

ŠTÚDIUM KATODICKÝCH JAVOV PRI AMALGÁMOVEJ ELEKTROLÝZE (II)

ZENO KAPIŠINSKÝ

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Úvod

V predchádzajúcej práci [1] sme naznačili teoreticky možný elektrochemický mechanizmus rozkladu sodíkového amalgámu za prítomnosti rozličných katiónov v solanke. Stanovili sme poradie účinnosti jednotlivých katiónov na rozklad nepolarizovaného a polarizovaného sodíkového amalgámu, ako aj vplyv koncentrácie nehrdzavejúcej ocele v solanke.

V tomto príspevku chceme načrtnúť jeden z možných spôsobov, ako by sa dalo zabrániť tvorbe mikrogalvanických článkov, ktoré podstatne zvyšujú koncentráciu vodíka v chlóre pri amalgámovej elektrolýze chloridu sodného.

Možnosť tvorby mikrogalvanických článkov pri amalgámovej elektrolýze je daná katiónmi prítomnými v solanke. Vzniku týchto článkov môžeme zabrániť dvojakým spôsobom:

a) kvantitatívnym vyzrážaním katiónov prítomných v solanke vhodnými analytickými metódami,

b) viazaním katiónov komplexotvorným činidlom do vhodného stabilného komplexu, ktorý sa by nerozkladal za bežných podmienok pri elektrolýze NaCl.

Experimentálna časť

Pri svojej práci sme využili druhý spôsob, t. j. viazali sme katióny prítomné v solanke do vhodného komplexu. Stabilitu a vhodnosť jednotlivých komplexov sme merali metódou uvedenou v práci [1].

Bežné organické komplexotvorné činidlá, ako je benzidín, dimetylglyoxim, urotropín, α -nitrozo- β -naftol, kyselina citrónová a kyselina šťavelová, tvoria s katiónmi nachádzajúcimi sa v solanke komplexy, ktoré nezabránia vzniku mikrogalvanického článku a neznižia vývoj vodíka pri rozklade sodíkového amalgámu. Niektoré z uvedených organických činidiel čiastočne znížili vývoj vodíka pri rozklade nepolarizovaného amalgámu, iné však po určitom časovom intervale zvyšovali vývoj vodíka, čo nasvedčovalo rozkladu a rozbitiu komplexu v silne alkalickom prostredí, ktoré sa pri rozklade vytvára.

Na základe experimentálnych údajov môžeme tvrdiť, že komplexy s včleneným katiónom rozkladajú nepolarizovaný sodíkový amalgám menej než komplexy s pričleneným katiónom.

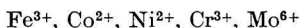
Najvhodnejším organickým komplexotvorným činidlom bol tanín, ktorý s kationmi v solanke vytváral vhodné komplexy. Tieto podstatne znížili vývoj vodíka a nerozkladali sa v silne alkalickom prostredí.

Pri skúšaní stability tanínových komplexov použili sme tanín o koncentrácii 0,5 g/1000 ml. Koncentrácia používaného sodíkového amalgámu bola 0,15 % váhových a koncentrácia kationov, ktoré sa nachádzali v solanke ako chloridy, bola 2,5 g/1000 ml. Pomer tanínu k príslušnému kationu bol 1 : 1. Množstvo vylúčeného vodíka za uvedených podmienok je zachytené v tab. 1.

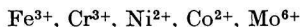
Tabuľka 1

Doba (sek.)	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Mo ⁶⁺
	$p_0 = 745$ mm Hg $t = 21$ °C H ₂ (ml)	$p_0 = 744$ $t = 21,5$ H ₂ (ml)	$p_0 = 741$ $t = 22$ H ₂ (ml)	$p_0 = 746$ $t = 24$ H ₂ (ml)	$p_0 = 742$ $t = 20$ H ₂ (ml)
15	0,2	0,1	0,4	0,3	0,9
30	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5
45	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3
60	0,1	0,15	0,2	0,2	0,2
75	0,15	0,12	0,22	0,2	0,2
90	0,05	0,1	0,1	0,3	0,2
105	0,05	0,2	0,2	0,2	0,1
120	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1
135	0,05	0,05	0,12	0,15	0,2

Z tab. 1 vyplýva, že najstabilnejší komplex je s kationom Fe³⁺ a najlabilnejší s kationom Mo⁶⁺. Poradie stability jednotlivých tanínových komplexov pri rozklade nepolarizovaného sodíkového amalgámu je:



Výhody použitia tanínu ako komplexotvorného činidla spočívajú predovšetkým v tom, že tvorí komplex takmer so všetkými škodlivými kationmi zo slabo kyslého až neutrálneho prostredia solanky. Komplexy sú stabilné aj v silne alkalickom prostredí. Rozbitie komplexu vplyvom teploty sme pozorovali asi pri 90 °C. Voľný chlór rozpustený v solanke nemá vplyv na tvorbu a rozklad tanínových komplexov, hoci sa čiastočne zmení poradie jednotlivých kationov:



Pri skúšaní vlastností tanínových komplexov s polarizovaným sodíkovým amalgámom použili sme elektrolyzér konštruovaný na základe týchto požiadaviek:

- zaistiť priebeh elektrolýzy tak, aby bol čo najviac pozorovateľný,
- prispôsobiť kapacitu priemyselného elektrolyzéra laboratórnym podmienkam,
- umožniť čo najmenší počet meraní v krátkom čase,
- skonštruovať kontrolné a analytické zariadenia tak, aby boli ľahko ovládateľné.

Opis takto konštruovaného elektrolyzéra, ako aj podmienky elektrolýzy uvádzame v práci [1].

Stabilitu jednotlivých tanínových komplexov sme merali tak, že k soľanke používanej pre elektrolýzu sme pridali známe množstvo príslušného katiónu s ekvivalentným množstvom tanínu. Ekvivalentné množstvo tanínu pre dané katióny sme určili z elektrickej vodivosti. V stanovených časových intervaloch určili sme množstvo vznikajúceho vodíka bežnou analytickou metódou. Neprijemnou vlastnosťou tanínových komplexov je, že za prítomnosti väčšieho množstva dochádza k zníženiu povrchového napätia soľanky, čím nastáva penenie a priebeh elektrolýzy sa stáva nepravidelným. Preto sme hľadali maximálne prípustnú koncentráciu jednotlivých katiónov, ktoré viazané v tanínovom komplexe nezvyšovali by percento vodíka v elektrolytickom kúpeli a nespôsobovali by penenie soľanky. Získané výsledky sú zachytené v tab. 2.

Tabuľka 2

Koncentrácia katiónov (g/l)	Ekvivalentné množstvo tanínu v ml (0,5 g/l)	% H ₂ (ml) $p_0 = 473$ mm Hg bez tanínu	$t = 24$ °C s tanínom
0,06 Fe ³⁺	6,9	8,7	2,1
0,06 Co ²⁺	1,6	10,6	3,4
0,04 Cr ³⁺	4,1	13,4	5,2
0,03 Ni ²⁺	2,7	12,5	4,2
0,03 Mo ⁶⁺	3,2	14,3	6,2

Pri zisťovaní vplyvu úhrnnej koncentrácie 0,22 g všetkých katiónov na jeden liter neutrálnej soľanky o zložení 0,06 g Fe³⁺, 0,06 g Co²⁺, 0,03 g Ni²⁺, 0,03 g Mo⁶⁺ a 0,04 g Cr³⁺ s odpovedajúcim ekvivalentným množstvom tanínu 18,5 ml o koncentrácii 0,5 g na jeden liter sa elektrolýza nedala uskutočniť, pretože prítomnosť uvedeného množstva tanínového komplexu spôsobovala silné penenie soľanky.

Preto úlohou bolo zistiť maximálnu prípustnú koncentráciu všetkých kovov, ktoré viazané v tanínovom komplexe umožnili by hladký priebeh elektrolýzy. Najvýhodnejší komplex tvoril tanín s katiónmi o koncentrácii 0,0026 g na jeden liter soľanky o zložení 0,0008 g Mo⁶⁺, 0,0007 g Cr³⁺, 0,0004 g Co²⁺, 0,0004 g Fe³⁺ a 0,0003 g Ni²⁺. Táto maximálna prípustná koncentrácia katiónov viazaných v komplexe umožňuje pravidelný chod elektrolýzy bez podstatného zvýšenia vodíka a nespôsobuje penenie soľanky. Pomer jednotlivých katiónov je meniteľný, pričom nedochádza k podstatným zmenám pri elektrolýze. Získané výsledky prináša tab. 3.

Záver

Naše merania potvrdili vyslovený predpoklad, že katiónmi spôsobený rozklad sodíkového amalgámu možno odstrániť viazaním katiónov do vhodného komplexu a tým znížiť vývoj vodíka v elektrolytických kúpeľoch pod medzu výbušnosti a zabezpečiť pravidelný chod elektrolýzy NaCl. Z použitých komplexotvorných činidiel najvýhodnejší bol tanín, ktorý dával so škodlivými katiónmi stabilné komplexy. Tieto komplexy nespôsobovali rozklad polarizovaného ani nepolarizovaného sodíkového amalgámu.

Tabuľka 3

Koncentrácia tanínu (0,5 g/l)	Koncentrácia katiónov (g/l)	% H ₂ (ml) $p_0 = 742 \text{ mm Hg}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$
0,00	0,0026	14,7
0,005	0,0026	16,5
0,01	0,0026	13,2
0,015	0,0026	10,5
0,02	0,0026	6,8
0,025	0,0026	3,0
0,03	0,0026	1,6

V prípade, žeby sme chceli použiť tanín ako komplexotvorné činidlo na viazanie škodlivých katiónov v prevádzke amalgámovej elektrolýzy NaCl, museli by sme v cirkulujúcej soľanke odstraňovať tanínové komplexy vhodným spôsobom, aby koncentrácia komplexov nestúpala, pretože by došlo k peneniu soľanky a k nepravidelnému chodu v elektrolýzéri.

Súhrn

Stanovilo sa poradie stability jednotlivých katiónov viazaných do tanínových komplexov pri rozklade nepolarizovaného sodíkového amalgámu: Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺.

Pri rozklade polarizovaného sodíkového amalgámu sa zistila maximálna prípustná koncentrácia katiónov Mo⁶⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Fe³⁺ a Ni²⁺, ktorá sa ešte dá viazať tanínovým komplexom tak, že nedochádza k poruchám pri vlastnej elektrolýze NaCl.

ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ НА КАТОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ АМАЛЬГАМНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ (II)

ЗЕНО КАПИШИНСКИЙ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

Определена последовательность стабильности отдельных катионов соединенных в комплексах танина при разложении неполяризованной амальгамы натрия. Эта последовательность следующая: Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Mo⁶⁺.

При разложении поляризованной амальгамы натрия была определена максимальная допустимая концентрация катионов: Mo⁶⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, которая может быть соединенная в комплекс танина настолько, что не возникают никакие помехи при собственном электролизе NaCl.

Поступило в редакцию 17. 3. 1957 г.

STUDIUM KATHODISCHER ERSCHEINUNGEN BEI DER AMALGAM-ELEKTROLYSE (II)

ZENO KAPIŠIŇSKÝ

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

Es wurde die Reihenfolge der Stabilität von einzelnen Kationen, welche in die Tannin-komplexe gebunden sind, bei der Zersetzung nichtpolarisierten Natriumamalgams bestimmt. Es kann nachstehende Reihenfolge verzeichnet werden: Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} .

Bei der Zersetzung polarisierten Natriumamalgams wurde die maximale zulässige Kationenkonzentration für Mo^{6+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} und Ni^{2+} festgestellt, welche sich noch mit dem Tanninkomplex so binden lässt, dass es nicht zu Störungen bei der eigentlichen Elektrolyse des NaCl kommt.

In die Redaktion eingelangt den 17. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Kapišinský Z., Chem. zvesti 8, 494 (1955).

Došlo do redakcie 17. 3. 1957