

Пользуясь тем, что каждый электролит имеет свой потенциал разложения, можно из смеси солей выделять в определенной последовательности один за другим содержащиеся в солях металлы, постепенно поднимая напряжение. На этом основан *электрохимический анализ*.

Ниже (в § 41) пояснены причины, обуславливающие существование потенциала разложения.

§ 38. Вторичные реакции на электродах. Применения электролиза

Для применений электролиза главное значение имеют явления, происходящие на поверхности электродов, где электронный поток в металлических частях цепи сменяется ионными потоками в электролите. Ионы не способны проникнуть в металл, как электроны не способны перейти в раствор. Движение тех и других останавливается на поверхности электрода, и здесь происходит их взаимная нейтрализация.

Первичные продукты электролиза чаще всего вступают в химическую реакцию с электролитом, и на электродах выделяются продукты вторичных, побочных реакций. В промышленных применениях электролиза электролит составляют так, чтобы дать вторичным химическим реакциям нужное направление.

Первичные продукты электролиза могут вступить также в химическое взаимодействие с материалом самих электродов. Обычно это представляется нежелательным. Тогда применяют электроды из химически инертных и нерастворимых материалов (платина, графит).

Побочные реакции могут заключаться также во взаимодействии катодных и анодных продуктов электролиза. Этого можно избежать, разделяя анодное и катодное пространства ванны пористой перегородкой, не задерживающей движения ионов, но препятствующей непосредственному смешению анодного и катодного растворов.

Вследствие вторичных реакций конечные продукты электролиза обычно отличаются от тех, которые возникают вначале. Рассмотрим наиболее важные для применений случаи электролиза, сопровождающегося побочными реакциями.

1. На катоде выделяется металл, разлагающий воду. Если подвергать электролизу водный раствор обыкновенной соли (NaCl), то выделяющийся на катоде натрий, очевидно, не сохранится в металлическом виде, а, действуя на воду, будет выделять из нее водород и образовывать едкий натр. Вместе с хлором, выделяющимся на аноде, мы имеем, следовательно, три продукта электролиза, из которых едкий натр представляет наибольшую промышленную ценность. Ради получения едкого натра и водорода *электролиз раствора поваренной соли* производят в крупном масштабе. Едкий натр и хлор служат основой для ряда химических производств, водород применяется для автогенной сварки, для синтеза аммиака и т. д.

2. На аноде разряжается остаток кислородной кислоты. При *электролизе раствора глауберовой соли* Na_2SO_4 ион SO_4^{2-} , разрядившись на аноде, превращается в молекулу SO_4 , в которой сера имеет валентность 8, тогда как максимальная ее валентность 6. Поэтому молекула SO_4 является неустойчивой и отщепляет лишний кислород, превращаясь в молекулу серного ангидрида SO_2 , которая в свою очередь соединяется с водой и образует серную кислоту H_2SO_4 . Имеем, следовательно, четыре продукта электролиза: H_2 и NaOH на катоде, O_2 и H_2SO_4 на аноде. Этот случай электролиза представляет для нас большой интерес в связи с наличием в Карабугазском заливе неисчерпаемых запасов глауберовой соли, которую можно таким путем превращать непосредственно в важнейшие химические продукты — в серную кислоту и едкий натр.

3. Выделяющийся на аноде кислород окисляет материал анода. Если какая-либо слабая кислородная кислота (например, хромовая) подвергается электролизу при алюминиевом аноде, то освобождающийся

ся на аноде кислород окисляет алюминий, образуя на его поверхности тончайшую стеклообразную пленку Al_2O_3 , обладающую высокой механической и диэлектрической прочностью. Этот тип электролиза, так называемый *анодный процесс*, получил широкое распространение в качестве лучшего способа поверхностной обработки деталей из алюминия и его сплавов, предназначенных для автомобилей и для самолетов, в целях предохранения их от коррозии.

Кроме того, электролитическое окисление алюминия дает возможность изготовлять конденсаторы большой емкости при их малом объеме. Алюминиевая жесть и электролит, в который она погружена, являются обкладками этого конденсатора, а образованный на жести слой Al_2O_3 является разделяющим их диэлектриком. Ввиду крайней тонкости этого слоя расстояние между обкладками очень мало и соответственно емкость такого *электролитического конденсатора* велика.

Образование изолирующего окисного слоя на алюминии имеет еще одно своеобразное применение: электролитический сосуд с алюминиевым электродом и раствором буры, включенный в цепь переменного тока, проводит ток только в одном направлении — «выпрямляет» ток (*электролитический выпрямитель*).

В случае алюминиевого анода цепь побочных реакций на аноде обрывается на образовании окисла, так как окись алюминия нерастворима в кислотах. Окислы других металлов в кислотах растворимы, и цепь побочных реакций на аноде обогащается еще одним звеном.

4. Окись металла реагирует с кислотой. При электролизе медного купороса $CuSO_4$ на катоде осаждается медь, а на аноде, как и в случае электролиза глауберовой соли, образуются O и H_2SO_4 . Если в качестве анода взята медная пластинка, электролитический кислород окисляет медь, а серная кислота растворяет окись меди, вновь образуя медный купорос. Электролиз сводится к осаждению меди на катоде и растворению медного анода. Состав электролита при этом не меняется, так как каждой распавшейся молекуле $CuSO_4$ отвечает образование новой молекулы $CuSO_4$ у анода. В результате медь как бы переносится с анода на катод.

Данный тип электролиза лежит в основе почти всех видов гальванического покрытия (*гальваностегии*)¹⁾. Деталь, подлежащую покрытию тем или иным металлом, помещают в качестве катода в раствор соли этого металла. В качестве анода берут пластины металла, предназначенного служить покрытием.

При электролитическом осаждении металла последний оседает преимущественно на тех участках катода, где силовые линии поля сгущаются, т. е. на остриях и ребрах. Поэтому при гальваническом осаждении металлов, чтобы получить равномерный слой, недостаточно пользоваться одной анодной пластинкой. Желательно покрываемый предмет окружать анодными пластинками со всех



Борис Семенович Якоби
(1801—1874).

¹⁾ От имени итальянского физика Гальвани и греч. *stegē*—п о к р ы т и е.

сторон, чтобы обеспечить равномерное распределение силовых линий по всей поверхности катода.

Метод гальванических покрытий был впервые разработан в 1838 г. русским академиком Б. С. Якоби. Им же была создана *гальванопластика*—электролитическое воспроизведение предметов. Для воспроизведения рельефных изображений или предметов с них сначала изготавливают вдавливанием негатив из воска, гуттаперчи или гипса. Покрывая поверхность негатива тонким графитовым порошком, делают ее проводящей, после чего электролитически осаждают на ней металл.

Широчайшее применение в настоящее время имеют: гальванотехническое *оцинкование*—покрытие цинком железных предметов, в частности железных проволок, *никелирование*, *хромирование* и *покрытие кадмием* многих деталей в машиностроении и разнообразных изделий. Медные и никелевые гальванотехнические покрытия используют в типографском деле, серебряные и золотые— в ювелирном и т. д. На гальванотехнические процессы ежегодно в мире расходуется ток (считая на непрерывную работу) в десятки миллионов ампер.

Электролитические процессы, аналогичные тем, которые служат для гальванотехнических покрытий, применяют в промышленности для *электролитического получения металлов* из растворов их солей и для *электролитической очистки (рафинировки¹⁾) металлов*. Электролизом ежегодно добывают сотни тысяч тонн меди из растворов медного купороса, большие количества цинка и других металлов.

Поскольку малейшие примеси существенно снижают электропроводность меди, то медь, из которой изготавливают провода электролитически очищают до степени чистоты в 99,99%. На одну эту очистку меди ежегодно в мире расходуется ток (считая на непрерывную работу) в сотни миллионов ампер.

Наряду с электролизом водных растворов солей громадное промышленное значение имеет *электролиз расплавленных солей*. Из расплавленного едкого натра

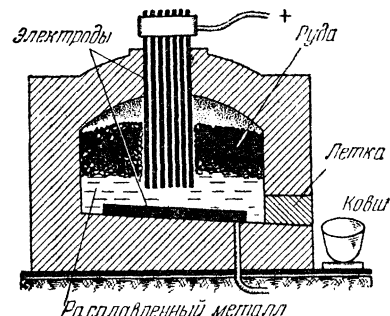


Рис. 133. Схема электролитической печи.

(NaOH) электролизом при температуре около 330°C добывают натрий. Из расплавов MgCl_2 и CaCl_2 добывают магний и кальций. Особенно важным является электролитическое получение алюминия из расплава, который представляет собой раствор глинозема (Al_2O_3) в криолите (Na_2AlF_6). Электролиз ведут при 900°C в электролизере, который построен из железа, а внутри выложен плотно запрессованной угольной массой. Эта угольная масса служит катодом, сверху расположены угольные аноды (рис. 133). Выделяющийся на катоде алюминий получается в расплавленном состоянии. В связи с особым значением алюминия для самолетостроения производство алюминия осуществляется в некоторых странах, в частности в СССР, в большом масштабе. О количестве электроэнергии, потребной для этой цели, можно судить по расходу электроэнергии на производство 1 т алюминия—приблизительно 25 000 квт·ч.

Следует отметить еще одно применение электролиза—*электролитическую полировку поверхностей*. Этот новый метод обработки поверхности металлических изделий в недавнее время был разработан советскими инженерами. В данном случае электролиз используется не для осаждения металла, а для растворения различных случайных выступов на поверхности металлического изделия. Когда изделие служит в электролитической ванне анодом, то на всех микро-

¹⁾ От франц. *rafiner*—о ч и щ а т ь.

пических выступах поверхности изделия происходит сгущение силовых линий электрического поля, вследствие чего металл здесь растворяется быстрее чем на гладких местах поверхности.

Явление электролиза наряду с другими механическими и тепловыми процессами использовано также в изобретенном советскими инженерами способе *анодно-механической резки металлов*. Резка металла по этому способу производится тонким быстро вращающимся металлическим диском, который смачивается электролитом особого состава. Этот диск служит катодом, а разрезаемый металл—анодом. В местах их контакта благодаря большой плотности тока происходит быстрое растворение металла. Бруски твердого сплава «победита» разрезаются указанным способом в десятки раз быстрее, чем при использовании «алмазного диска».

§ 39. Подвижность ионов и электропроводность растворов

Электропроводность электролитов зависит от числа ионов в единице объема и от подвижности ионов.

Подвижность ионов определенного сорта выражается скоростью их перемещения в растворителе под действием электрического поля с падением потенциала в 1 в на 1 см.

Движение ионов можно обнаружить, например, проводя электролиз бесцветного раствора азотнокислого калия (KNO_3) в U-образной трубке, на дно которой посредством особой воронки осторожно введен ярко окрашенный раствор марганцовокислого калия (KMnO_4), причем этот раствор взят такой концентрации, чтобы его плотность по возможности не отличалась от плотности раствора азотнокислого калия. При включении тока движение ионов MnO_4^- , сообщающих раствору окраску, проявляется в перемещении к аноду границы окрашенной части электролита (рис. 134). Это перемещение ионов происходит со скоростью около 1 мм/мин, когда напряженность поля в электролите составляет примерно 3 в/см.

В подобных опытах можно непосредственно измерить подвижность различных окрашенных (или окрашивающих индикаторы) разновидностей ионов. Однако удобнее пользоваться другими, окольными, но более точными методами измерения подвижностей. Результаты этих измерений представлены в таблице на стр. 186. Численные значения экстраполированы для бесконечно больших разведений соответствующих электролитов. (Иногда подвижностью ионов называют произведение приведенных в данной таблице чисел на заряд, равный фарадею, т. е. на 96 500 кулонов.)

Как видно из таблицы, подвижности различных ионов независимо от знака и величины их зарядов имеют близкие значения (несколько десятитысячных долей сантиметра в секунду, или, что то же,

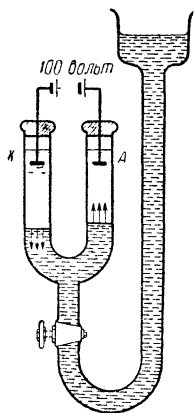


Рис. 134. Прибор для демонстрации движения ионов при электролизе.