

ŠTÚDIUM KATODICKÝCH JAVOV PRI AMALGÁMovej ELEKTROLÝZE

ZENO KAPIŠINSKÝ

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Pri rozvoji moderného anorganického priemyslu zo dňa na deň hrajú dôležitejšiu úlohu elektrochemické výrobné, ktoré tvoria rozsiahlu základňu pre rozličné druhy spotrebných a východiskových surovín. Jednou z najdôležitejších takýchto výrobní je výroba líhu sodného a chlóru. Tejto výrobe, hoci zaberá také dôležité miesto v našom priemysle, venuje sa málo pozornosti po stránke teoretickej, ako aj po stránke jej zdokonalenia. Účelom tohto príspevku je rozšíriť záujem o teoretické štúdium vzťahujúce sa na uvedené výrobné odvetvie. K vlastnému štúdiu katodických javov pri amalgámovej elektrolýze nás dovedli výbuchy v elektrolytických kúpeľoch, ktoré ohrozujú životy obsluhujúceho personálu a zapríčínujú veľké národohospodárske škody.

Teoretická časť

Poruchy a výbuchy v elektrolytických kúpeľoch sú najčastejšie zapríčinené rozkladom sodíkového amalgámu. Vlastný rozklad sodíkového amalgámu prebieha:

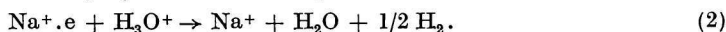
- vodou alebo vodnými roztokmi príslušných kyselín a zásad,
- prítomnosťou cudzích katiónov v použitej soľanke,
- mechanickými nečistotami alebo úlomkami grafitu.

Pokúsime sa naznačiť jednu z možných ciest, po ktorej sa môže uberať rozklad sodíkového amalgámu a jeho pravdepodobný reakčný mechanizmus, hoci v ďalšom uvidíme, že ide v podstate o zložitejšie elektrochemické deje, ako ich tu v krátkosti a jednoduchosťi podávame.

Ak nameriame nejaký reprodukovateľný potenciál medzi kovom a jeho iónmi v roztoku pomocou vhodnej referentnej elektródy, môžeme tvrdiť, že sa ustálila určitá rovnováha medzi uvažovanými iónmi v roztoku a kove. V našom prípade potenciál sodíkového amalgámu je daný Nernstovou rovnicou:

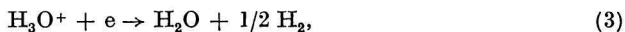
$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c_{\text{Na}}}{c_{\text{Na}^+}}, \quad (1)$$

kde c_{Na^+} je koncentrácia sodíkových iónov v roztoku a c_{Na} koncentrácia sodíkových iónov v amalgáme. Len čo sa nejakým spôsobom poruší rovnovážny stav, zmení sa aj hodnota potenciálu. K zmene rovnováhy môže dôjsť napr. nahromadením väčšieho množstva sodíka na jednom mieste alebo zmenou fyzikálneho stavu sodíkového amalgámu, ako uvádzajú sovietski autori Stender, Stroganov a Životinskij [1]. Porušená rovnováha sa snaží dostať späť do svojho pôvodného rovnovážneho stavu, t. j. do stavu, ktorý mu z energetického stanoviska najviac vyhovuje. Pri každej takejto zmene začnú do elektrolytu prechádzať jednomocné sodíkové ióny, ktoré sa nachádzajú v kovovej štruktúre amalgámu, čím zanechávajú v amalgáme jeden elektrón, ktorý mu udelí záporný náboj. Prechod iónov z amalgámu sa zastaví, len čo sa dosiahne rovnovážny stav. Avšak v prípade, že nadbytočné elektróny v amalgáme majú možnosť reagovať s nejakými kladnými iónmi, samovoľný rozklad sodíkového amalgámu prebieha trvale. Kladným iónom v roztoku, ktorý sa najčastejšie zúčastní reakcie s elektrónom v amalgáme, je vodíkový protón. Schematicky by sa mohol reakčný mechanizmus naznačiť takto:



Táto rovnica pravdepodobne prebieha v dvoch častiach:

a) chemická časť:



b) fyzikálna časť:



v amalgáme v roztoku

Až v poslednom desaťročí v dôsledku rozvoja elektrochemických procesov sa začala venovať pozornosť kvantitatívnemu rozkladu sodíkového amalgámu. Prvé prijateľné a čiastočne reprodukovateľné výsledky dostali Brønsted a Kane [2], ktorí odvodili aj empirickú diferenciálnu rovnicu pre reakčnú rýchlosť sodíkového amalgámu s roztokom K_2HPO_4 :

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot s \sqrt{c}, \quad (5)$$

kde c = koncentrácia sodíka v amalgáme v danom časovom momente,

s = plocha styku amalgámu s roztokom,

k = konštanta.

Túto empirickú rovnicu rozviedli a prehľadli aj pre iné roztoky a iné amalgámy sovietski autori S. J. Skljarenko a B. A. Zacharov [3], ktorí vypočítali a experimentálne potvrdili rýchlostnú konštantu k , ktorú dostali z rovnice (5), pričom po integrácii a úprave dostali pre ňu výraz:

$$k = \frac{2(\sqrt{c_0} - \sqrt{c})}{s \cdot \tau}, \quad (6)$$

kde c_0 = počiatočná koncentrácia amalgámu,

c = koncentrácia amalgámu v čase t ,

s = plocha v cm^2 ,

τ = čas v sek.

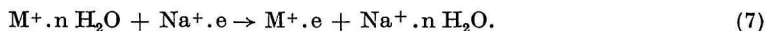
Táto konštanta sa prakticky vypočíta grafickým spôsobom. Uvedení sovietski autori dokázali svojimi pokusmi, že reakčná rýchlosť rozkladu amalgámu alkalických kovov klesá s atómovou váhou príslušného alkalického kovu v poradí: Li, Na, K, Rb, Cs.

Prv než pristúpime k teoretickému výkladu vlastného rozkladu sodíkového amalgámu cudzími kovmi, musíme si uvedomiť, že pre kovy zostavené do radu napätia platí pravidlo: menej ušľachtilejší kov vytisne z roztoku ušľachtilejší. Pre vysvetlenie tohto pravidla uvádzame, že v rozličných kovoch sú katióny nerovnako viazané k voľným elektrónom, ktoré ich držia pohromade v kovovej štruktúre. Podľa výsledkov, aké má táto rozdielna afinita kovových katiónov k elektrónom na chemické vlastnosti kovov, označujeme kovy, ktorých katióny ťažko opúšťajú kovovú štruktúru, za ušľachtilejšie, než kovy, ktorých katióny opúšťajú kovovú štruktúru veľmi ľahko.

Predstavme si sodíkový amalgám, pre ktorý platí Nernstova rovnica, a nad ním elektrolyt, v ktorom sa nachádzajú katióny ušľachtilejších kovov, než je vodík v hydratovanom stave v prostredí polárnych molekúl vody. Táto hydratácia polárnymi molekulami vody prebieha na základe elektrostatických síl. Hydratácia iónu prebieha vždy za uvoľnenia energie, ktorú nazývame hydratačnou energiou. Naopak dehydratácia iónu prebieha so stratou energie, ktorú zasa nazývame dehydratačnou energiou. Tento hydratovaný katión je adsorpčnými silami prťahovaný na povrch amalgámu.

Adsorbovaný katión sa vylúči v kovovej forme na povrchu sodíkového amalgámu tým, že zoberie potrebný počet elektrónov z kovovej väzby sodíkového amalgámu, lebo má

väčšiu afinitu k elektrónom ako vlastný sodík. V dôsledku tohto javu sa v uvažovanom systéme poruší rovnováha. Amalgám má nedostatok elektrónov, preto sa snaží zbaviť sodíkových kladných iónov. Energia, ktorú potrebuje sodíkový ión na prechod do roztoku, ktorý vyžaduje prekonanie určitej potenciálovej „bariéry“ na rozhraní amalgám—elektrolyt, kompenzuje sa čiastočne energiou získanou z hydratácie uvažovaného katiónu v roztoku. Z termodynamického stanoviska prechod iónu sodíka do roztoku môže prebiehať len v tom prípade, ak energia hydratácie a afinita uvažovaného cudzieho katiónu k elektrónom je väčšia než energia väzby sodíkového iónu s elektrónom. Uvedený proces by sa dal naznačiť takto:

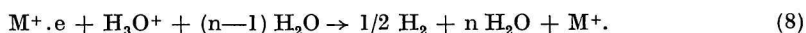


Do roztoku prejde toľko sodíkových iónov, koľko elektrónov potrebuje uvažovaný katión, aby sa vylúčil v kovovej forme. Vylúčený katión vytvorí so sodíkovým amalgámom lokálny mikrogalvanický článok, ktorého existencia a funkcia silne závisí od rozpustnosti uvažovaného katiónu v ortuti.

H. Hohn [4] klasifikuje všetky kovy do desiatich typických skupín podľa tvorby amalgámu. R. B. MacMullin [5] uvádza tieto rozpustnosti kovov v ortuti (váhové percentá udávajú množstvo gramov na 100 g amalgámu, rozpustnosť meraná pri 15—20 °C):

nad 10 %	Tl (43,0 %)
1—10 %	Cd (6 %), Cs (3,5 %), Zn (2,0 %), Bi (1,4 %), Rb (1,2 %)
0,1—1 %	Sr (1,0 %), Sn (0,6 %), Na (0,6 %), K (0,4 %), Ba (0,3 %), Ca (0,3 %), Mg (0,3 %)
0,01—0,1 %	Au (0,1 %), Ag (0,04 %), Li (0,03 %)
0,001—0,01 %	Cu (0,003 %), Mn (0,002 %), Al (0,001 %)
nerozpustné:	As, Be, Ce, Fe, Ga, Ge, Mo, Ni, Sb, Si, Ta, Ti, U, W, Zr
neznáma rozpustnosť:	Lu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, In, Ir, La, Nb, Nd, Os, Pa, Pd, Pr, Pt, Ra, Re, Rh, Ru, Sc, Sm, Tb, Th, Y, Yb

Vznik lokálneho mikrogalvanického článku má za následok, že úlohu katódy prevezme vylúčený katión a úlohu anódy sodíkový amalgám. Elektróny neprechádzajú do roztoku, ale zostávajú v amalgáme, kde sa hromadia a udeľujú amalgámu záporný potenciál. Kladné ióny sodíka udeľujú roztoku kladný náboj, lebo sa začnú hromadiť v elektrolyte. Tým sa podstatne ovplyvní putovanie kladných iónov do roztoku, pretože amalgám a roztok začnú na seba pôsobiť elektricky. Nadbytok elektrónov v amalgáme by začal prítahovať kladné ióny z roztoku, čím by sa ustálila určitá rovnováha. Celkom inak vyzerať celý prípad, ak nadbytočné elektróny v amalgáme majú možnosť reagovať s kladnými iónmi v roztoku. Musíme však pripomenúť, že nie s iónmi sodíka, ale s nejakými inými iónmi. Z toho jasne vyplýva, že prechod sodíkových iónov do roztoku sa deje dvoma spôsobmi. Dokiaľ sú v elektrolyte prítomné ušľachtilejšie katióny, rozklad sodíkového amalgámu prebieha podľa rovnice (7). V prípade, že už v elektrolyte nie sú prítomné ušľachtilejšie katióny, rozklad sodíkového amalgámu prebieha ďalej podľa rovníc (2, 3, 4). Na vylúčenom katióne na sodíkovom amalgáme, ktorý v mikrogalvanickom článku hrá úlohu mikrokatódy, prebieha reakcia elektrónu s vodíkovým protónom:



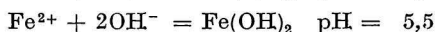
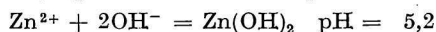
Mikrokatóda doplňuje stratu svojho elektrónu zo sodíkového amalgámu ($M^+ + e = M + e$), pričom strata jedného elektrónu podľa rovnice (8) má za následok uvoľnenie ďalšieho sodíkového iónu do roztoku. Tým je súčasne charakterizovaná presná ekvivalencia anodických a katodických reakcií pri uvažovaných mikrogalvanických článkoch. Keďže na mikrogalvanických katódach sa vylučuje vodík, nesmieme pri rozklade sodíkového amalgámu zabudnúť na dôležitý faktor, a to na nadsýtenie vodíka. Na tento prípad musíme aplikovať všetky zákonitosti vzťahujúce sa na nadsýtenie vodíka; treba zdôrazniť, že čím rýchlejšie bude príslušný kov, ktorý hrá úlohu mikrokatódy, katalyzovať rekombináciu vodíkových iónov na molekuly, tým rýchlejšie bude prebiehať vlastný rozklad sodíkového amalgámu.

Ďalšou oblasťou pre úvahu by bola polarizácia a jej vplyv na priebeh a funkciu mikrogalvanických článkov, t. j. na vlastný rozklad sodíkového amalgámu. Pretože uvedené fakty by sa viac-menej opierali len o dohady, uspokojíme sa s tým, že vo všeobecnosti anodická, ako aj katodická polarizácia budú znižovať potenciálový rozdiel za daných podmienok. Toto zníženie bude mať za následok spomalenie rozkladu sodíkového amalgámu.

Vplyv polarizácie by sa dal krátko zhrnúť takto: Polarizácia závisí od intenzity a doby trvania prúdu na povrchu vytvorených elektród, ďalej od materiálu elektród, od pH roztoku a jeho zloženia. V uvažovanom prípade zvýšením pH (t. j. zvýšením alkality) roztoku spomalí sa rozklad sodíkového amalgámu, lebo silne stúpne katodická polarizácia.

Za rozkladu sodíkového amalgámu prebiehajú na vzniknutých elektródach aj iné sekundárne elektrochemické deje a súčasne sa mení aj zloženie elektrolytu mikrogalvanických článkov pracujúcich v katodickom i anodickom priestore.

Ak pH roztoku za rozkladu amalgámu stúpne na dost veľkú hodnotu, aby mohla nastať reakcia medzi uvažovanými iónmi cudzieho kovu a hydroxylovými iónmi, môže sa vytvoriť nerozpustný hydroxyd príslušného kovu. Napríklad:



Dôležité je miesto, na ktorom sa stretnú hydroxylové ióny s kovovými iónmi, lebo po vytvorení nerozpustnej zlúčeniny táto môže vytvoriť ochrannú vrstvičku, ktorá zabráni rozkladu sodíkového amalgámu, pretože nevznikne mikrogalvanický článok. Často sa však stáva, že namiesto ochranných vlastností vytvorenej vrstvičky vznikne nový mikrogalvanický článok, ktorý potom ešte viac urýchľuje rozklad. Horizontálne umiestenie a malá vzdialenosť medzi katódou a anódou mikrogalvanického článku dáva veľkú možnosť pre tvorbu ochrannej vrstvičky. Príslušný vytvorený hydroxyd kovu sa nachádza ešte v zóne povrchových síl, ktoré ho môžu pritiahnuť na povrch amalgámu, kde sa práve vyskytuje mikrogalvanický článok. Ak vzniknutý hydroxyd dopadne na mikrogalvanický článok a zabráni mu styk s elektrolytom, funkcia mikrogalvanického článku je potom minimálna. Hydroxyd príslušného kovu môže zastávať funkciu ochrannej vrstvičky len v tom prípade, ak je neporoviteľný a sám nevytvorí nový lokálny článok.

Na základe týchto teoretických úvah sme došli k záveru, že jedinou možnou cestou, ktorou by sa dalo zabrániť rozkladu sodíkového amalgámu cudzími kovmi, ktoré sa dostávajú do solanky koróziou potrubia, je zabrániť tvorbe mikrogalvanických článkov.

Experimentálna časť

Pri overovaní nášho predpokladu sme sa usilovali predovšetkým zistiť účinnosť jednotlivých katiónov na rozklad sodíkového amalgámu. Pracovný postup sa zakladal na tomto

princípe: Vytvorili sme si spojité nádoby, ktorých ramená sme spojili gumovou hadicou. Jedno rameno tvorila byreta, ktorá mala na konci lievik s uzatváracím kohútikom. Druhé rameno tvorila nádobka s ortuťou. Obidve nádoby sa naplnili čistou ortuťou. Posunutím sklenej nádoby do presne definovateľnej výšky vytvorili sme malé vákuum v byrete, do ktorej sme cez uzatvárací kohútik pridávali presne merateľné množstvo sodíkového amalgámu o určitej koncentrácii (v našom prípade 1,6 ml o konc. 0,2 % sodíkového amalgámu) a príslušný kov s danou koncentráciou (v našom prípade 1,85 ml o konc. 5 g/500 ml). Hneď po pridaní roztoku s príslušným kovom zaznamenávali sme v určitých časových intervaloch pokles Hg v byrete, spôsobený unikajúcim vodíkom. Redukciu na normálne podmienky pre meranie rýchlosti vývoja vodíka sme robili takto:

$$a = \frac{A (c_1 + c_2)}{\frac{b}{\gamma} \cdot c_1 \cdot c_2}, \quad (9)$$

kde a = množstvo vylúčeného vodíka v cm^3 za jednu sekundu,

b = barometrický tlak v mm Hg,

$c_1 = \frac{\pi \cdot d_1^2}{4}$, v našom prípade $0,803 \text{ cm}^3/\text{cm}$ (pre byretu),

$c_2 = \frac{\pi \cdot d_2^2}{4}$, v našom prípade $1,176 \text{ cm}^3/\text{cm}$ (pre nádobku),

γ = špecifická váha Hg,

$A = \frac{\Delta v_1}{\tau} = \text{konšt.}$,

kde v_1 je objem H_2 v cm^3 a τ je čas v sekundách.

Po pridaní roztoku o príslušnej koncentrácii kovu v časových intervaloch 15 sekúnd odpočítaval sa objem na byrete. Získané výsledky sa nanášali na graf tak, že na os y sa nanášal objem vodíka (t. j. pokles ortuťovej hladiny) a na os x druhá odmocnina z času. Zo sklonu získanej lineárnej závislosti sa vypočítala konštanta A a dosadením do rovnice (9) sa vypočítalo množstvo vylúčeného vodíka. Konštanta A bola pre každý zvolený kov iná.

Týmto spôsobom sme premerali nižšie uvedené kovy, ktoré sa nachádzali v roztoku ako chloridy o koncentrácii 5 g/500 ml. Koncentrácia použitého amalgámu bola 0,2 % váhových; ortuť bola chemicky čistá.

Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Pri celkovom hodnotení všetkých uvedených kovov a ich vplyvu na rozklad sodíkového amalgámu sme dostali tabuľku kovov, ktorá je zostavená podľa účinnosti rozkladu sodíkového amalgámu (tab. 2).

Jedinou nevýhodou celého meracieho systému bola indikácia začiatočného bodu priebehom prvých 15 sekúnd, keďže vývoj vodíka bol taký búrlivý, že sa niekedy nedal presne zachytiť. Tieto odchýlky sú viditeľné aj v počiatkoch jednotlivých závislostí pre všetky kovy.

Vznik mikrogalvanických článkov pri rozklade sodíkového amalgámu sme dokázali aj mikroskopicky tak, že sme na hodinové sklíčko dali kvapku sodíkového amalgámu a k nej sme opatrne pridali na povrch kov o príslušnej koncentrácii. Osvetľovali sme zo strany, čím sme dosiahli veľký povrchový efekt. Pri pozorovaní priebehu rozkladu bolo

Tabuľka 1

čas/sek.	Cd ²⁺ $p_0 = 735,15$ mm Hg $t = 20,1$ °C H ₂ (ml)	Pb ²⁺ $p_0 = 735,15$ $t = 20,8$ °C H ₂ (ml)	Cu ⁺ $p_0 = 739,15$ $t = 21$ °C H ₂ (ml)	Zn ²⁺ $p_0 = 739,15$ $t = 21$ °C H ₂ (ml)	Bi ³⁺ $p_0 = 742,22$ $t = 20,4$ °C H ₂ (ml)
15	1,3	2,6	2,1	1,5	4,7
30	1,8	2,9	2,6	2,0	5,6
45	2,0	3,3	2,9	2,6	6,2
60	2,2	3,5	3,2	3,1	6,7
75	2,4	3,8	3,5	3,4	7,0
90	2,6	4,0	3,7	3,7	7,3
105	2,9	4,2	3,9	4,0	7,6
120	3,0	4,5	4,1	4,2	7,8
135	3,2	4,6	4,3	4,4	7,9

čas/sek.	Mo ⁶⁺ $p_0 = 741,99$ $t = 21,2$ °C H ₂ (ml)	Cr ³⁺ $p_0 = 746,05$ $t = 22$ °C H ₂ (ml)	Co ²⁺ $p_0 = 745,02$ $t = 21$ °C H ₂ (ml)	Fe ³⁺ $p_0 = 745,02$ $t = 21$ °C	Ni ²⁺ $p_0 = 741,02$ $t = 20,6$ °C
15	8,4	7,4	8,1	5,8	9,1
30	10,3	8,5	9,3	6,7	9,9
45	11,7	9,5	10,3	7,3	10,9
60	12,8	10,3	11,0	8,1	11,4
75	13,9	11,0	12,1	8,8	11,9
90	14,7	11,8	12,8	9,4	12,3
105	15,6	12,3	13,6	10,5	12,6
120	16,4	12,9	14,1	11,1	13,1
135	17,2	13,6	14,6	11,5	13,9

jasne vidieť, že vývoj vodíka sa začínal z jedného centra, z ktorého sa lavínovite rozšíril na celý povrch amalgámu. Tvorba týchto centier bola rýchla, takže v krátkom čase splynuli v jeden celok, a celá plocha amalgámu, názorne povedané, vyzerala ako kráter, ktorý chrľí bublinky vodíka. Vývoj vodíka prestal, až sa sodíkový amalgám úplne rozložil. Na povrchu ortuti sme mohli na niektorých miestach pozorovať charakteristické sfarbenie príslušného hydroxydu zvoleného kovu.

Lejším dôkazom pre vznik mikrogalvanického článku a jeho funkcie je pokus, pri ktorom namiesto kovu o príslušnej koncentrácii použijeme pilinky odpovedajúceho kovu. Po pridaní kvapky destilovanej vody môžeme veľmi jasne pozorovať funkcie príslušného mikrogalvanického článku.

Doteraz sme pracovali len s nepolarizovaným sodíkovým amalgámom, preto sme si zhotovili maličký laboratórny elektrolyzér na základe týchto štyroch požiadaviek:

1. Kapacitu elektrolyzéra sme prispôbili meraniu a analýze v laboratórnom rozsahu.
2. Pribeh elektrolyzy má byť podľa možnosti pozorovateľný okom — použitie skla čo možno v najväčšom meradle.

3. Všetky kontrolné a analytické zariadenia majú byť ľahko ovládateľné a majú pracovať bez najmenších meracích zariadení.

4. Na zariadení sa bude môcť vykonať čo najväčší počet meraní v krátkom čase.

Tabuľka 2

1. Mo^{6+}	1,508 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
2. Cr^{3+}	1,380 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
3. Co^{2+}	1,175 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
4. Fe^{3+}	0,9498 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
5. Ni^{2+}	0,9276 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
6. Zn^{2+}	0,2454 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
7. Cu^+	0,1338 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
8. Pb^{2+}	0,1331 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
9. Cd^{2+}	0,0858 ml $\text{H}_2/\text{min.}$
10. Bi^{3+}	0,0678 ml $\text{H}_2/\text{min.}$

Opis vlastného elektrolyzéra

Elektrolyzér sa skladal z dvoch častí. Spodná časť bola zhotovená z nehrdzavejúcej ocele, na ktorej bol kontakt pre zavedenie jednosmerného prúdu. Vrchná časť uzatvárala vlastný elektrolyzér. Bočné steny elektrolyzéra boli pogumované a jedna z nich slúžila na odtok soľanky. Predná a zadná časť elektrolyzéra bola zo skla. Na jednej strane spodnej časti bol prívod ortuti cez štrbinu, ktorá bola po dĺžke celého elektrolyzéra, aby pritekajúca ortuť zakrývala rovnomerne celé dno. Vzniknutý amalgám a ortuť odtekali cez sífonček, ktorý bol umiestnený na druhom konci spodnej časti a dal sa nastavovať podľa potreby zvýšenia alebo zníženia cirkulujúcej hladiny ortuti. Vrchná časť elektrolyzéra bola z texgumoidu, do ktorého boli navŕtané diery pre teplomer, prívod soľanky, pohyblivú grafitovú anódu, odvod chlóru a vodíka a pre otvor na eventuálne čistenie elektrolyzéra. Na tesnenie sa používala guma. Veko sa upevňovalo zachycovacími skrutkami o vlastný elektrolyzér.

Anóda bola opatrená vodným uzáverom, ktorý jej pomocou skrutky umožňoval posun v zvislom smere v rozpätí 20 mm. Nad uzáverom bola medená rúrka, ktorá súčasne slúžila za prívod pre druhý pól prúdu. Vlastná anóda bola zhotovená z achensonského grafitu (rozmery 110×27 mm, priemer drieku 15 mm). Anódová doštička bola opatrená zvisle vŕtanými otvormi o priemere 4 mm v dvoch radoch, aby sa umožnilo lepšiemu unikaniu bubliniek z elektródy.

Soľanka vstupovala do elektrolyzéra dvoma cestami:

a) pritekala priamo na hladinu ortuti, čím sa podstatne znižoval vývoj H_2 v elektrolyzéri,

b) pritekala tesne k anóde, aby nastalo lepšie premiešavanie elektrolytu.

Jediným rozdielom medzi prevádzkovým a našim elektrolyzérom bola soľanka, ktorá sa v našom prípade privádzala proti toku cirkulujúcej ortuti, čím sa podstatne znížil vývoj vodíka. Chlór sa odvádzal sklenou rúrkou, ktorá bola zapustená do vrchného veka. Najlepším tesnením používaným pri našom elektrolyzéri bol chlórnaftalén, ktorý svojimi vlastnosťami veľmi dobre vyhovoval pri elektrolyze.

Podmienky, za ktorých bežala elektrolyza v našom laboratórnom elektrolyzéri, boli vždy rovnaké pri všetkých ďalej uvedených pokusoch. Čiastočne kolísala len teplota pritekajúcej a odtékajúcej soľanky:

1. soľanka	neutrálna
2. množstvo pritekajúcej soľanky	40 ml/min.
3. množstvo cirkulujúcej ortuti	60 ml/min.
4. anodická prúdová hustota	30—35 A/dm ²
5. katodická prúdová hustota	20—25 A/dm ²
6. teplota pritekajúcej soľanky	28—32 °C
7. teplota odtekajúcej soľanky	30—35 °C

Percentuálne množstvo vodíka v chlóre sa stanovovalo bežnou analytickou metódou v Orsatovom prístroji. Rovnomerný chod v našom laboratórnom elektrolyzéri sa nastavil asi po jednej hodine. Potom sa odoberali vzorky. Priemerný vývoj vodíka v našom laboratórnom elektrolyzéri bol 0,9—1,1 % objemových v chlóre.

V prvom priblížení sme používali soľanku, do ktorej sme pridali určité množstvo nehrdzavejúcej ocele o zložení: 8 % Ni, 18 % Cr, 73,4 % Fe a 0,1 % Mo. V určitých časových intervaloch sme odoberali vzorky a stanovili percento vodíka v chlóre.

Výsledky

Koncentrácia nehrdzavejúcej ocele v jednom litri soľanky:

	0,5 mg	1 mg	2 mg	4 mg	8 mg	16 mg
% H ₂	1,69	2,33	3,33	5,36	6,54	21,13

Túto experimentálnu závislosť stredného obsahu % H₂ v Cl₂ od koncentrácie nehrdzavejúcej ocele v soľanke môžeme vyjadriť vzťahom:

$$\lg H = k \cdot \lg c$$

$$\lg H = 0,079 + 1,09 \lg c$$

$$H \% = 1,20 \cdot c^{1,09}$$

Tieto predbežné skúšky nás doviedli k systematickému štúdiu vplyvu jednotlivých kovov na rozklad sodíkového amalgámu za uvedených podmienok elektrolyzy.

Pri zisťovaní vplyvu jednotlivých kovov na rozklad sodíkového amalgámu sa postupovalo tak, že do soľanky, ktorá sa používala na elektrolyzu, pridával sa príslušný kov o určitej koncentrácii a po jednogodinovom chode sa v určitých časových intervaloch zisťovalo objemové percento vodíka v chlóre.

koncentrácia kovu na jeden liter neutrálnej soľanky	objemové % H ₂ v Cl ₂
1. 0,0487 g Mo	19,1
2. 0,0413 g Fe	17,8
3. 0,0447 g Cr	11,6
4. 0,0413 g Co	11,4
5. 0,0423 g Ni	11,3

Súčasne sa preskúšala aj úhrnná účinnosť všetkých uvedených kovov. Pri koncentrácii 0,0008 g Mo, 0,0005 g Cr, 0,0003 g Fe, 0,0003 g Co, 0,0003 g Ni na jeden liter neutrálnej soľanky stúpil vývoj vodíka na 14,7 % H₂.

V ďalšej publikácii by sme na základe vykonaných pokusov naznačili spôsob, ako by sa dalo aspoň čiastočne zabrániť vzniku mikrogalvanických článkov pri elektrolyze NaCl a zabezpečiť plynulý chod elektrolyzy aj za prítomnosti uvedených kovov, ktoré podstatne zvyšujú množstvo vodíka v elektrolyzéri nad medzu výbušnosti.



Súhrn

1. V úvode bol naznačený možný teoretický elektrochemický reakčný mechanizmus pri rozklade vlastného sodíkového amalgámu a za prítomnosti rozličných katiónov v elektrolyte.

2. Bolo stanovené poradie účinnosti jednotlivých kovov na rozklad nepolarizovaného amalgámu: Mo, Cr, Co, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd, Bi.

3. Bolo stanovené poradie účinnosti niektorých kovov pre polarizovaný sodíkový amalgám počas elektrolýzy za zvolených podmienok: Mo, Fe, Cr, Ni, Co.

4. Experimentálnu závislosť vplyvu koncentrácie nehrdzavejúcej ocele v soľanke od množstva vzniknutého vodíka v objemových percentách možno vyjadriť vzťahom:

$$H \% = 1,20 \cdot c^{1,09},$$

kde c znamená koncentráciu nehrdzavejúcej ocele.

5. Preskúšala sa úhrnná koncentrácia Mo, Cr, Fe, Co, Ni, ktorá veľmi účinne zvyšuje obsah vodíka v Cl_2 . Už koncentrácia 0,0022 g všetkých kovov na jeden liter neutrálnej soľanky zvyšuje obsah vodíka na 14,7 %.

ИЗУЧЕНИЕ КАТОДИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ АМАЛЬГАМОВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

ЗЕНО КАПИШИНСКИ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

1. В предисловии был намечен возможный теоретический электрохимический реакционный механизм при разложении собственно амальгамы натрия и в присутствии различных катионов в электролите.

2. Была определена последовательность действия отдельных металлов на разложение не поляризованной амальгамы, которая является следующей:

Mo, Cr, Co, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd, Bi.

3. Таким же образом была определена последовательность действия некоторых металлов для поляризованной амальгамы натрия в течении электролиза при определенных условиях. Эта последовательность представляется следующим образом:

Mo, Fe, Cr, Ni, Co.

4. Экспериментальную зависимость влияния концентрации не ржавеющего материала в растворе соли на количество получающегося водорода в объемных % можно выразить следующим отношением:

$$H \% = 1,20 \cdot C^{1,09}$$

где C означает концентрацию не ржавеющего материала.

5. Была переиспытана общая концентрация Mo, Cr, Fe, Co, Ni, которая значительно увеличивает содержание водорода в Cl_2 . Уже концентрация 0,0022 г всех металлов в 1 литре нейтрального раствора соли увеличивает содержание водорода на 14,7 %.

Поступило в редакцию 26. IX. 1954

STUDIUM KATHODISCHER ERSCHEINUNGEN BEI DER AMALGAMELEKTROLYSE

ZENO KAPIŠINSKÝ

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

1. In der Einleitung wurde der mögliche theoretische elektrochemische Reaktionsmechanismus bei der Zersetzung des eigentlichen Natriumamalgams und in Gegenwart verschiedener Kationen im Elektrolyt angedeutet.

2. Es wurde die Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Metalle auf die Zersetzung nichtpolarisierten Amalgams bestimmt. Es ergab sich diese Reihenfolge: Mo, Cr, Co, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd, Bi.

3. Ebenso wurde die Reihenfolge der Wirksamkeit einiger Metalle für polarisiertes Natriumamalgam während der Elektrolyse unter gewählten Bedingungen bestimmt. Es kann folgende Reihenfolge aufgestellt werden: Mo, Fe, Cr, Ni, Co.

4. Der experimentelle Zusammenhang des Einflusses der Konzentration nichtrostender Metalle in der Sole auf die Menge des entstehenden Wasserstoffs in Volumprozenten lässt sich durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$H \% = 1,20 \cdot c^{1,09},$$

worin c die Konzentration an nichtrostenden Metallen bedeutet.

5. Es wurde die Gesamtkonzentration an Mo, Cr, Fe, Co, Ni, überprüft, welche sehr wirksam den Gehalt an Wasserstoff im Cl_2 erhöht. Schon eine Konzentration von 0,0022 g aller Metalle in einem Liter neutraler Sole erhöht den Wasserstoffgehalt auf 14,7 %.

In die Redaktion eingelangt den 26. IX. 1954

LITERATÚRA

1. Stender V. V., Stroganov M. M., Životinskij P. B., J. elektrochem. Soc. 63, 521 (1936). 2. Brönsted J. N., Kane Ross N. L., J. amer. Soc. 53, 3624 (1931). 3. Skljarenko S. I., Zacharov B. A., Ž. obš. Chim. 17, 1385 (1947). 4. Hohn H., Research 3, 407 (1950). 5. MacMullin R. B., Chem. Eng. Progr. 7, 440 (1950).

Došlo do redakcie 26. IX. 1954