водорода при электролизе HCl.

полненные растворами соляной кислоты, подвергавшимися электролизу. После 48-часового пропускания азота концентрация соляной кислоты в ячейке не менялась.

Скорость прохождения азота, определявшаяся ртутными реометрами F и F′, была постоянна для каждого опыта и равна 25—35 *см³/мин.* Смеси газов, выходящие из обоих отделений ячейки, пропускались через холодильники с охлаждающей смесью из CO_2 и ацетона (5,6) и жидкого азота (4,7). Контрольные опыты показали, что кислород не конденсируется в холодильнике жидкого азота, если скорость течения азота равна 25—35 *см³/мин.*

Водород, образующийся на катоде, определялся следующим образом: очищенная от водяных паров смесь водорода и азота пропускалась над CuO (3) при 400° С. Выделявшаяся вода поглощалась $CaSO_4$ (2) и взвешивалась. Хлор, образующийся на аноде, охлаждался в холодильнике жидкого азота (7), куда добавлялся иодистый калий из D, и полученный иод титровался раствором тиосульфата натрия. По окончании электролиза в течение 2 часов через раствор пропускался азот для удаления из раствора возможных остатков хлора и водорода. Эти газы количественно можно удалить в течение одного часа.

Наличие воздуха в катодном пространстве определялось следующим образом: в конце водородного анализатора ставился сосуд с

$CaSO_4$ (2) и после продолжительного пропускания азота взвешивался до установления постоянного веса. Ввиду симметричности аппарата можно предполагать, что если из катодного отделения удален воздух, то его нет и в анодном отделении. После полного удаления воздуха холодильники ставились на свои места, производилось еще одно взвешивание сосуда с $CaSO_4$ и начинался электролиз.

Результаты, полученные при низких плотностях тока (0,15—4,55 *мА/см²*), даются в таблице 1. С течением времени приложенный потенциал поднимается (столбцы 2 и 3), а сила тока понижается (столбцы 4 и 5). Теоретические количества выделяющихся хлора и водорода (в пересчете на воду) вычислены на основании закона Фарадея (столбцы 6 и 8).

Таблица 1

Результаты анализа хлора и водорода, образующихся при электролизе соляной кислоты при низких плотностях тока (0,15—4,55 *мА/см²*)

Нормальность	Потенциал в вольтах		Плотность тока в *мА/см²*		Хлор (в *мг*)		Вода (в *мг*)	
	в нач.	в конце	в нач.	в конце	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено
0,9750	1,832	2,132	4,55	2,50	57,60	57,00	14,60	16,00
0,9700	1,832	2,110	4,50	2,54	40,98	20,28	10,41	10,0
0,4809	1,954	2,164	3,60	2,28	42,03	42,03	10,68	12,0
0,4809	1,960	2,192	3,60	1,95	70,96	70,59	18,03	17,2
0,1428	2,262	2,358	1,62	0,96	25,85	25,08	6,50	5,0
0,0711	2,318	2,390	1,60	0,65	13,06	13,70	3,20	1,0
0,0675	2,330	2,416	0,87	0,53	12,35	10,78	3,0	2,5
0,0650	2,373	2,424	0,72	0,25	10,90	2,70	2,60	1,2
0,0650	2,376	2,450	0,85	0,28	9,50	1,80	3,40	1,6
0,0625	2,365	2,460	0,72	0,22	8,29	1,30	2,10	0,5
0,0500	2,384	2,466	0,56	0,22	7,15	0,60	1,81	0,0
0,0357	2,424	2,900	0,50	0,18	6,40	0,60	1,60	0,0
0,0142	2,442	2,276	0,24	0,11	4,50	0,60	1,20	0,0
0,0142	2,452	2,480	0,26	0,15	3,90	0,90	1,00	0,0

В растворах, концентрацией выше 0,07Н, количество выделяющегося хлора меньше теоретического на 0,5—0,6 *мг*. Количество воды, вычисленное согласно закону Фарадея, также меньше, и эта разница всегда колеблется. Аналогичные опыты были поставлены при высоких плотностях тока. Результаты даются в таблице 2. Здесь также наблюдается, что количество полученной воды меньше теоретически вычисленного*. Данные таблиц 1 и 2 представлены на фиг. 2, дающем выход хлора по току в зависимости от логарифма активности растворов соляной кислоты. На рисунке кривая А показывает результат, полученный при низких силах тока, а кривая В—при высоких. Как было указано выше, С—кривая, построенная на основании теоретических расчетов при плотности тока в 0,5 *мА/см²*.

* В разбавленных растворах водород не обнаруживается (табл. 1). Это можно объяснить тем, что количество обнаруживаемого водорода вообще на 1—2 *мг* меньше теоретически вычисленного. Интересно отметить, что в холодильнике жидкого азота (в катодном отделении) обнаруживается приблизительно 1 *мг* хлора. Если предположить, что в разбавленных растворах HCl при малых плотностях тока возникают атомарный водород и он соединяется с хлором, то ясно, что водород невозможно обнаружить. Не следует забывать, что при плотности тока ниже 0,5 *мА/см²* ни в одном опыте не обнаружено пузырьков водорода [5].

Таблица 2

Результаты анализа хлора и водорода, образующихся при электролизе соляной кислоты при 2,25—8,98 *мА/см²*

Нормальность	Плотность тока в *мА/см²*		Хлор в *мг*		Вода в *мг*	
	в нач.	в конце	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено
0,7809	8,95	7,40	126,00	115,10	30,10	31,60
0,1423	4,50	3,33	50,18	35,42	12,50	12,90
0,1020	3,98	2,90	49,96	16,00	12,30	12,00
0,0780	3,40	2,65	37,03	9,20	9,20	8,20
0,0575	3,01	2,25	37,82	9,40	9,50	7,00

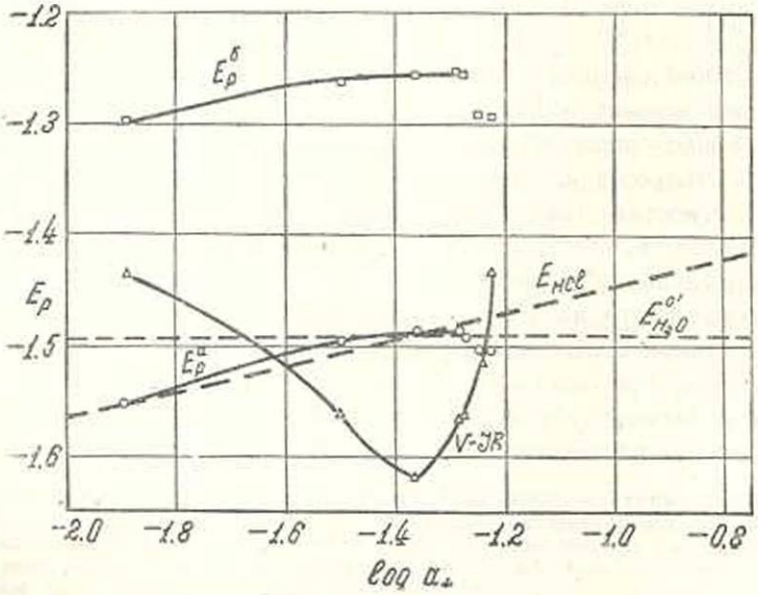
Для вычисления парционального давления газов следует сделать дополнительные предположения ввиду того, что через раствор пропускается азот. взяв для этого два крайних случая и принимая общее давление газов равным одной атмосфере.

а) На аноде хлор и кислород смешаны друг с другом, но не с азотом. Водород на катоде также не смешан с азотом.

б) На аноде азот смешан с хлором и кислородом, а на катоде—с водородом.

Чтобы определить, какое из двух предположений ближе к действительности, можно сверить измеренное значение э. д. с. поляризации с вычисленными и определить $E^0_{H_2O}$ согласно указанным выше двум предположениям.

На фиг. 4 обобщены результаты. Две линии представляют кри-



Фиг. 4. Изменение вычисленных (E_p^a, E_p^b) и измеренных (V—IR) электродвижущих сил поляризации при электролизе HCl.

вые потенциала разложения соляной кислоты E_{HCl} и воды $E^0_{H_2O}$ при 0,5 *мА/см*². Измеренные значения электродвижущей силы поляризации (E_p) представлены в виде светлых треугольников. Полученные опытные данные нельзя полностью подвергнуть анализу. Однако видно, что правильнее принимать предположение *а*, чем *б*. Этот результат понятен потому, что газы образуются в виде пузырьков под атмосферным давлением, и при достаточно высокой плотности тока скорость выделения пузырьков большая. Азот может проникать в пузырьки хлора и водорода диффузией через раствор. Так как концентрация азота незначительна и диффузия является в общем медленным процессом, а газовые пузырьки образуются быстро, проникновение азота в пузырьки хлора, кислорода и водорода весьма маловероятно.

Таким образом, уравнение (10) преобразуется в

$$-0.1356 = 0{,}118 \log a_{\pm} + 0{,}0148 \log \frac{(1 - N_{Cl_2})}{(N_{Cl_2})^2} + f(I), \qquad (11)$$

где N_{Cl_2}—молярная доля хлора.

Ввиду того, что значение β для образования кислорода и водорода больше, чем для хлора и водорода, кривая С, при плотности тока выше 0,5 *мА/см*², должна сдвигаться влево. Этим объясняется положение кривой А, но не В. Ясно, что сильное повышение плотности тока должно выражаться в виде какой-то другой функциональной зависимости.

Факты показывают, что молярный процент кислорода возрастает: а) с повышением плотности тока и б) с разбавлением раствора соляной кислоты. При постоянном значении $(E^0_{H_2O} - E^0_{HCl})'$, т. е.— 0,1356, активность соляной кислоты должна уменьшаться, если молярный процент хлора уменьшается. Ясно, что должна существовать какая-то зависимость между плотностью тока и эффективной активностью HCl. Расчеты показывают, что разность между вычисленными и измеренными значениями $\log a_{\pm}$, т. е. $\triangle \log a_{\pm}$, меняется с изменением плотности тока согласно следующему уравнению:

$$\triangle \log a_{\pm} = -\log \frac{I}{I^{00}},$$

где $I^{00} = 2{,}28$ *мА/см*². Таким образом уравнение (11) можно представить в следующем виде:

$$-0.1356 = 0{,}118 \left[\log a_{\pm} - \log \frac{I}{I^{00}} \right] + 0{,}0148 \log \frac{(1 - N_{Cl_2})}{(N_{Cl_2})^2}. \qquad (12)$$

В этом виде уравнение применяется для плотностей тока выше 2,28 *мА/см*²; оно показывает положение кривой В по отношению к С.

Подобное уравнение можно вывести и для объяснения положения кривой А по отношению к кривой С.

$$-0{,}1356 = 0.118 \log a_{\pm} + 0{,}184 \log \frac{I}{I_t} + 0{,}0148 \log \frac{(1 - N_{Cl_2})}{(N_{Cl_2})^4}, \qquad (13)$$

где $0{,}184 \log \frac{I}{I_t}$ —суммарное перенапряжение для хлора и кислорода, $I_t = 0{,}5$ *мА/см*^{2}.

Уравнения (12) и (13) показывают с количественной стороны совместное выделение кислорода и хлора. Можно легко объяснить поправки, введенные на перенапряжение в уравнении (13). Что же касается уравнения (12), то из него, повидимому, вытекает, что при плотности тока выше 2,28 *мА/см*^{2} перенапряжение зависит от изменений концентраций раствора.

Наши опыты показывают, что, когда два различных иона при определенных энергетических условиях конкурируют друг с другом, перенапряжение зависит от изменения эффективной активности раствора непосредственно вокруг электрода. Если сказанное отнести, в частности, к совместному выделению хлора и кислорода, то можно сказать, что при электролизе HCl выделение кислорода имеет место только в ограниченных пределах концентрации раствора. Влияние высокой плотности тока сказывается на изменении эффективной концентрации раствора непосредственно у анода и приближает ее к концентрации, способствующей образованию кислорода.

Проведенные исследования показывают, что критическая концентрация, способствующая образованию кислорода, близка к 0,05H соляной кислоте, когда на аноде не образуется хлора. При этой концентрации измеренная электродвижущая сила поляризации доходит до минимума (фиг. 4).

Сопоставление дифференциального уравнения электролиза с результатами анализов хлора показывает, что I^{∞} не произвольно. Фиг. 5 показывает зависимость $\frac{\Delta I}{\Delta V}$ от I для 0.975H, HCl. Из фигуры видно что опытные данные можно выразить двумя дифференциальными уравнениями.

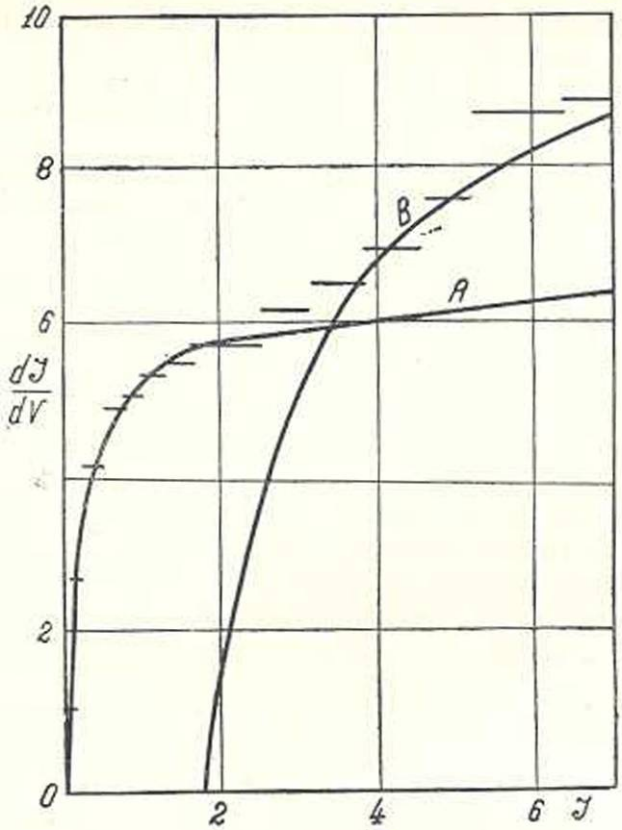
Кривая A выражается дифференциальным уравнением

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{0{,}03 + 155\,I}$$

и соответствует только плотностям тока до 2,5 *мА/см*^{2}. С другой стороны, кривую B можно представить в виде следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{0{,}1 + 92\,I}.$$

Из полученного значения β видно, что выделение кислорода начинается только после достижения плотности тока выше 2,5 *мА/см*^{2}. Это говорит о том, что для сохранения в двойном слое определенного количества гидроксильных ионов необходима некоторая мини-



Фиг. 5. Влияние плотности тока на ход электролиза 6 в 1Н соляной кислотой, согласно дифференциальному уравнению электролиза.

мальная скорость ионов. Надо предполагать, что происходит конкуренция между ионами хлора и ионами гидроксила, прежде чем они занимают определенное положение в двойном слое, из чего следует, что образование преобладающего количества кислорода при потенциале выше 1,495 вольта можно, по всей вероятности, объяснить большей скоростью движения ионов гидроксила. Надо отметить, что количество образующегося хлора нельзя уменьшить ниже определенного минимального значения, и это значение тем выше, чем выше концентрация раствора или сила тока. Таким образом, нельзя сказать, что в растворах, более разбавленных чем 0,05Н, хлор не выделяется—это возможно, по всей вероятности, при высокой силе тока. Эти довольно сложные вопросы имеют определенный интерес, особенно в связи с электролитическим получением кислородосодержащих кислот хлора.

Выводы

Исследовано явление совместного выделения хлора и кислорода при электролизе 0,0142—1Н растворов соляной кислоты в пределах плотностей тока от 0,5 до 8,5 $мА/см^2$.

Установлено следующее:

а) Совместное выделение хлора и кислорода можно представить следующим уравнением

$$E^0_{H_2O} - E^0_{HCl} = \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(1 - N_{Cl_2})}{(N_{Cl_2})^2} + F(i),$$

где $E^0_{H_2O} - E^0_{HCl}$ — разность потенциалов разложения воды и соляной кислоты при 0,5 $мА/см^2$, $a_{\pm}$ — термодинамическая активность HCl. N_{Cl_2} — молярная доля хлора, а $f(i)$ — поправка для случаев применения плотности тока выше 0,5 $мА/см^2$. Выведен вид функции $f(i)$ для различных интервалов концентрации HCl и плотностей тока.

б) При электролизе растворов соляной кислоты выделение кислорода имеет место только в ограниченных пределах концентрации HCl, приблизительно равных 0,05Н.

в) В концентрированных растворах соляной кислоты образование кислорода возможно только тогда, когда плотность тока доходит до определенного значения, приближающегося к 2,3 $мА/см^2$. Влияние плотностей тока выше 2.3 $мА/см^2$, повидимому, сказывается на изменении эффективной концентрации непосредственно у анода и приближает ее к концентрации, способствующей выделению кислорода, т. е. 0,05Н соляной кислоты.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 3 X 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. *Изгарышев Н. А.* Электрохимия и ее технические применения. Москва, 1931.
2. *Стендер В. В.* Электролитическое производство хлора и щелочей. Ленинград, 1935.
3. *Le Blanc M. Z. Phyz. chem.*, **12**, 333 (1893).
4. *Туров П. П., Скобец Ч. М.*, ЖФХ, **24**, 694 (1950).
5. *Крмоян Т. В.* Изв. АН Арм. ССР, № 3, 205 (1949).
6. *Meyer P. R., Range O.* Ang chemie, **52** 637 (1939).

Տ. Վ. Կրմոյան

ԱՂԱԹԹՎԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ՔԼՈՐԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Աղաթթվի էլեկտրոլիզի ժամանակ անոդի վրա առաջացող թթվածնի և քլորի քանակները կախված են պրոցեսի պայմաններից։ Պրոցեսի ընթացքը ձանձի է ընդհանրապես, սակայն գրականության մեջ չկան քանակական տեղեկություններ։ Բացի այդ, մինչև այժմ քիչ է ուսումնասիրված եղել այն հարցը, թե անջատված քլորի մոլյար տոկոսն ինչպես է կախված հոսանքի խտություններից։

Հոդվածում շարադրված են այս հարցերի կապակցությամբ հեղինակի ստացած տվյալները։ Նկար 2-ում ամփոփված են յուրաքանչյուր էկվիվալենտ էլեկտրականության համար առացված քլորի քանակը նվազ (A կոր)

և բարձր (B կոր) հոսանքի խտությունների համար։ C կորը 0,5 մա/սմ² հոսանքի խտության համար որոշ ենթադրությունների հիման վրա հաշված թեորետիկ կորն է։ Ինչպես երևում է, այս դեպքում տեղի ունի մրցող ռեակցիաների մի երևույթ։ Եվ իրոք, հաշվումները հաստատում են, որ աղաթթվի խիտ լուծույթներում և բարձր հոսանքի խտությունում թթվածնի առաջացումը հնարավոր է միայն այն դեպքում, երբ անոդի անմիջական շրջանակում աղաթթվի կոնցենտրացիան մոտենում է մինիմում մի արժեքի՝ 0,05N։ Ուշագրավ է այն երևույթը, որ երբ ռեակցիայի համար հարկավոր ակտիվության էներգիան նպաստավոր է լինում թե՛ քլորի և թե՛ թթվածնի առաջացման համար, ապա տիրապետող է դառնում թթվածնի առաջացումը։ Հավանական է, որ քլորիդների էլեկտրոլիզի ժամանակ ընթացող կողմնակի և բարդ ռեակցիաները, ընդ որում առաջանում են օքսիքլորիդներ, տեղի են ունենում ակտիվ թթվածնի ատոմների և կամ մոլեկուլների սկզբնական առաջացման ճանապարհով։