

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

543.13

Авторы

Башов А., Башова А.К.

Электрохимические способы получения неорганических веществ:
монография/

Монография подготовлена в результате обобщения многолетних научных трудов авторов и исследований, проведенных под их руководством. Приведен литературный обзор, посвященный описанию известных исследований в области электрохимии неорганических соединений, а также описание экспериментальных исследований авторов, разработанных способов получения ряда неорганических соединений. Монография будет полезна широкому кругу научных работников, студентов, аспирантов, занимающихся научными разработками в области электрохимии неорганических соединений.

Введение

Известно, что одним из методов получения неорганических веществ в производстве, заслуживающих внимания, является электрохимический. Особенностью и преимуществом электрохимических методов производства перед химическими является сравнительная простота и дешевизна получения ряда продуктов, таких как гидроксид натрия и хлор, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, пероксидные соединения, различные неорганические вещества высокой степени чистоты, обычно недостижимой при химических методах их получения. Благодаря возможности электрохимических технологии сформировалась целая отрасль современной индустрии – электрохимическая промышленность, к наиболее важным задачам которой относится обеспечение народного хозяйства ценными неорганическими продуктами (гидроксидами щелочных металлов, дезинфицирующими растворами, неорганическими окислителями), высокочистыми металлами, химическими источниками тока /1/.

Тем не менее, как и любые другие способы, электрохимические методы постоянно требуют совершенствования путем разработки новых подходов для повышения технико-экономических показателей процессов. А для того, чтобы достичь определенных новых эффектов на пути к совершенствованию электрохимических процессов необходимо хорошо понимать суть самой электрохимии. Что в действительности охватывает слово «электрохимия»? Великий Майкл Фарадей видел в ней связующее звено между двумя ветвями экспериментальных знаний своей эпохи: физики – науки об энергии и ее преобразованиях и химии – науки о материи и ее преобразованиях. Гальвани видел в ней дисциплину, владеющую ключом от таинства жизни, который связывает физику и химию – эти две главные науки о неживой природе и о ее превращениях с тем, что еще предстояло развить и что первый источник транспортируемой, активируемой, концентрированной или раздробленной, в зависимости от потребности, энергии и, что особенно важно, видимо, неисчерпаемой, учитывая стандарты того времени. Очень скоро, как только гальванический элемент Вольта стал доступным, другие ученые увидели в электрохимии один из первых удобных методов активации молекул и ионов, чтобы получить возможность управления химической энергией, которая сама по себе дает нам возможность доступа только к самым устойчивым веществам /2/.

Видный представитель ведущих электрохимиков мира Д. Бокрис сказал об электрохимии, что «... это наука, не получившая до сих пор полного развития, т.е., что из электрохимии можно было бы получить гораздо

больше практически и теоретически важных результатов, если бы в электрохимические исследования было вложено больше средств». А другой великий ученый — академик-электрохимик А.Н. Фрумкин писал, что «электрохимия, несколько недооцененная наука. Хотелось бы, чтобы электрохимическая наука занимала свое законное место наряду с научными направлениями – химия полимеров, катализ, нефтехимия и др. в соответствии с образцом, который дает там такой высокоавторитетный документ, как совещание по безопасности и сотрудничеству в Европе в разделе «Наука и техника», где электрохимия стоит на первом месте в перечне химических проблем, по которым рекомендовано международное сотрудничество». Он также писал «Я примерно понимаю огромное значение гетерогенного катализа, особенно в доминирующей роли нефтехимии. Просто я хотел напомнить, что Афродита вышла из морской пены, т.е. из структурированного раствора электролита, а не из нефти» [3].

Электрохимия – часть химической физики или физической химии. Эта наука охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах, как в состоянии равновесия, так и при протекании реакции на границах раздела и в объеме фаз. В разумное определение электрохимии естественно включаются окислительно - восстановительные реакции в объеме раствора. Для того, чтобы определить перспективы развития электрохимии как науки, необходимо разобраться в ее взаимоотношениях с электрохимической промышленностью. Электрохимическая промышленность была долгое время консервативна. Необходимо отметить, что основой электрохимической промышленности является прикладная электрохимия, на первоначальных этапах развития которой использовались лишь простейшие теоретические закономерности: закон Фарадея и закон Ома. Кратко о развитии науки об электрохимии можно сказать следующее: человечество об электролизе узнало в конце XVII столетия. К середине XVIII века уже был опубликован ряд серьезных работ по электрохимии и Фарадей сформулировал фундаментальные законы электрохимии, однако несмотря на все это, применение электрохимических методов для промышленного получения химических продуктов началось лишь в 80-х годах XIX века. Такое отставание объясняется различными причинами, среди которых не последнюю роль играет отсутствие промышленного производства генераторов постоянного тока достаточно большой мощности. Все же прикладные аспекты электрохимии начали развиваться достаточно быстрыми темпами. Первый патент на электрохимический способ получения хлора был получен в 1851 г. англичанином Уаттом.

Интересные опыты по электролизу водных растворов хлоридов щелочных металлов в начале 70-х годов XIX столетия осуществили

русские ученые П.Н. Яблочков и Н.Г. Глухов. Они пытались создать промышленную установку для получения хлора и едкой щелочи путем разложения поваренной соли постоянным электрическим током.

Позже, уже в 1879 г., Н.Г. Глухов совместно с Ф. Ващуком запатентовал электрохимический способ получения хлора и первая промышленная установка по электролизу раствора поваренной соли была пущена в Германии в 1890 г. В России первые производства хлора путем электролиза возникли в 1900-1901 гг. на Донецком содовом заводе и в Славянске. Это привело к постепенному свертыванию химических методов и полному господству электрохимических производств.

В начале XIX столетия великий химик Д.В. Менделеев одним из первых заметил основную причину медленного развития методов получения химических соединений с помощью электричества и предсказал бурный рост этих методов, когда электрическая энергия станет дешевой. Он писал: «Так как получение гальванического тока с помощью динамо-машин, пользуясь топливом, ветром, водопадами и др. силами природы, и вследствие возможности проводить токи на далекие расстояния, постепенно, но постоянно упрощается и удешевляется, то электролитическое разложение многих сложных тел приобретает большое значение, и электротехника все более и более приобретает права на пользование ею для практических целей во множестве химических производств».

Пророческие предсказания Д.И. Менделеева начали сбываться уже во второй половине XIX века, когда электрохимия стала занимать более достойное место в химической и гидроэлектрохимической промышленности. И сейчас уже отчетливо видно, что будущее науки и промышленности неотделимо от электрохимии. В настоящее время электрохимическое производство занимает видное место в промышленном развитии всех государств. Электролиз водных растворов используется для получения таких металлов, как медь, цинк, никель, кобальт, олово, свинец, сурьма, марганец, хром, железо, кадмий, золото, серебро. Электрохимический метод используют для получения металлических порошков, а также при синтезе неорганических соединений [1, 4-10].

Очень широкое распространение электрохимический метод получил в так называемых процессах гальванотехники для покрытия металлических изделий другими металлами с целью защиты их от коррозии или придания им декоративного вида, твердости и других качеств. Электролиз используется для покрытия металлов сплавами, оксидирования и электрохимической размерной обработки. Ни одна отрасль

машиностроения не может обойтись без электрохимических методов обработки поверхности металлических изделий. Отдельные металлы и элементы (алюминий, магний, кальций, натрий, калий, тугоплавкие и редкие металлы), которые не могут быть получены электролизом водных растворов, получают электролизом расплавленных соединений. В отдельных случаях, например, в производстве фтора, электролиз является единственным путем его получения.

Все шире развиваются электрохимические методы получения органических соединений. Электролиз также применяется для обессоливания воды, это тесно связано с проблемой получения чистых и особо чистых материалов.

В ряде случаев широкое применение электрохимических методов оказывает заметное влияние на другие отрасли промышленности. Например, быстрый рост электрохимического производства хлора из хлоридов влечет за собой в ряде стран свертывание неэлектрохимического метода получения кальцинированной соды из каустической. И это понятно: каустическая сода является сопутствующим продуктом при получении хлора электролизом.

Все возрастающее значение промышленных процессов электролиза хорошо иллюстрируется данными экономического анализа, проведенного в США. В частности, опубликованные там сведения говорят о том, что оборот всей электрохимической продукции составляет более 10% от общего оборота продукции химической промышленности. К тому же перспективы роста электрохимической промышленности тесно связаны с ростом производства электроэнергии и снижением ее стоимости. В развитых промышленных странах в настоящее время выработка электроэнергии за каждое десятилетие увеличивается более чем в два раза, а в развивающихся – утраивается.

Особую роль играет электрохимия в осуществлении процесса получения необходимых народному хозяйству продуктов, в частности, в электрохимическом синтезе. Под электрохимическим синтезом понимают получение неорганических или органических веществ с помощью электролиза. Под это определение подходят все случаи электролиза, однако электрохимические процессы, связанные с получением простых веществ (получение водорода и кислорода электролизом воды, производство хлора, электроосаждение металлов и т. п.), принято рассматривать отдельно. Основу электрохимического синтеза составляют реакции окисления и восстановления, протекающие на аноде и на катоде. Молекулы или ионы веществ, попавшие на поверхность электродов, подвергаются действию электрических сил, способных производить

глубокие изменения в их структуре. Толщина приэлектродного слоя, в котором происходит электрохимическая реакция, составляет примерно 10^{-6} см при потенциале электрода, равном 1В, градиент потенциала выразится величиной 106 В/см.

Таким образом, электролиз является мощным средством воздействия на вещество. В промышленности к настоящему времени наибольшее развитие получили процессы электросинтеза неорганических продуктов на аноде. Так, в результате электросинтеза получают в промышленности кислородные соединения хлора (гипохлориты, хлораты, перхлораты и хлорную кислоту); кислородные соединения марганца (активный диоксид марганца, перманганаты); пероксодвусерную (надсерную) кислоту и ее соли и из них пероксид водорода; при электролизе карбонатных растворов буры - пероксобораты, а при электроокислении гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли) – гексацианоферрат(III) калия (красную кровяную соль) и др. Электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов получают едкие щелочи, водород и хлор; электролизом щелочного раствора воды получают водород, кислород и тяжелую воду и т.д.

Для производства хлоратов и перхлоратов применяются, главным образом, электрохимические способы, так как по технико-экономическим показателям химические способы получения этих продуктов заметно уступают электрохимическим. Исключением является лишь производство дефолиантов на основе хлората кальция и бертолетовой соли, где в определенных условиях целесообразно применение химических методов производства.

Гипохлориты кальция и основное количество гипохлорита натрия производят химическими методами, однако в последние годы существенно расширяется электрохимическое производство, особенно для получения растворов гипохлорита натрия электролизом морской воды, минерализованных хлоридных подземных вод или промышленных стоков, содержащих значительные количества NaCl. Пероксид водорода и его производные получают как химическим, так и электрохимическим методом. Все эти неорганические вещества и препараты на их основе находят широкое и разнообразное применение в народном хозяйстве. В связи с развитием масштабов производства и разработкой новых типов малоизнашивающихся электродов изменяется уровень техники производства этих веществ, одни методы производства заменяются другими, более экономичными, устаревшие конструкции электролизеров и других аппаратов уступают место более совершенным.

Используя процессы электровосстановления, на катоде можно получать, например, такие продукты, как гидросульфит натрия и гидроксилламин.

В последние годы разработаны многочисленные новые процессы, например, синтез оксида фтора, фтористого сульфурита, пentaфтористого хлора, гексафторида серы, трехфтористого азота. Большое внимание уделяется электросинтезу таких ценных продуктов, как озон и гидразин.

Вопрос о применении электрохимического синтеза органических веществ в промышленности обсуждается в научной литературе уже более 40 лет. Конечно, за эти годы произошли большие изменения в химической технологии. Стала более дешевой и доступной электроэнергия, произошли большие успехи в химическом аппаратостроении и в автоматизации контроля производственных процессов, возросла культура труда. Многие сделано в фармацевтической химии, химии душистых веществ и витаминов. Бурно развивается промышленность, производящая хлорсодержащие и фторсодержащие органические вещества, а также мономеры. Путем электросинтеза в промышленности осуществлено получение таких органических продуктов, как тетраэтилсвинец, окись пропилен, себациновая кислота и динитриладипиновая кислота (ДАК) и др. Все эти отрасли химии нуждаются в эффективных способах производства, позволяющих получать продукты высокой степени чистоты с минимальной затратой сырья и материалов. Следовательно, коренным образом изменился характер тех отраслей промышленности, в которых электрохимические способы могут принести существенную пользу. Однако, при оценке промышленных возможностей электролиза органических веществ до сих пор часто исходят из тех представлений, которые сложились несколько десятков лет тому назад, которые при том уровне развития техники выглядели весьма убедительно.

Процессы электролиза используются также для осуществления электрохимических методов анализа. Электрохимические методы начали использоваться в полупроводниковой технике, в хемотронике, разрабатывающей электрохимические системы, используемые в радиоэлектронных и кибернетических схемах.

Широкое распространение электрохимические приемы получили при изготовлении источников электроэнергии. По некоторым данным, суммарная мощность химических источников тока на земном шаре превышает мощность всех электростанций.

К числу преимуществ электрохимических способов синтеза органических и неорганических веществ можно отнести следующие:

- Реакции окисления или восстановления можно проводить без участия окислителей или восстановителей, загрязняющих конечный продукт, а следовательно, приводящих к его потерям при очистке;
- Путем электролиза можно осуществлять те процессы, которые практически неосуществимы химическими методами, кроме того можно достигать более высоких значений выхода продукта;
- Путем изменения условий электролиза можно управлять скоростью и направлением процесса, получая из одного и того же сырья ряд продуктов, имеющих различную природу и состав, например, соли, в которых катионы имеют различные степени окисления или восстановления;
- При применении электрохимических способов во многих случаях упрощается технология синтеза благодаря тому, что уменьшается число операций, проводимых в химических синтезах. В этой связи сокращается число звеньев в технологической цепочке, количество основных и вспомогательных аппаратов и число работников в обслуживающем персонале;
- Процесс восстановления или окисления, т.е. процесс электросинтеза можно проводить непрерывно;
- Значительно упрощается контроль производства, а также значительно улучшаются условия труда.

Основным недостатком электрохимического синтеза обычно считают большой расход электроэнергии на единицу выпускаемой продукции.

Как и для любой отрасли науки, для развития электрохимии нужны были фундаментальные исследования. В республиках бывшего СССР исследования в области электрохимии широким фронтом начались по инициативе академика А.Н. Фрумкина. Эти исследования охватывали как теоретические аспекты (была развита количественная теория адсорбции органических веществ на ртути и других металлах; выяснены причины влияния природы металла на адсорбцию; установлен ряд закономерностей по влиянию адсорбции на кинетику электрохимических превращений органических веществ, в том числе предсказанных А.Н. Фрумкиным теоретически), так и практические приложения.

В Республике Казахстан в настоящее время электрохимические процессы нашли широкое применение в цветной металлургии. Особо следует отметить, производство электрорафинирования меди (г. Балхаш, г.

Жезказган), электроэкстракция цинка (г. Усть- Каменогорск), электролиз алюминия (г. Павлодар).

1. Электродные процессы в синтезе неорганических соединений

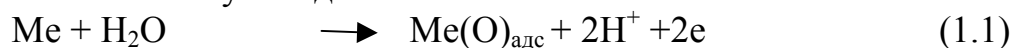
Процессы электрохимического синтеза неорганических соединений могут проходить на аноде, на катоде и в объеме электролита.

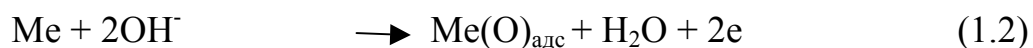
Одна из важнейших проблем, возникающих при осуществлении электрохимического синтеза – трудность рационального подбора материалов электродов. Свойства последних определяют направление, скорость, экономические показатели и конструктивное оформление процессов. Особенно сложные, порой трудно совместимые требования предъявляются к разным свойствам нерастворимых и растворимых материалов анода. К этим свойствам относятся: каталитическая активность, устойчивость при поляризации в окислительных средах, высокая электропроводность, хорошие механические свойства и невысокая стоимость. Свойства, естественно, должны быть максимально постоянными во времени. Всем этим требованиям, кроме последнего, удовлетворяют нерастворимые аноды из платиновых металлов, которые по каталитическим, электрохимическим и коррозионным свойствам превосходят все прочие. Однако дефицитность и дороговизна этих металлов заставляют вести поиск более дешевых материалов, обладающих необходимыми для анодов свойствами.

Сложность проблемы использования нерастворимых анодных материалов есть следствие того, что при поляризации поверхность анодов подвергается глубоким изменениям в кислородсодержащих средах вследствие выделения кислорода. В присутствии последнего все металлы, кроме золота, термодинамически неустойчивы, о чем свидетельствует значительная убыль энергии Гиббса при образовании оксидов. В этой связи электрохимическая активность и стабильность анодов находятся в прямой зависимости от природы и состояния поверхностной оксидной пленки. За исключением щелочных, щелочноземельных и некоторых активных металлов III группы периодической системы Д.В. Менделеева практически все металлы являются потенциальными материалами для анодов.

Процессы, протекающие при анодной поляризации на поверхности металлов, несмотря на большие различия в природе и свойствах последних, состоят из нескольких общих стадий.

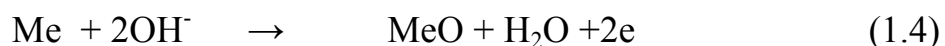
I. Хемосорбция кислорода в растворах, не содержащих свободного кислорода, за счет молекул воды или ионов OH^- :





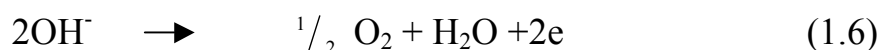
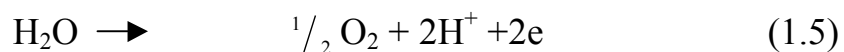
В зависимости от природы металла хемосорбция может идти при поляризации и без нее.

II. Образование оксидов на поверхности вследствие электрохимических реакций:



Равновесные потенциалы указанных процессов зависят от pH раствора. Конкретные уравнения для большинства металлов и их графическое решение даны в E - pH- диаграммах Пурбе, анализ которых показывает, что в щелочных растворах равновесные потенциалы образования оксидов имеют более отрицательные значения. Следовательно, термодинамически образование оксидов в щелочных растворах идет с более высоким значением выигрыша энергии по сравнению с кислыми растворами.

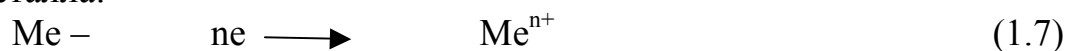
III. Выделение кислорода за счет разряда молекул воды или ионов гидроксила:



Поскольку хемосорбция кислорода и тем более образование оксидов сопровождаются убылью энергии Гиббса, равновесные потенциалы E_{MeO} и потенциал адсорбции кислорода $E_{\text{адс}}$ должны быть отрицательнее равновесного потенциала процесса выделения кислорода.

Для активных металлов равновесные потенциалы ионизации E_{Me} , хемосорбции кислорода $E_{\text{адс}}$, образования оксида E_{MeO} и выделения кислорода E_{O_2} , как правило, можно расположить в ряд: $E_{\text{Me}} < E_{\text{адс}} < E_{\text{MeO}} < E_{\text{O}_2}$.

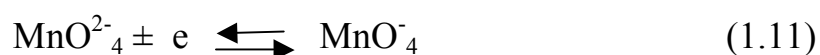
IV. Активные металлы анодно растворяются с образованием ионов металла:



Ионы металла, переходя в раствор, могут взаимодействовать с анионами, присутствующими в растворе:



V. При осуществлении электрохимического синтеза могут протекать окислительно - восстановительные реакции, т.е. изменение степеней окисления тех или иных ионов:



Такие процессы проводятся в электролизере с разделенными электродными пространствами. При электросинтезе неорганических соединений на электродные процессы существенное влияние оказывают природа материала электрода, плотность тока на электродах, а также температура электролита и концентрации исходных растворов.

Окислительно-восстановительный процесс при электрохимическом синтезе в значительной степени зависит от потенциала электрода и перенапряжения кислорода или водорода на нем. Для процессов, протекание которых затруднено, требуются электроды с высоким перенапряжением выделения газов. В этом случае основная доля тока будет расходоваться на проведение полезного процесса.

В качестве электрода для проведения процесса окисления по своим свойствам хорошо подходит платина, однако, как известно, платина является дорогостоящим металлом, в этой связи вместо нее стали применять титан, покрытый тонким слоем платины. В последние годы для ряда процессов начали применять титан, покрытый оксидами рутения или других устойчивых к окислению металлов. В некоторых случаях могут использоваться аноды из диоксидов свинца, марганца или магнетита. В процессах электросинтеза, протекающих в щелочной среде, могут применяться никелевые аноды или аноды из нержавеющей стали.

Для проведения процессов электровосстановления при высоких отрицательных потенциалах применяют такие материалы, как ртуть, цинк, олово, свинец, обладающие высоким перенапряжением выделения водорода. Большое влияние на ход электрохимического синтеза оказывает состояние поверхности электрода. Проведение процессов при высоких потенциалах возможно на гладких электродах, так как для этих случаев электроды с губчатой поверхностью будут приводить к снижению перенапряжения выделения газов и отрицательно влиять на выход по току. Если для проведения электрохимического окисления или восстановления требуется большая концентрация атомарного газа, взаимодействующего с реагентом, применяют электроды с развитой поверхностью.

Повышение плотности тока на электродах приводит к увеличению электродного потенциала, что способствует увеличению восстановительной или окислительной способности электрода, а это, в свою очередь, позволяет осуществлять трудно протекающие окислительно-восстановительные процессы. Повышение плотности тока выше необходимого предела приведет уже к уменьшению выхода по току целевого продукта, так как в данном случае ток может тратиться в основном на выделение кислорода или водорода.

Существенное влияние на процессы электросинтеза оказывает объемная плотность тока, которая представляет собой отношение силы тока, проходящей через электролизер, к объему электролита и выражается в А/л или в А/м³.

Повышение температуры приводит к уменьшению перенапряжения выделения газов, но увеличивается скорость диффузии, интенсифицируется процесс электросинтеза, а также усиливаются побочные реакции и повышается электропроводность электролита. Выбор температуры поэтому должен определяться эмпирически с учетом указанных фактов.

На ход процесса электросинтеза существенное влияние оказывает концентрация раствора. Если концентрация раствора будет небольшой, а процесс будет осуществляться при больших плотностях тока для достижения высокого потенциала, то в приэлектродном слое из-за недостаточной диффузии ионов, подлежащих разряду, могут наступить условия для выделения водорода или кислорода на соответствующих электродах, что уменьшит выход по току целевого продукта.

2. Электрохимический синтез неорганических соединений цветных металлов.

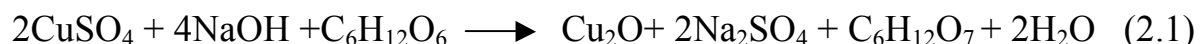
2.1. Синтез неорганических соединений меди.

2.1.1. Электросинтез оксидов одновалентной и двухвалентной меди.

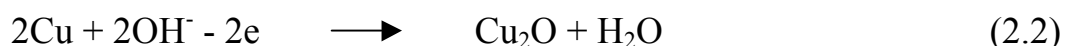
В последнее время существенно увеличился спрос на порошкообразные оксиды одновалентной и двухвалентной меди. Оксид Cu (I) применяется в качестве наполнителя для лаков и красок, для изготовления элементов купоросных выпрямителей, а также в качестве активной массы положительного электрода в производстве гальванических элементов.

Оксид меди (II) применяется в качестве электрода (анода) при синтезе различных соединений, а также в производстве некоторых гальванических элементов, при переработке отработанного электролита, выводимого из товарных ванн процесса электрорафинирования меди для нейтрализации серной кислоты, осаждения арсенатов, кристаллизации медного купороса.

Оксид меди (I) в основном получают восстановлением ионов меди (II) глюкозой в присутствии щелочи:



Кроме того оксид меди (I) можно получить электролизом в концентрированных растворах хлористого натрия в присутствии небольшого количества гидроксида натрия при температуре 55 – 80⁰С с применением медных электродов. При поляризации постоянным током на медном электроде при плотностях тока 120-150 А/м² протекает реакция:



Для предотвращения проникновения частиц оксида меди (I) и восстановления их на катоде, а также засорения диафрагмы рекомендуется проводить электролиз с протоком электролита из катодного пространства в анодное через диафрагму. Выход по току при получении оксида меди (I) достигает 92 – 94%.

Более рентабельным способом представляется получение оксида меди (I) в растворе хлорида натрия и гидроксида натрия при поляризации переменным током. Electroдами в данном случае могут служить медь и титан. При пропускании синусоидального переменного тока через слабощелочной раствор хлорида натрия на титановом и медном электродах происходят следующие процессы:

- выделение водорода на титановом электроде в катодном полупериоде переменного тока;
- растворение медного электрода в анодном полупериоде с образованием ионов меди (I);
- взаимодействие ионов меди (I) с хлорид – ионами из раствора с образованием хлорида меди (I).

В процессе электролиза не исключена возможность образования комплексов меди (I) типа CuCl_4^{3-} и CuCl_3^{2-} . Хлорид меди (I) подвергается гидролизу с образованием гидроксида меди (I):



Данное равновесие смещено вправо благодаря увеличению концентрации OH^- - ионов, образующихся на титановом электроде в катодном полупериоде. Гидроксид меди (I), являясь неустойчивым соединением, подвергается дегидратации:

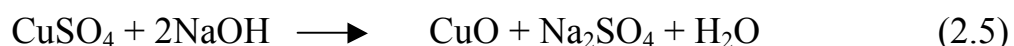


Синтез оксида меди (I) осуществляли в лабораторных условиях в интервале плотностей тока на титановом ($5-20 \text{ кА/м}^2$) и медном ($0,5-8 \text{ кА/м}^2$) электродах, температуры раствора ($20-90^\circ\text{C}$), концентрации хлорида натрия ($25-300 \text{ г/л}$) и гидроксида натрия ($2,5-10,0 \text{ г/л}$). Результаты экспериментов показали, что повышение плотности тока на титановом электроде в интервале $5-20 \text{ кА/м}^2$ приводит к увеличению выхода по току оксида меди (I). Уменьшение выхода по току с 20 кА/м^2 и далее объясняется тем, что при высоких плотностях тока на электроде образуется более рыхлая оксидная пленка, полупроводниковые свойства которой слабее. Хлорид – ионы оказывают разрушающее действие на оксидные пленки.

В интервале плотностей тока $0,5-2,0 \text{ кА/м}^2$ на медном электроде выход оксида меди (I) по току повышается, соответственно, от 37 до 93,5%, увеличение плотности тока выше $2,0 \text{ кА/м}^2$ практически не влияет на результаты опыта. При 8 кА/м^2 наблюдается незначительное снижение выхода по току, по-видимому, происходит частичная пассивация медного электрода, а также усиливается процесс выделения кислорода. Изучение влияния температуры на процесс показало, что наилучшие результаты получены при $t=70^\circ\text{C}$ (выход по току равняется 93,8%). Изменение концентрации хлорида натрия до 250 г/л существенно повышает величину выхода по току, однако, в дальнейшем, данный показатель остается без изменения. При относительно невысоких концентрациях хлорид – ионов на поверхности медного электрода образуется плохо растворимое соединение одновалентной меди – хлорид меди (I), частично пассивирующее поверхность электрода, а при высоких концентрациях усиливается процесс образования комплексных ионов. О пассивирующем влиянии хлорид-иона при низких концентрациях упоминается в литературе.

При изменении концентрации гидроксида натрия до 5 г/л выход оксида меди (I) повышается, а в дальнейшем - снижается. По-видимому, увеличение концентрации гидроксид-ионов способствует пассивации медного электрода.

Известны способы получения оксида меди (II) осаждением ионов меди (II) действием гидроксида натрия или аммиака с последующим прокаливанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Можно вести осаждение в горячем растворе, сразу получая оксид меди (II):



Среди различных способов получения кислородных соединений меди, в том числе оксида меди (II), значительный интерес представляют электрохимические способы. Оксид меди (II), например, получают электролизом с использованием медных анодов в водном растворе,

содержащем 10 – 20 г/л карбоната натрия или 80 – 125 г/л сульфата натрия и 20 – 35 г/л тринатрийфосфата.

Основным недостатком существующих электрохимических способов получения оксидов меди (I) и меди (II) является использование при электролизе постоянного тока, а это, в свою очередь, требует введения в технологическую схему выпрямителя тока, кроме того, процесс проводится при сравнительно невысоких плотностях тока (не выше 1500 А/м^2), т.к. при более высоких плотностях тока электролиз прекращается из-за полной пассивации медного анода.

В работах [11-14] показана возможность получения различных неорганических соединений, в том числе оксида меди (II) под действием промышленного переменного тока. В этой связи исследовано влияние различных факторов, в частности, плотности тока на медном и титановом электродах; температуры раствора, концентрации сульфата натрия, продолжительности электролиза на выход по току оксида меди (II). Электролиз проводили путем поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц в стеклянном термостатированном электролизере емкостью 600 мл. Electroдами служили медная пластинка (марки М-О) и металлическая титановая проволока, электродные пространства не разделяли. Силу тока измеряли амперметром переменного тока. Продолжительность каждого опыта составляла 1-3 ч. После окончания опыта образовавшийся при электролизе дисперсный порошок оксида меди (II) фильтровали, тщательно отмывали от электролита дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу. Содержание оксида меди (II) определяли по известной методике. Полученные осадки анализировали химическим и рентгенофазовым методами. Выход по току оксида меди (II) рассчитывали на анодный полупериод переменного тока.

Результаты экспериментов показали, что по мере увеличения плотности тока на титановом электроде от 0 до 75 кА/м^2 выход по току оксида меди (II) растет, достигая максимального в данных условиях значения – 96,5%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току. При относительно низких плотностях тока на титановом электроде оксид меди (II) практически не образуется.

Согласно полученным экспериментальным данным в интервале плотностей тока на медном электроде $250 - 500 \text{ А/м}^2$ (при этом плотность тока на титановом электроде оставалась постоянной и равной 75 кА/м^2) выход по току составляет всего 23-30%. С дальнейшим увеличением плотности тока на медном электроде до 2000 А/м^2 выход по току оксида меди (II) резко возрастает и только лишь незначительно снижается при плотностях тока выше 10000 А/м^2 .

Образование оксида меди (II) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды на наш взгляд,

происходит следующим образом. В анодном полупериоде переменного тока на титановом электроде образуется оксидная пленка, обладающая полупроводниковыми (вентильными) свойствами, которая приводит к прекращению протекания электрического тока в цепи и, как следствие, на медном электроде никакая электрохимическая реакция практически не протекает. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород:



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана. А медный электрод в это время находится в анодном полупериоде и окисляется с образованием ионов меди (II):



Гидроксил-ионы, образовавшиеся по реакции (2.6), взаимодействуют в объеме раствора с ионами меди (II):



Гидроксид меди (II) в зависимости от условий может подвергаться дегидратации с образованием оксида меди (II) либо непосредственно:



либо через стадию образования гидроксиокомплекса:

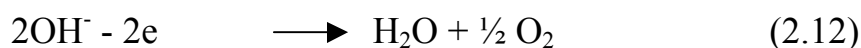


Увеличение выхода по току оксида меди (II) с повышением плотности тока на титановом электроде, по-видимому, объясняется повышением скорости формирования полупроводниковых оксидных пленок и изменением их структуры. Как было показано выше, при плотности тока, превышающей 75 кА/м^2 выход по току оксида меди (II) резко падает. Можно предполагать, что при высоких плотностях тока на титановом электроде образуются более рыхлые оксидные пленки, полупроводниковые свойства которых проявляются значительно слабее или происходит электропробой оксидной пленки титана.

Изменение плотности тока на медном электроде не оказывает существенного влияния на процесс образования оксида меди (II).

Кажущийся низкий выход по току оксида меди (II) при низких плотностях тока, по-видимому, можно объяснить частичным растворением образовавшегося продукта. Время электролиза было постоянным (1 ч.), поэтому при различных плотностях тока через электролизер протекало различное количество электричества. Соответственно, при низких плотностях тока количество проходящего электричества незначительное, следовательно, образуется небольшое количество оксида меди (II). Растворение последнего заметно влияет на выход по току продукта.

При высоких плотностях тока наблюдается заметное увеличение количества оксида меди (II) и частичное его химическое растворение практически не сказывается на выходе по току. Незначительное снижение выхода по току при плотностях тока выше 2000 А/м², по-видимому, объясняется протеканием побочной реакции:



Температура раствора практически не влияет на выход по току получаемого продукта. Следует отметить, что в интервале температур 25 – 60⁰С при электролизе образуется осадок голубого цвета, что свидетельствует о формировании основного сульфата меди - CuSO₄·Cu(OH)₂. Последний уже при 70⁰С быстро переходит в оксид меди (II), имеющий черный цвет. Об этом свидетельствуют результаты химического и рентгенофазового анализа. При температуре раствора выше 70⁰С в ходе электролиза сразу образуется оксид меди (II).

На выход по току образования оксида меди (II) существенно влияет исходная концентрация сульфата натрия. С повышением концентрации сульфата натрия до 70 г/л увеличивается выход по току оксида меди (II), а дальнейшее повышение его концентрации практически не влияет на выход по току. Продолжительность процесса электролиза также не влияет на выход по току оксида меди (II).

Таким образом, впервые показана возможность получения оксида меди (II) под действием промышленного переменного тока, а также установлено, что на процесс формирования оксида меди (II) существенное влияние оказывает плотность тока на титановом электроде.

Новизна электрохимических способов получения оксидов одновалентной и двухвалентной меди защищены авторскими свидетельствами СССР [15,16].

2.1.2. Электросинтез хлорида меди (I)

Хлорид меди (I) является сильным восстановителем и широко используется в химической промышленности, в частности, при синтезе органических веществ. Существует ряд химических способов его получения в солянокислом растворе действием различных восстановителей из хлорида меди (II): водородом и свежееобразованным медным порошком. Хлорид меди (I) также получают электрохимическим способом. При электролизе постоянным током солянокислых растворов меди (II) при невысоких плотностях тока на электродах происходят следующие процессы: на катоде медь (II) восстанавливается, а анод – медь окисляется до ионов меди (I):



Необходимо отметить, что обычно окисление меди протекает с образованием ионов меди (I) и меди (II). Но особенность поляризации электродов при поляризации электродов переменным промышленным током с частотой 50 Гц в том, что за время катодного и анодного полупериодов успевают протекать только первые стадии электродных реакции. Кроме того при электролизе имеет место химическое растворение медных электродов по реакции диспропорционирования:



и в целом поляризация медных электродов переменным током позволяет синтезировать хлорид меди (I) с выходом по току, превышающим 100%.

С увеличением концентрации соляной кислоты выход по току хлорида меди (I) возрастает, полагаем, что повышается устойчивость хлоридного комплекса меди (I). Рост исходной концентрации меди (II) в растворе приводит к возрастанию выхода по току хлорида меди (I). Такая зависимость объясняется участием ионов меди (II) в реакции химического растворения медного электрода согласно выражению (2.15) и протеканием первой стадии электрохимической реакции в катодном полупериоде переменного тока.

С повышением плотности тока выход по току хлорида меди (I) резко падает, а с повышением температуры и увеличением поверхности медного электрода закономерно возрастает.

2.1.3. Синтез хлорида меди (I) методом внутреннего электролиза

С целью получения чистого хлорида меди (I) мы осуществили внутренний электролиз, сущность способа заключается в том, что в сосуд с солянокислым раствором меди (II) погружают медный и графитовый электроды, которые накоротко соединяют между собой проводником через внешнюю цепь, т.е. составляют гальваническую пару. Для того, чтобы контролировать скорость процесса на электродах, во внешнюю цепь последовательно включают амперметр. Между электродами возникает электродвижущая сила, т.к. на графитовом электроде устанавливается окислительно-восстановительный потенциал системы:



а на медном электроде – окислительно-восстановительный потенциал системы:



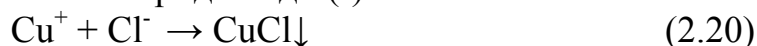
Амперметр показывает, что в цепи появляется ток. При этом медь, как металл, имеющий в данной гальванической системе более отрицательный потенциал, окисляется по реакции:



На графитовом электроде (он имеет более положительный потенциал в данной системе) происходит восстановление ионов двухвалентной меди до одновалентного состояния:



Ионы меди (I), образовавшиеся и на медном, и на графитовом электродах, в объеме раствора взаимодействуют с хлорид-ионами с образованием плохо растворимого хлорида меди (I):



Таким образом, при погружении медного и графитового электродов в солянокислый раствор хлорида меди (II), медный электрод растворяется с образованием ионов меди (I), а ионы меди (II) на графитовом электроде восстанавливаются с образованием также ионов меди (I), что установлено впервые. Далее в объеме раствора образуется хлорид меди (I), который выпадает в осадок.

Предложенный способ по сравнению с известными имеет следующие преимущества:

- полученный продукт – хлорид меди (I) является чистым, т.к. исключается загрязнение ионами натрия и сульфат-ионами, как в случае прототипа, следовательно, нет необходимости проводить дополнительную операцию по очистке.
- процесс образования хлорида меди (I) протекает при комнатной температуре, т.е. улучшаются условия труда, т.к. раствор не

испаряется, к тому же нет дополнительного расхода энергии на нагревание раствора;

- в предложенном способе в качестве медного электрода можно использовать отходы в виде лома, стружек;
- в качестве второго электрода используют нерастворимый инертный материал – графит, который является достаточно дешевым и доступным, практически не расходуется и может служить долгое время.

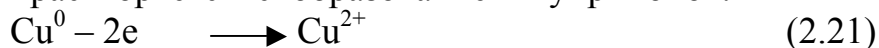
Следует отметить, что в том случае, когда медный и графитовый электроды не соединены между собой проводником накоротко через внешнюю цепь, формирование хлорида меди (I) происходит, но скорость протекания процесса меньше, более чем в 5-6 раз. Это свидетельствует о том, что в предлагаемом способе образование хлорида меди (I) протекает за счет внутреннего электролиза, благодаря созданию гальванической пары «медь-графит». Также следует отметить, что при применении вместо плоского медного электрода, кусковых медных электродов с развитой поверхностью, скорость процесса повышается в несколько раз.

Таким образом, впервые разработан упрощенный, принципиально новый способ получения хлорида меди (I), являющегося основным реагентом, используемым в газовом анализе для поглощения оксида углерода (II), а также применяющийся для очистки ацетилена. Способ защищен инновационным патентом Республики Казахстан /17/.

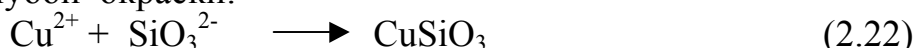
2.1.4. Синтез хризоколлы

Впервые установлена возможность электрохимического синтеза хризоколлы при поляризации постоянным током. Сущность процессов, протекающих при электролизе, заключается в следующем: при анодной поляризации медного электрода в растворе кремниевокислого натрия протекают следующие процессы:

—медь растворяется с образованием куприонов:



ионы меди (II) взаимодействуют с присутствующими в растворе силикат – ионами (SiO_3^{2-}) с последующим формированием хризоколлы ярко – голубой окраски:



Синтезированный продукт идентифицирован методами химического анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально – термического анализа. На выход по току силиката меди существенное влияние оказывают параметры электролиза. При постепенном

повышении плотности тока в интервале 25-100 А/м² наблюдается увеличение выхода по току от 18,0 до 78,5%, соответственно. Дальнейшее повышение приводит к снижению ВТ образования хризоколлы. Максимальное значение ВТ – 78,5% достигается при концентрации кремниевокислого натрия, равной 0,5 г/л. Согласно результатам химического анализа, содержание меди в осадке составляет 44,81%, а оксида кремния (IV) - 20,13%, при пересчете их содержания на хризоколлу, состав соединения соответствует формуле – $\text{CuSiO}_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$.

На основании проведенных исследований разработан способ получения хризоколлы и новизна его защищена А.С. СССР [18] и инновационным патентом РК [19].

2.2. Электрохимический синтез соединений свинца.

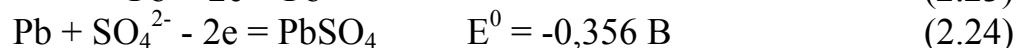
2.2.1. Электросинтез сульфата свинца (II).

Известно, что при поляризации постоянным током свинец в сернокислых растворах покрывается пленкой сульфата, затем оксида свинца (IV) и на поверхности последнего выделяется кислород. Эксперименты, проведенные под действием переменного тока в растворах серной кислоты с использованием свинца в паре с титановым электродом показали, что происходит растворение свинцового электрода, ионы свинца в приэлектродном пространстве взаимодействуют с SO_4^{2-} анионами и на дно электролизера выпадает обильный осадок сульфата двухвалентного свинца, на титановом электроде выделяется водород [20,21]. Детальное исследование процесса электролиза показало, что в интервале плотностей тока на Ti – электроде 2-20 кА/м² выход по току сульфата достигает 15,21%, а в интервале плотностей тока на Pb – электроде 5,0-10 кА/м² - 51,5%. Полученные результаты можно использовать для синтеза солей свинца, которые находят широкое применение в промышленности, например, для получения различных красок, сиккативов, олиф, в стекольной промышленности. Известна практика получения солей свинца химическими методами, но они трудоемкие и длительные, требуют применения высоких температур. В этой связи, представляют интерес электрохимические способы синтеза солей свинца, к тому же, если процесс вести переменным током и с двумя свинцовыми электродами, способ окажется и рентабельным. Установлено, что в сернокислом растворе при электролизе переменным током с двумя свинцовыми электродами на их поверхности образуется белый порошок, идентифицированный как сульфат двухвалентного свинца. Формирование сульфата свинца, легко осыпающегося с поверхности

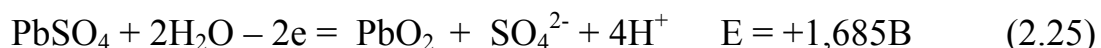
электрода, можно объяснить, если рассмотреть возможные процессы при поляризации свинца в сернокислых растворах.

Известно, что при анодной поляризации свинца в водном растворе серной кислоты возможны следующие электродные процессы.

- 1) Окисление металлического свинца с последующим образованием сульфата двухвалентного свинца:



- 2) Окисление образовавшихся ионов свинца (II) до четырехвалентного состояния с образованием диоксида свинца:



- 3) Непосредственное окисление металлического свинца до четырехвалентного состояния:



- 4) Выделение кислорода:



Также возможен:

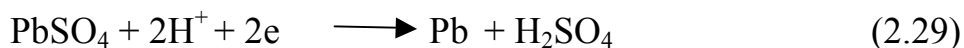
- 5) Разряд ионов SO_4^{2-} с образованием надсерной кислоты:



Из нескольких возможных на аноде реакций, в первую очередь, должна протекать та, которой требуется наименьшее анодное перенапряжение и которая имеет более отрицательный потенциал. При поляризации свинца переменным током, анодный полупериод переменного тока быстро сменяется катодным полупериодом, в этой связи, можно полагать, что успевает протекать только реакция 2.24, практически сразу после нее меняется направление тока, свинец становится катодом, на его поверхности происходит выделение водорода с большим перенапряжением. Пузырьки выделяющегося газа уносят кристаллы образовавшегося сульфата свинца и они осыпаются на дно электролизера. Описанные процессы периодически повторяются с изменением направления тока в зависимости от его частоты. Таким образом, становится возможным целенаправленное протекание процесса образования сульфата свинца.

Выход по току образования сульфата свинца (II) с повышением плотности тока до 8-10 кА/м², сначала повышается, а затем снижается

Максимальный выход по току сульфата свинца (II) при плотности 10 кА/м² составляет 35,0%. Снижение выхода по току при высоких плотностях тока (начиная с 10 кА/м²), по-видимому, объясняется тем, что в катодном полупериоде возможно обратное восстановление сульфата свинца:



На процесс образования сульфата свинца (II) при поляризации свинцовых электродов переменным током, существенное влияние оказывает исходная концентрация серной кислоты. Максимальный выход по току продукта происходит в интервале концентрации кислоты 150 – 250 г/л, соответствующей максимальной электропроводности раствора. Необходимо отметить, что при увеличении продолжительности электролиза осадок PbSO₄ начинает накапливаться на поверхности электрода, а это замедляет процесс диффузии. К тому же, в сернокислом растворе не исключается наличие растворенного молекулярного кислорода. В этих условиях, возможно протекание следующего процесса:



Об этом свидетельствуют результаты исследования, показывающие, что при высоких плотностях тока сульфат свинца (II) загрязняется его оксидами.

На наш взгляд, образование сульфата свинца (II) по реакции (2.24) при поляризации свинцовых электродов в сернокислом растворе состоит из следующих стадий:

- 1) образование ионов свинца (II) в анодном полупериоде;
- 2) диффузия ионов свинца (II) от поверхности электрода в объем раствора;
- 3) диффузия сульфат-ионов из объема раствора к поверхности электрода;
- 4) взаимодействие ионов свинца (II) и сульфат-ионов и образование сульфата свинца (II) в приэлектродном пространстве в случае достижения значения произведения растворимости (ПР (PbSO₄) = 1,6 · 10⁻⁸).

В зависимости от условий, лимитирующей может быть любая из этих перечисленных стадий.

В условиях наших исследований выход по току образования сульфата свинца (II) в зависимости от скорости перемешивания раствора от 100 до 900 об/мин, практически не меняется. Это свидетельствует о том, что в процессе образования PbSO₄

лимитирующей стадией является электрохимическая, т.е. перенос электронов.

Для того, чтобы в дальнейшем изучить закономерности поведения свинцовых электродов при поляризации переменным током в солянокислых растворах, сначала были проведены эксперименты под действием постоянного тока. Установлено, что при низких плотностях тока, кроме выделения кислорода, наблюдается заметное растворение свинцового анода. В отличие от растворов серной кислоты, явление пассивации в данном случае не наблюдается, все же сказывается роль кислоты, не содержащей кислород. К тому же, при насыщении раствора ионами свинца, из-за относительного низкого значения произведения растворимости $PbCl_2$ [ПР ($PbCl_2$) = $1,6 \cdot 10^{-5}$], происходит образование его осадка на поверхности электрода в виде белых игольчатых кристаллов. Как известно, хлорид свинца растворяется в горячей воде, в концентрированной соляной кислоте, и, несмотря на то, что в случае эксперимента температура равна $20^{\circ}C$, а концентрация HCl – 55 г/л, все же нельзя полностью исключать протекание реакции:



При более высоких плотностях тока ионы свинца (II) восстанавливаются на поверхности катода — титанового проволочного электрода — с образованием элементарного свинца в виде рыхлого порошкообразного осадка (т.к. межэлектродные пространства не были разделены).

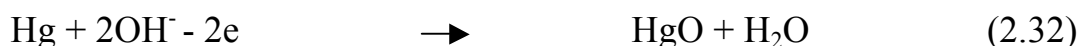
В солянокислом растворе окисление хлорид – иона совместно с растворением свинцового анода маловероятно, благодаря положительному потенциалу первого ($E^0_{2Cl^- / Cl_2} = +1,36V$). Однако, как показывают результаты исследований, этот процесс частично имеет место, о чем свидетельствует появление мало заметного запаха хлора при электролизе. При поляризации переменным током с частотой 50 Гц с повышением плотности тока на свинцовых электродах, начиная с $1,8 \text{ кА/м}^2$, выход по току растворения свинца сначала падает, а затем растет.

Необходимо отметить, что выход по току растворения свинца, рассчитанный по результатам экспериментов, проведенных при одинаковых условиях, в солянокислом растворе намного меньше, чем в сернокислом. Это, вероятнее всего, можно объяснить тем, что в солянокислом растворе пересыщение раствора наступает не быстро и даже, по-видимому, имеет место обратное восстановление ионов свинца. При концентрации соляной кислоты 200 г/л, ВТ не превышает 3%. При повышении температуры раствора и концентрации соляной кислоты увеличивается выход по току образования свинца (II), а с

увеличением продолжительности электролиза данный показатель заметно уменьшается.

2.2.2. Электросинтез оксидов свинца и ртути

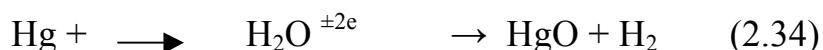
Механизм реакции синтеза оксида ртути, независимо от природы промежуточных стадий, которые могут быть различны в разных электролитах, выражается уравнением [6] :



На катоде выделяется водород:



и суммарный процесс электролиза может быть выражен уравнением:



В качестве катода используется железо или никель.

Некоторое внимание в последнее время уделялось электрохимическому синтезу диоксида свинца. При этом подразумевалось не электроосаждение диоксида свинца для дальнейшего использования его в качестве нерастворимого анода в процессах электросинтеза при высоких положительных потенциалах, а приготовление PbO_2 в дисперсной форме. Порошок диоксида свинца можно получить на никелевом аноде в электролизере с диафрагмой. Анолитом служит щелочной раствор плюмбита свинца, католитом – 1 н раствор гидроксида натрия. Выход по току при анодной плотности тока $200 - 400 \text{ А/м}^2$ и температуре раствора $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $80 - 90\%$.

Осаждение PbO_2 в порошкообразном виде возможно и при электролизе водного раствора азотнокислого свинца с анодами из графита, титана, тантала и др. На первом этапе на анод наносится тонкий слой PbO_2 . Затем анод, покрытый диоксидом свинца, удаляется из электролита, промывается и на нем осуществляется второй этап электроосаждения PbO_2 , уже легко отделяемого от основы. Процесс ведется при анодной плотности тока $600-700 \text{ А/м}^2$. Катоды изготавливаются из нержавеющей стали, меди или титана.

В состав электролита вводится также $0,5 \text{ г/л}$ раствора NaF . За 24 ч на второй стадии электролиза наращивается слой PbO_2 толщиной $6,35 \text{ мм}$. При электролизе контролируется содержание ионов хлора и железа, причем концентрация последнего (в пересчете на металлическое

железо) не должна превышать 0,02 г/л. Состав электролита для получения PbO₂ периодически корректируется путем введения PbO (нейтрализующего избыток азотной кислоты) и карбоната свинца. Значение pH раствора должно находиться в пределах 3,8 – 4,0.

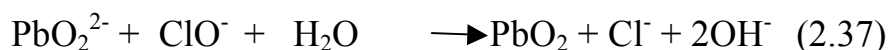
Наконец, диоксид свинца в виде порошка можно получить из PbO или Pb₃O₄ в объеме раствора при электролизе хлорида натрия. Электролизу подвергается 1 н водный раствор NaCl в ванне с графитовыми электродами. В электролите суспендируется PbO в количестве 14 г/л. Оптимальный выход по току порошкообразного PbO₂ (70%) достигается при анодных плотностях тока 500-1000 А/м², температуре раствора 60⁰С и pH=2,3.

Предполагается, что механизм протекающих в электролизере процессов может быть представлен следующим образом. Первоначально при электролизе раствора хлорида натрия образуются хлор, водород и щелочь. При нейтрализации хлорноватистой кислоты (продукты гидролиза хлора) щелочью, образующейся у катода, получается гипохлорит. Следовательно, суммарная реакция образования гипохлорита описывается уравнением:



На катоде выделяется водород.

Оксид свинца образует со щелочью плюмбит, окисляемый гипохлоритом:



Если просуммировать все реакции, протекающие на электродах и в объеме, получится уравнение:



которое дает основание рассматривать реакции на электродах, как процесс регенерации окислителя – «переносчика кислорода», роль которого выполняет гипохлорит.

2.2.3. Получение свинцовых белил

Двойное соединение свинца, состав которого отвечает формуле 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ является белым пигментом масляных красок, называемых свинцовыми белилами, они отличаются высокой кроющей способностью.

Свинцовые белила получают анодным растворением свинца двумя способами [10]. По одному из них в электролит, содержащий Na_2CO_3 , добавляют хлорат натрия в отношении 1:4. Электролиз ведут при комнатной температуре и при анодной плотности тока 50 А/м^2 . Через электролит продувают CO_2 для поддержания необходимой в нем концентрации CO_3^{2-} , так как последние выводятся из электролита в виде нерастворимого осадка $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

По другому способу для получения растворимой соли свинца в электролит добавляют ацетат натрия. Процесс осуществляют в диафрагменном электролизере. Анолит содержит 4% ацетата натрия; 0,2% соды; 0,05% гидрокарбоната натрия, а католит – 3 – 5% соды и 4% ацетата натрия. При 40°C и анодной плотности тока, равной 300 А/м^2 напряжение на ванне составляет 3,5 В, а выход по току 97%.

3. Новые способы синтеза соединений халькогенов

3.1. Синтез селенидов меди и серебра

Халькогениды металлов, в частности, селениды серебра и меди, получают в основном термическим способом при высоких температурах (выше 1000°C) в кварцевых ампулах, в которых предварительно смешиваются порошки металла и халькогена в стехиометрическом соотношении. Также известен способ, основанный на взаимодействии паров селена с твердым металлом при температуре 400°C и выше.

При изучении катодного поведения дисперсного селена на медном и серебряном электродах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых мы обнаружили, что в качестве промежуточных соединений происходит образование селенидов меди и серебра. О термодинамической вероятности протекания реакции между медью, серебром и селеном с образованием соответствующих селенидов свидетельствуют и рассчитанные отрицательные значения энергии Гиббса и возможность протекания реакций при комнатной температуре.

На основании значений энергии Гиббса и анализа поляризационных кривых селена на медном и серебряном электродах разработан способ синтеза селенидов меди и серебра [22].

Сущность способа заключается в том, что в стехиометрическом соотношении смешиваются дисперсные порошки селена и металла в виде оксида $\text{Me}(\text{I})$. Затем смесь катодно поляризуется на донном электроде в щелочном растворе при потенциале восстановления соответствующего оксида. Селениды меди и серебра образуются легко, благодаря низкому значению произведений растворимости ($\text{PPCu}_2\text{Se} = 1,6 \cdot 10^{-61}$; $\text{PRAg}_2\text{Se} = 2,0 \cdot 10^{-64}$ и высокой активности свежевосстановленного порошка металла. Потенциалы поляризации

отрицательные ($-0,55$ В и $-0,50$ В соответственно, для меди и серебра). Выбор указанных значений потенциалов обосновывается тем, что при более отрицательных значениях потенциала могут восстанавливаться элементарный селен и образовавшийся селенид металла, а при еще более отрицательных потенциалах выделяется водород. Предложенный метод синтеза селенида меди обладает целым рядом преимуществ по сравнению с термическим, основным из которых является то, что синтез протекает при комнатной температуре.

3.2. Электросинтез моноселенида натрия.

Моноселенид может быть получен при катодной поляризации дисперсного селена в щелочном растворе. В этой связи исследовано катодное поведение порошкового селена на твердых электродах [23]. Проведен электролиз дисперсного селена на электроде из нержавеющей стали (1Х18Н9Т) в растворах гидроксидов лития, натрия и калия. При этом измерены потенциалы рабочего донного электрода и раствора с помощью платинового электрода. При катодной плотности тока, равной 100 А/м^2 на платиновом индикаторном электроде наблюдается изменение потенциала во времени, на $E - \tau$ кривой фиксируются четко выраженные четыре волны. Раствор вначале окрашивается в красный цвет, затем постепенно обесцвечивается, что связано со стадийным восстановлением полиселенида до моноселенида:



Ранее стадийное восстановление наблюдалось при взаимодействии селена с амальгамой натрия в водной среде.

С течением времени в растворе гидроксида натрия на рабочем донном электроде образуются кристаллы моноселенида натрия (Na_2Se). Растворимость его невысокая, в этой связи при насыщении раствора селенид-ионами это соединение начинает выпадать в осадок в виде белых игольчатых кристаллов. В атмосфере воздуха моноселенид натрия неустойчив и переходит в полиселенид, окрашиваясь в характерный красный цвет. Интересно отметить, что в растворах гидроксидов лития, калия получить кристаллы соответствующих моноселенидов катодным восстановлением не удалось, и число волн при изменении потенциала во времени на платиновом электроде в растворах LiOH и KOH не превышало трех.

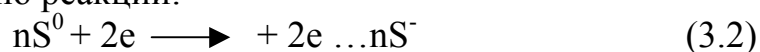
3.3. Синтез полисульфида калия с использованием композиционного сера-графитового электрода

Предложен способ изготовления композиционного электрода, в составе которого сера проявляет электрохимическую активность [31]. Сера-графитовый электрод может изготавливаться в виде различных модификаций, имеющих форму пластин, цилиндра, состав и форма его позволяют проводить электролиз при плотностях тока 5-600 А/м². В процессе электролиза при плотностях тока выше указанного интервала графит осыпается на дно электролизера. При поляризации данного электрода как постоянным, так и переменным током максимальная электропроводность его и электрохимическая активность серы наблюдаются при весовом соотношении графита и серы 35-50 и 65-50 % соответственно.

В ходе предварительных экспериментальных исследований установлено, что без наложения поляризации при комнатной температуре сера-электрод практически не растворяется. Анализ исследуемого раствора показал, что конечными продуктами растворения в следовых количествах являются сульфид-ионы, а при повышении температуры до 60⁰С наблюдается незначительное образование тиосульфат- и сульфит-ионов.

Эксперименты проводили в стеклянном электролизере, с разделением электродных пространств катионитовой мембраной МК-40, в щелочных растворах [25-29]. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, с продолжительностью 0,5 ч при различных температурах. Анодом служил графитовый стержень, а в качестве катода – сера-графитовый композиционный электрод.

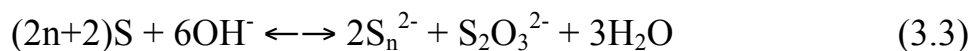
Как показали результаты исследований, при катодной поляризации в щелочном растворе наблюдается интенсивное растворение сера-электрода, по реакции:



При протекании указанного процесса в условиях наших экспериментов не наблюдается выделение водорода. Прикатодное пространство в ходе электролиза приобретает желтую окраску, которая в зависимости от условий переходит в более насыщенный оранжево-красноватый цвет, что обусловлено тенденцией к образованию длинных гомоцепей молекул серы -S-S-S-...-S. Интенсивность окраски раствора зависит от содержания адатомов серы в полисульфидах, т.е. чем выше содержание адатомов серы в полисульфидах, тем ярче выражена окраска раствора.

В ходе электролиза элементарная сера восстанавливается с образованием полисульфид-ионов. В исследуемом растворе в следовых количествах присутствуют и тиосульфат-ионы (S₂O₃²⁻), образование

которых возможно вследствие смещения равновесия в реакции диспропорционирования серы вправо, однако количество их слишком незначительно:



Влияние плотности тока на выход по току восстановления серы изучали в интервале 50-300 А/м² при комнатной температуре в 1 М растворе КОН. Наибольший выход по току образования сульфид- и полисульфид-ионов наблюдается при низких плотностях тока (50-100 А/м²), а дальнейшее повышение плотности тока до 300 А/м² приводит к значительному снижению выхода по току продуктов электролиза. Максимальный выход по току образования сульфид-ионов наблюдается при плотности тока 50А/м² и составляет - 99,9%. Кажущийся максимум выхода по току полисульфид-ионов, превышающий 100%, достигается при плотности тока 100 А/м². Следует отметить, что кажущийся выход по току образования полисульфид-ионов, превышающий 100%, предположительно возможен вследствие протекания побочной химической реакции (3.1), не учтенной в расчетах.

На ход процесса электролиза существенное влияние оказывает концентрация раствора электролита. Зависимость выхода по току продуктов восстановления серы от концентрации щелочи в электролите изучена в пределах 1-5 М раствора КОН при комнатной температуре. Повышение концентрации щелочи до 5 моль/л способствует интенсивному растворению сера-электрода и увеличению кажущегося выхода по току образования продуктов электролиза более 100%, что возможно также связано с высокой реакционной способностью гидроксил-ионов, активирующих поверхность сера-электрода.

Повышение температуры электролита в интервале 20-70⁰ способствует значительной интенсификации процесса восстановления сера-электрода до моносульфид- и полисульфид-ионов, вследствие увеличения скорости диффузии ионов серы. Максимальный кажущийся выход по току образования сульфид-ионов достигается при температуре раствора 70⁰С и составляет 103,2%. При повышении температуры содержание полисульфид-ионов в растворе также существенно увеличивается и при температуре 70⁰С соответствует значению кажущегося выхода по току, превышающего 100%. Следует отметить, что увеличение температуры в процессе электролиза способствует усилению химической реакции.

Получена температурно-кинетическая зависимость (lgBT-1/T) рассчитана энергия активации, среднее значение которой составляет 6,53 кДж/моль, что свидетельствует о протекании электродных процессов в диффузионном режиме.

Дополнительные суждения о процессе растворения сера-электрода в щелочных растворах получены также на основании изучения влияния продолжительности электролиза на выход по току образования продуктов электролиза. Характер выхода по току моносульфид- и полисульфид-ионов различен и определяется продолжительностью электролиза.

Увеличение продолжительности процесса электролиза до 1,5 ч приводит к прямолинейному понижению выхода по току образования сульфид-ионов до 51,0%, тогда как максимальный выход по току-81,3% наблюдается при непродолжительном электролизе – 0,25 ч. Но следует отметить, что вышеуказанные опыты проводились без перемешивания электролита. Выход по току, превышающий 100%, является кажущимся и предположительно объясняется тем, что при продолжительной поляризации неметаллического электрода происходит насыщение раствора продуктами восстановления серы, что приводит к концентрационной поляризации, понижает диффузию ионов и, соответственно, уменьшается выход по току продуктов электролиза.

На основе экспериментов можно определить оптимальные параметры растворения сера-электрода с образованием сульфида калия. Аналогичным образом можно получить сульфиды натрия и кальция.

Следует отметить, что полисульфиды щелочных металлов широко применяются в обогатительных фабриках и являются основным флотореагентом - сульфидизатором при флотационном обогащении руд цветных металлов.

3.4. Электросинтез сероводорода

Исследование электрохимического поведения сера-электрода с целью восстановления до сероводорода в кислых растворах дает возможность получения химически чистой серы, особенно необходимой в фармацевтической, радиотехнической и других отраслях промышленности. В этой связи, данные исследования весьма актуальны, т.к. в качестве исходного вещества можно использовать загрязненную различными органическими примесями техногенную серу, которая является отходом переработки нефтегазового сырья.

В работе [30] впервые исследовано электрохимическое восстановление элементарной серы с целью получения сероводорода в сернокислых растворах путем применения компактного композиционного электропроводного сера-электрода.

Эксперименты проводили в стеклянном электролизере с разделением электродных пространств катионитовой мембраной МК-40 в сернокислых растворах. Опыты проводили в гальваностатических условиях, с продолжительностью электролиза - 0,3 ч. Установлено, что на катоде параллельно протекают процессы восстановления элементарной серы до

сульфид-ионов с образованием сероводорода и процесс выделения водорода.

Образовавшийся в катодном пространстве сероводород улавливали в 0,5 М растворе NaOH, определяли общее содержание серы и рассчитывали количество H₂S.

Влияние плотности тока на выход по току образования сероводорода изучали в интервале 50-300 А/м² в 1 М растворе серной кислоты при комнатной температуре. Максимальный выход по току восстановления серы наблюдается при низких плотностях тока ($i=50$ А/м²) и составляет 56%. Дальнейшее повышение плотности тока до 300 А/м² приводит к понижению выхода по току образования сероводорода до 15%, что объясняется усилением доли побочного процесса выделения водорода.

Максимальный выход по току образования сероводорода наблюдается при концентрации серной кислоты в 1М растворе. Установлено, что дальнейшее повышение концентрации серной кислоты в растворе приводит к понижению выхода по току образования газообразного сероводорода до 36%. Характер зависимости объясняется тем, что вследствие повышения концентрации серной кислоты в растворе увеличивается количество активных ионов водорода, разряд которых на катоде способствует усиленному выделению водорода и, соответственно, снижает выход по току образования сероводорода.

Результаты исследования влияния температуры электролита на выход по току образования сероводорода в 1 М растворе серной кислоты, показали, что изменение температуры в интервале 20-70⁰С способствует возрастанию реакционной способности серы, что приводит к прямолинейному увеличению выхода по току образования сероводорода. Максимальный выход по току образования сероводорода - 84% наблюдается при температуре 70⁰С.

Изучено влияние продолжительности электролиза на выход по току образования сероводорода в 1М растворе H₂SO₄ при различных температурах. Максимальный выход по току образования сероводорода достигается при продолжительности электролиза 1 ч и составляет 79% при комнатной температуре и 93% при температуре 60⁰С.

3.5. Электросинтез тиосульфата натрия.

Использование композиционного сера-графитового электрода в качестве анода и поляризации его в гальваностатических условиях в растворах сульфита натрия показало, что сера в основном окисляется до тиосульфат-ионов [31,32]:



Анодное окисление серы сопровождается побочной реакцией выделения кислорода на аноде.

Максимальная скорость растворения сера-электрода и выход по току образования тиосульфат-ионов, равный 99,3%, наблюдается при концентрации сульфита натрия 3 моль/л. Повышение концентрации Na_2SO_3 в растворе до 3 моль/л способствует интенсивному растворению сера-электрода. Дальнейшее увеличение концентрации сульфита натрия до 5 моль/л приводит к усилению доли побочного процесса выделения кислорода на аноде и, как следствие, понижается выход по току образования тиосульфат-ионов. Возможно также, что с повышением концентрации сульфита натрия в электролите происходит перенасыщение раствора сульфит-ионами, которые затрудняют процесс диффузии.

Влияние плотности тока на процессы окисления сера-электрода изучали в интервале 50-300 A/m^2 в 3М растворе Na_2SO_3 при комнатной температуре. При значениях плотности тока в области 50 A/m^2 наблюдается высокий выход по току образования тиосульфат-ионов, который составляет - 99,3%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к понижению выхода по току, что предположительно объясняется усилением конкурирующего процесса выделения кислорода. Возможно, что наблюдаемое кажущееся существенное понижение выхода по току образования тиосульфат-ионов происходит вследствие их окисления до сульфит-ионов кислородом, выделение которого усиливается при увеличении плотности тока.

Изменение температурного режима электролиза в интервале 20-70 $^{\circ}\text{C}$ при плотности тока 50 A/m^2 в 3 моль/л растворе сульфита натрия приводит к постепенному понижению выхода по току образования тиосульфат-ионов до 71,7% через максимум (максимальный выход по току образования тиосульфат-ионов наблюдается в пределах температур 20-30 $^{\circ}\text{C}$ и соответствует значению 99,3%).

Таким образом, установлены оптимальные параметры электролиза, при которых (температура раствора 20-25 $^{\circ}\text{C}$, концентрация сульфита натрия 3 моль/л, анодная плотность тока 50 A/m^2 и продолжительность электролиза 0,5 час) выход по току тиосульфат-ионов достигает 99,3%. Новизна способа получения тиосульфата натрия защищена предпатентом РК [31].

Полученный электрохимическим путем тиосульфат натрия исследовали методом рентгенофазового анализа на установке марки ДРОН-3. Наличие на рентгенограмме дифракционных линий тиосульфата натрия с параметрами межплоскостных расстояний: 5,39 A° ; 3,34 A° ; 2,81 A° ; 2,24 A° соответствует значениям американской картотеки ASTM. Указанные дифракционные максимумы характерны для кристаллической решетки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.6. Синтез окисленных кислородсодержащих соединений серы.

Установлено, что при анодной поляризации элементарной серы в сернокислом растворе в основном формируются сульфит-ионы (SO_3^{2-}) и в незначительной степени тиосульфат-ионы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Однако, при окислении серы с образованием тиосульфата следует учитывать, что тиосульфат-ионы в кислой среде неустойчивы. Литературные данные свидетельствуют о том, что под действием кислот при наличии в растворе тиосульфат-ионов первоначально образуется малоустойчивая тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Возможно, что в данном случае могут образовываться также и сульфат-ионы, однако проведение электролиза в сернокислом растворе затрудняет анализ на наличие сульфат-ионов в электролите.

Влияние плотности тока на процесс окисления сера-электрода и на выход по току образования сульфит- и тиосульфат-ионов изучали в интервале $50\text{-}300 \text{ А/м}^2$ в сернокислом растворе [32,33]. Максимальный выход по току наблюдается при низких плотностях тока ($i=50\text{ А/м}^2$) и составляет для сульфит-ионов 74%, а для тиосульфат-ионов 9%. Повышение плотности тока до 300 А/м^2 приводит к существенному понижению выхода по току образования сульфит- и тиосульфат-ионов. Возможно, это связано с усилением побочного процесса - выделения кислорода на аноде, а также с тем, что образовавшиеся продукты электролиза довольно легко окисляются в кислой среде до сульфит-ионов.

Установлено, что при изменении концентрации серной кислоты в растворе в пределах 1-2 моль/л наблюдается наибольший выход по току образования сульфит-ионов. Концентрация серной кислоты в растворе, равная 1,5 моль/л, соответствует максимуму выхода по току образования сульфит-ионов, который составляет 74%. Повышение концентрации серной кислоты в растворе до 5 моль/л по-видимому, приводит к усилению побочного процесса выделения кислорода и, соответственно, значительному снижению выхода по току образования сульфит- и тиосульфат-ионов. Учитывая также возможность окисления сульфит-ионов в кислых растворах, можно предположить, что в данном случае при увеличении концентрации серной кислоты в электролите происходит частичное дальнейшее окисление последних до сульфат-ионов.

Исследование зависимости процесса окисления сера-электрода от температуры раствора проводили в интервале температур $20\text{-}70^\circ\text{C}$. Максимальный выход по току образования сульфит-ионов наблюдается при комнатной температуре 20°C и составляет 74%. В ходе экспериментальных исследований установлено, что повышение температуры до 70°C приводит к понижению выхода по току образования сульфит-ионов до 30%. По-видимому, повышение температуры не только увеличивает скорость диффузии, но и повышает скорость побочного процесса - выделения кислорода. Повышение температуры электролита до

70⁰С незначительно увеличивает выход по току образования побочного продукта – тиосульфат-ионов до 15%.

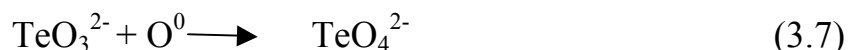
Таким образом, в работе [33] впервые изучено анодное поведение элементарной серы при поляризации в составе композиционного электрода в сернокислых растворах и установлено, что сера обладает электрохимической активностью в данной среде и растворяется с высоким выходом по току с образованием сульфит-ионов.

3.7. Электросинтез теллулата натрия.

Известно, что теллулат натрия получают в щелочной среде окислением теллурит-ионов кислородом при давлении 20 атм в автоклаве при температуре 200⁰С.

Более приемлемыми и перспективными для производства являются способы электрохимического синтеза, которые позволяют проводить процессы при пониженных (до 100⁰С) температурах и получать продукты относительно высокой чистоты.

В работах [34,35] показано, что природа материала электрода оказывает существенное влияние на анодное поведение теллура (IV) в щелочном растворе. В качестве материала электрода использовали нержавеющую сталь, платину и никель. В потенциодинамическом режиме волны окисления теллура (IV) до потенциала выделения кислорода на всех исследованных электродах не наблюдаются. Однако в условиях электролиза на всех электродах происходит окисление теллурит-ионов и образование взвеси теллулата натрия. Электролиз вели с разделением анодного и катодного пространства с помощью ионообменной мембраны МК-40. Как показали результаты исследований, окисление теллура (IV) на нержавеющей стали и платине протекает с низким выходом по току. Самый высокий выход по току наблюдается на никелевом электроде, т.е. скорость окисления теллура (IV) в ряду нержавеющая сталь – платина – никель растет. Вероятно, это связано с различием в механизме окисления теллура (IV). На нержавеющей стали, по-видимому, окисление идет за счет выделяющегося атомарного кислорода:

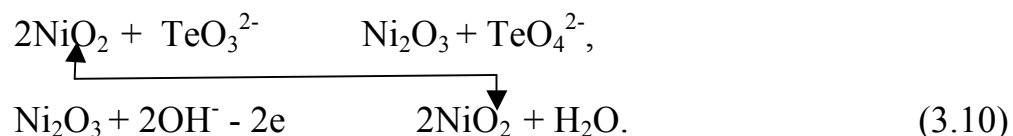


Адсорбция атомарного кислорода на окисленной поверхности платинового электрода позволяет достигать более высоких выходов по току, чем на нержавеющей стали:





На никеле при анодной поляризации также образуется оксидная пленка. Как показали эксперименты, высший оксид никеля является катализатором окисления теллуриит-ионов, и на никелевом электроде имеет место осуществление электрокаталитического цикла:



Таким образом, от материала электрода зависит не только выход по току окисления теллуриит-ионов, но и механизм протекающего процесса.

Выход по току возрастает при увеличении концентрации теллуриит- и гидроксид-ионов, температуры раствора, а с повышением плотности тока падает. По-видимому, процесс определяется диффузией теллуриит-ионов к поверхности электрода. О диффузионном характере процесса свидетельствует и величина кажущейся энергии активации, рассчитанная температурно-кинетическим методом и равная 29,5 кДж/моль. Уменьшение выхода по току при повышении плотности тока связано с тем, что последнее приводит к протеканию побочного процесса – интенсивного выделения кислорода. Скорость молизации атомарного кислорода возрастает, что соответственно, уменьшает долю активного атомарного кислорода.

Таким образом, выход по току образования теллурата натрия существенно увеличивается при использовании никелевых анодов. Электрохимический способ получения теллурата натрия защищен авторским свидетельством СССР [36].

3.8. Электросинтез сульфида меди (I)

Сульфид меди (I) можно получить при совместном катодном восстановлении меди (II) и серы (IV) из сернокислых растворов [37, 38].

Как известно, условием совместного разряда ионов является равенство электродных потенциалов их разряда:

$$E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 + \Delta E_1 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 + \Delta E_2, \quad (3.11)$$

Где E_1^0, E_2^0 – стандартные потенциалы разряжающихся ионов;

n_1, n_2 - ионов; a_1, a_2 – активность ионов; $\Delta E_2 \Delta E_2$, – перенапряжение при разряде ионов.

Исследовано катодное поведение серы (IV) в присутствии ионов меди (II) на титановом электроде методом снятия потенциодинамических кривых и электролизе при контролируемых токе и потенциале.

По литературным данным, при электролизе щелочных сульфитных растворов на катоде выделяется только водород, а сульфит-ионы практически не восстанавливаются. В кислых растворах сульфиты частично разлагаются до сернистой кислоты и сернистого газа. В зависимости от pH среды образуются различные продукты: дитиониты, элементарная сера, сульфаны. В зависимости от условий электролиза в некоторых случаях образуются сероводород, тиосульфаты, политиониты и малоустойчивые гидросернистая и сульфоксиловная кислоты.

Как показали потенциодинамические I, E- кривые, снятые в растворе, содержащем одновременно ионы меди (II) и серу (IV), наблюдается три максимума тока [37]. Первый максимум тока соответствует восстановлению ионов меди (II) до элементарной, при этом поверхность электрода покрывается осадком черного цвета. Видимо, генерируемые на катоде атомы меди и серы, взаимодействуя вследствие химического сродства, образуют сульфид меди (I).

Результаты химического и рентгенофазового анализов подтверждают, что структуры полученного осадка соответствует формуле Cu_2S . Дальнейшая поляризация электрода приводит к разложению образовавшегося сульфида меди (I) до элементарной меди и сероводорода, о чем свидетельствует третья волна вольтамперограммы. Далее, сероводород в прикатодной зоне в объеме раствора химически взаимодействует с ионами меди (II), образуя сульфид меди (I) в виде порошка.

Как видно из поляризационных кривых, присутствие в растворе ионов меди (II) деполяризующе действует на электрод и смещает потенциал восстановления серы (IV) в положительную сторону.

Препаративный электролиз при контролируемых токе и потенциале, проведенный на титановом электроде в сернокислых растворах, содержащих ионы меди (II) и серу (IV), протекает с образованием порошкообразного сульфида меди (I) черного цвета, который собирается на дне электролизера. Выход по току продукта электролиза (Cu_2S) в оптимальных условиях достигает 70%.

Повышение плотности тока увеличивает выход по току сульфида меди (I), кривая зависимости этих параметров проходит через максимум в области 300 A/m^2 . Дальнейшее ее повышение снижает скорость процесса и, соответственно, выход продукта. Это объясняется тем, что с повышением плотности тока растет скорость побочных

процессов – выделения водорода и образования сероводорода, что ведет к нехватке серы (IV) в растворе и выделению на катоде медного порошка.

Аналогичная зависимость получается при изменении концентрации меди (II) в растворе. Повышение содержания ионов двухвалентной меди выше 0,0016 моль/л приводит к образованию медного порошка, который загрязняет продукт электролиза. При низких концентрациях снижается скорость основного процесса.

При исследовании влияния концентрации серы (IV) на процесс обнаружена параболическая зависимость с максимумом при концентрации 0,08 моль/л. При высоких концентрациях серы (IV) в процессе электролиза наблюдается образование элементарной серы. Кроме того, на катоде, по-видимому, может протекать реакция восстановления серы (IV) до тиосульфат-ионов, что существенно сказывается на процессе образования сульфида меди (I).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что при совместном восстановлении ионов меди (II) и серы (IV) в сернокислых растворах на титановом электроде присутствие ионов меди (II) оказывает деполяризующее действие на электрод и сдвигает потенциал восстановления серы (IV) в положительную сторону. Основным продуктом электролиза является порошковый сульфид меди (I). Способ электрохимического синтеза сульфида одновалентной меди защищен авторским свидетельством СССР [38].

4. Электрохимические способы синтеза неорганических соединений платиновых металлов

Платиновые металлы, обладающие высоким значением потенциала ионизации, при обычной температуре характеризуются большой устойчивостью по отношению к химическому воздействию различных реагентов – кислот, щелочей, наиболее активных металлоидов. Однако в определенных условиях они способны растворяться в кислотах, взаимодействовать со щелочами, кислородом, хлором. В значительной степени реакционная способность платиновых металлов определяется степенью их дисперсности, образованием интерметаллических соединений с другими элементами, присутствующими в металле или сплаве, и часто зависит от присутствия посторонних примесей, оказывающих вероятно, каталитическое действие на процесс растворения.

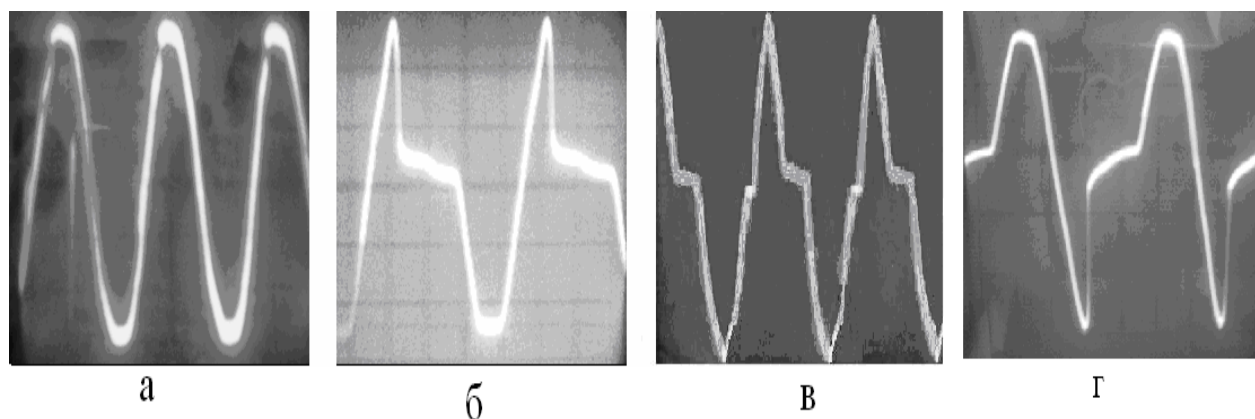
Электрохимическое растворение платиновых металлов при поляризации ассиметричными токами известно уже более 40 лет и может быть использовано для приготовления особо чистых растворов соединений данных элементов, а также при утилизации различных отходов. Чаще всего

этим методом пользуются для растворения родия, иридия и рутения – металлов, не растворяющихся в кислотах.

Оптимальные условия растворения металлов в 20%-ной соляной кислоте – плотность переменного тока 13000-15000 А/м², температура 100-110 °С, скорость растворения 2 г/ч. Позднее для растворения платины, палладия, родия и иридия в соляной кислоте при помощи переменного тока использовали другие условия – 3,2-12М НСl, плотность тока 6000-6400 А/м², частота переменного тока 30, 60, 100 Гц.

Электрохимическое растворение родия в 3-18 М серной кислоте протекает при плотности тока 10000-60000 А/м², температуре 80-90 °С.

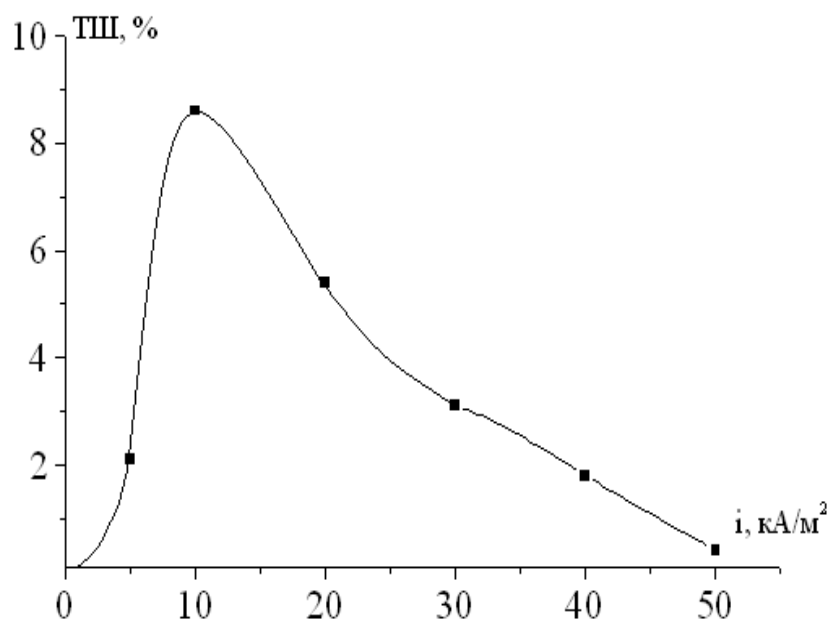
Приведенные данные были получены при использовании симметричного переменного тока. Впервые установлено [39-50], что в ряде случаев поляризация асимметричным током приводит к интенсификации процессов растворения платиновых металлов. Для изменения симметрии промышленного переменного тока использовался титан в качестве противоэлектрода. Благодаря его вентильным свойствам, на рабочем электроде происходит уменьшение амплитуды катодного полупериода, вследствие чего уменьшается обратное восстановление растворенного металла. На рисунке 4.1 приведены осциллограммы, полученные при поляризации платиновых металлов в паре с титановым электродом в солянокислом электролите. Из рисунка видно, что платина и родий также изменяют амплитуду катодного полупериода на титановом электроде, что говорит о пассивации поверхностей электродов.



а – симметричный переменный ток; б – Pd-Ti; в – Rh-Ti; г – Pt-Ti;

Рисунок 4.1 – Осциллограммы при различных условиях поляризации

Как показано на рисунке 4.2, в случае платины, при поляризации в 9 моль/л соляной кислоте выход по току существенно зависит от плотности тока на титановом электроде. При плотностях тока выше 10000 А/м² наблюдалось существенное механическое разрушение титанового электрода в результате чего происходит снижение выхода по току.



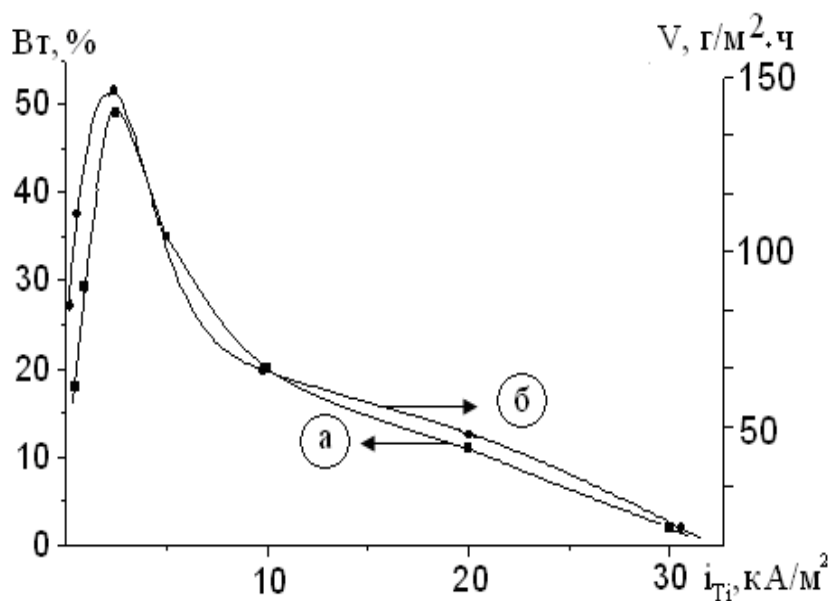
$\text{HCl} = 9\text{M}$, $\tau = 20$ мин., $i_{\text{Pt}} = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 4.2 – зависимость выхода по току растворения платины от плотности тока на титановом электроде

Установлены оптимальные условия растворения платины в солянокислых электролитах: $i_{\text{Pt}} = 1500 \text{ A/m}^2$, $i_{\text{Ti}} = 10 \text{ кА/м}^2$, $\text{HCl} = 7\text{M}$, $t = 40^\circ\text{C}$ с выходом по току 12%. На основании полученных результатов разработан электрохимический способ получения платинохлористоводородной кислоты [49].

Растворение родия проводили в растворах HCl , H_2SO_4 , NaOH . Установлено, что положительный эффект от использования асимметричного тока наблюдается только в солянокислых электролитах, где плотность тока на титановом электроде, как свидетельствуют кривые, приведенные на рисунке 4.3, также играет существенную роль.

При поляризации переменным током в растворе серной кислоты независимо от природы вспомогательного электрода выход по току и скорость растворения родия максимальную величину имеют в 3М серной кислоте. Можно предположить, что наравне с оксидной пассивацией, снижение выхода по току обусловлено образованием на поверхности родия нерастворимых в воде полимерных комплексов. В зависимости от условий электролиза растворение родия может протекать как с образованием желтого сульфата, так и с образованием красного сульфата родия в оптимальных условиях с выходом по току 4-6%, тогда как при анодной поляризации постоянным током выход по току составляет 0,05%. Полученные растворы могут быть использованы для приготовления растворов родирования.



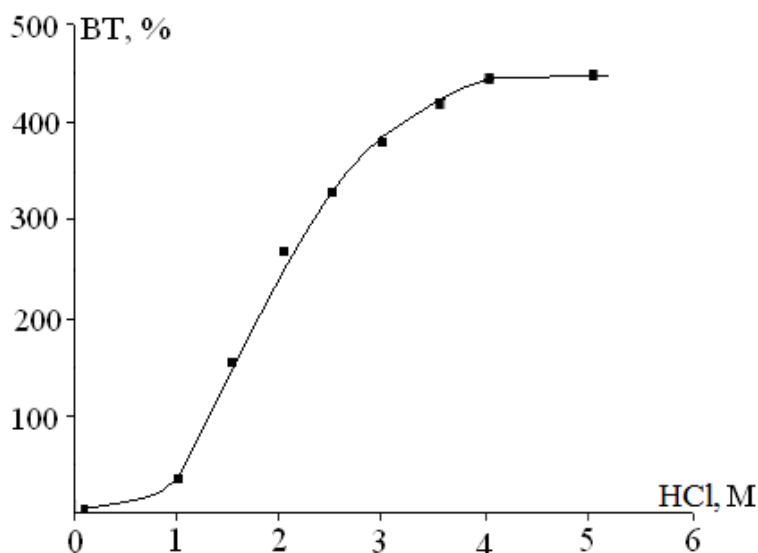
$$i_{Rh} = 500 \text{ A/m}^2; C(\text{HCl}) = 5 \text{ н}; \tau = 0.5 \text{ ч}; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Рисунок 4.3 – Зависимость выхода по току (а) и скорости растворения (б) родия от плотности тока на титановом электроде

Впервые показана возможность растворения родия в щелочных электролитах при поляризации симметричным переменным током с образованием различных кислородных соединений родия с выходом по току 3,5-4%, при аналогичных условиях растворение родия при поляризации постоянным током не происходит.

Растворение палладия не вызывает серьезных затруднений, однако особенно интенсивно процесс протекает при поляризации асимметричным током. Палладий способен растворяться как в кислых электролитах, так и в нейтральных, однако, не зафиксировано его растворение в сернокислых и щелочных растворах, что связано с невозможностью образования устойчивых комплексов или растворимых соединений.

В солянокислых электролитах решающее значение оказывают плотность тока на титановом электроде и концентрация соляной кислоты. Наиболее интенсивное растворение палладия протекает при плотности тока на титановом электроде 30000 А/м². Как видно из рисунка 4.4, при концентрации кислоты выше 1,5 моль/л наблюдается аномально высокий кажущийся выход по току растворения палладия, с учетом происходящих явлений сделан вывод об иницировании химического растворения палладия при поляризации промышленным переменным током.



Плотность тока на палладие – 1000 A/m^2 , на титане – 30000 A/m^2 ,
 $\tau = 2 \text{ мин}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 4.4 – Влияние концентрации соляной кислоты на выход по току растворения палладия

Установлены оптимальные условия растворения палладия в солянокислых электролитах: $i_{\text{Pd}} = 2000 \text{ A/m}^2$, $i_{\text{Ti}} = 30 \text{ кA/m}^2$, $\text{HCl} = 3 \text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$ с выходом по току 245,3%. На основании полученных результатов разработан электрохимический способ получения хлорида палладия и тетрахлорпалладиата (II) калия [47,48].

5. Синтез неорганических соединений титана, молибдена и вольфрама электрохимическим методом

5.1. Электросинтез неорганических соединений титана

Неорганические соединения титана широко применяются во многих отраслях химической промышленности. Гидроксид титана (IV) применяется как самый лучший сорбент, диоксид титана – самый лучший пигмент для красителей, а соли трехвалентного титана – как восстановители в химических процессах и как переносчики заряда при восстановлении трудновосстанавливаемых анионов селена (VI), теллура (VI) и мышьяка (V), а также при получении ультрадисперсных порошков меди. Соли четырехвалентного титана применяют при обработке пушно-меховых шкур как дубильные вещества. Также находят широкое применение соли молибдена и вольфрама. Например, парамолибдат аммония является практически единственным химическим реактивом, который применяется для определения фосфат-ионов. Вольфрамат натрия применяется при производстве вольфрамовых бронз, используемых в

качестве красителей. Из него возможно получение вольфраматов редкоземельных элементов, которые обладают высокой температурой плавления и используются как компоненты лазерных материалов. Также, вольфрамат натрия является исходным сырьем для получения оксида шестивалентного вольфрама, используемого в производстве сталей.

Вместе с тем существующие методы синтеза этих соединений характеризуются как энергозатратные и трудоемкие, что в свою очередь негативно отражается на их себестоимости. Кроме того, на различных предприятиях в большом количестве образуются отходы производства, содержащие титан, молибден и вольфрам, которые в основном перерабатываются известными гидрометаллургическими методами. Одним из основных недостатков этих способов является образование токсичных продуктов, ухудшающих условия труда. Поэтому представляет большой интерес разработка электрохимических методов синтеза соединений упомянутых металлов из отходов производства, имеющих ряд преимуществ по сравнению с другими. В этой связи всестороннее исследование электрохимического поведения указанных металлов в водных средах имеет и практическое, и теоретическое значение.

Целью проводимых исследований явилось установление закономерностей электрохимического растворения титана, молибдена и вольфрама вольтамперометрическим методом, а также методом электролиза при поляризации промышленным переменным током в кислых, щелочных и нейтральных электролитах.

Сняты циклические потенциодинамические поляризационные кривые данных тугоплавких металлов и показано, что их растворение протекает в транспассивном состоянии через слой оксидов различной валентности.

Исследовано влияние скорости развертки потенциала, концентрации и температуры соответствующего электролита на участке активного растворения указанных металлов и установлено, что процесс их анодного растворения в большинстве случаев протекает в диффузионном режиме. Величины, рассчитанных по температурно-кинетическому методу энергии активации в зависимости от перенапряжения и природы электролита, колеблются в пределах 15,7-8,8 кДж/моль для титана, 5-12 кДж/моль для молибдена и 9,0- 24,0 кДж/моль для вольфрама [51-57].

Исследованием влияния основных параметров электролиза, таких как, концентрация кислот, плотность тока, температура электролита, частота переменного тока, продолжительность электролиза, соотношение полупериодов переменного тока на выход по току растворения титана установлен механизм его электрорастворения при поляризации промышленным переменным током в солянокислых и сернокислых растворах.

Установлено, что максимальный выход по току 45,2% и 49,1% для

соляной и серной кислот, соответственно, наблюдается при плотности тока 1000 A/m^2 , концентрации 5 моль/л , температуре $75 \text{ }^\circ\text{C}$ и частоте тока 50 Гц для первого случая, а также $i = 600\text{-}1200 \text{ A/m}^2$, $C = 5 \text{ моль/л}$, $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 50 \text{ Гц}$ – для второго.

В процессе проведения экспериментов было измерено напряжение между рабочими электродами и показана эффективность применения переменного тока против постоянного, так как напряжение при наложении переменного тока в 10 и более раз меньше, чем при поляризации постоянным током.

Методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4) исследованы образцы соли, полученные после электролиза. Анализу подвергались два образца: «влажный» – высушенный при комнатной температуре (рисунок 5.1) и «сухой» высушенный при 300°C (рисунок 5.2). В первом образце обнаружены фазы $\gamma\text{-TiCl}_3$ и кристаллогидрат $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, во втором образце кроме двух фаз присутствует фаза $\text{Ti}_{29}\text{O}_{42}\text{Cl}_{32} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, при термической обработке соли происходит ее взаимодействие с кислородом воздуха и полимеризация.

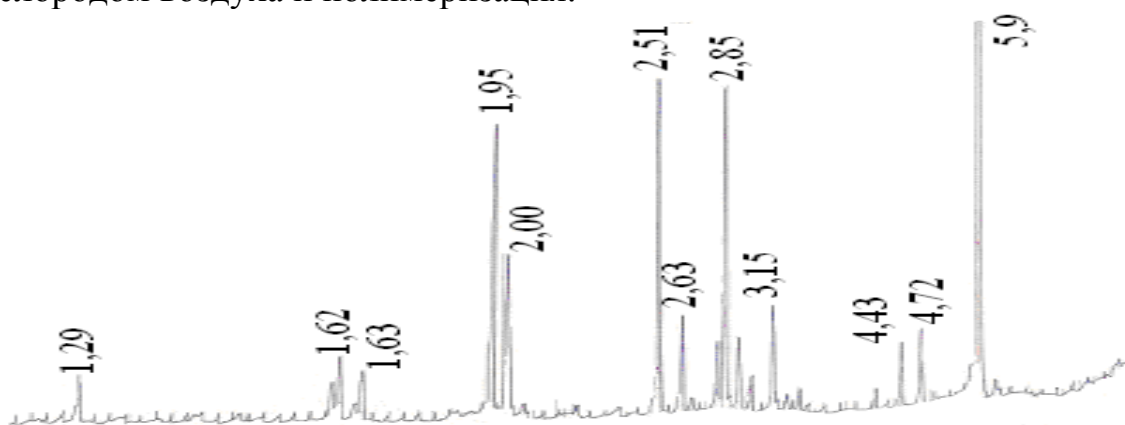


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма образца соли хлорида трехвалентного титана, высушенной при комнатной температуре

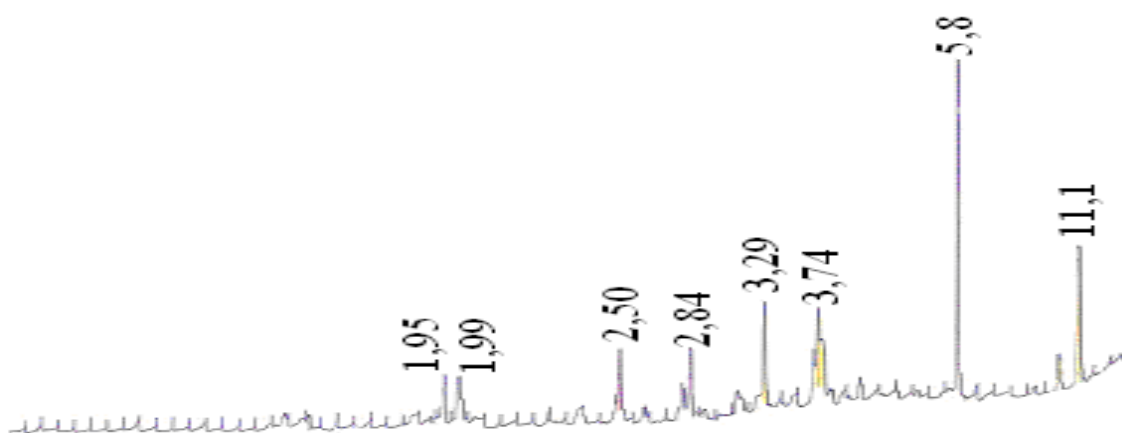


Рисунок 5.2 – Рентгенограмма образца соли хлорида трехвалентного титана, высушенного при 300°C

На основании полученных данных в результате исследования электрохимического поведения титана при поляризации переменным током в кислых растворах разработан способ получения хлоридов и сульфатов трехвалентного и четырехвалентного титана [58-60].

В настоящее время хлорид четырехвалентного титана получают химическим методом, схема изображена на рисунке 5.3.

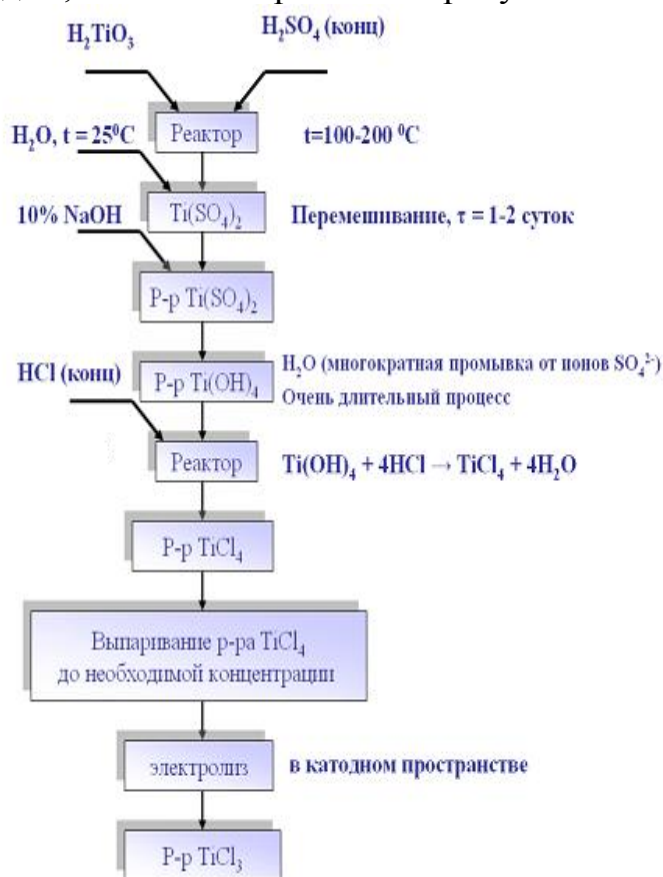


Рисунок 5.3 – Существующий способ получения хлоридов трехвалентного и четырехвалентного титана

В синтезе хлорида четырехвалентного титана необходимо применять только свежесформованный гидроксид титана, для получения которого требуется:

- концентрированная серная кислота
- дефицитное и дорогое соединение титана – H₂TiO₃
- синтез протекает при высоких температурах, достигающих до 230 °C
- продолжительность синтеза 1-2 суток
- для синтеза применяются дорогостоящие реагенты – гидроксид натрия и уксусная кислота.

В целом, известный процесс получения хлорида четырехвалентного титана является многостадийным и длительным, все это повышает себестоимость конечного продукта.

Авторами работ [59,60] предложен электрохимический способ получения хлорида четырехвалентного титана, схема которого изображена на рисунке 5.4, отличительной особенностью которого является то, что сначала, поляризуя титановые электроды в растворе соляной кислоты промышленным током с частотой 50 Гц, растворяют их с образованием хлорида трехвалентного титана, далее полученный раствор окисляют в анодном пространстве второго электролизера, где в качестве электродов используется графит.

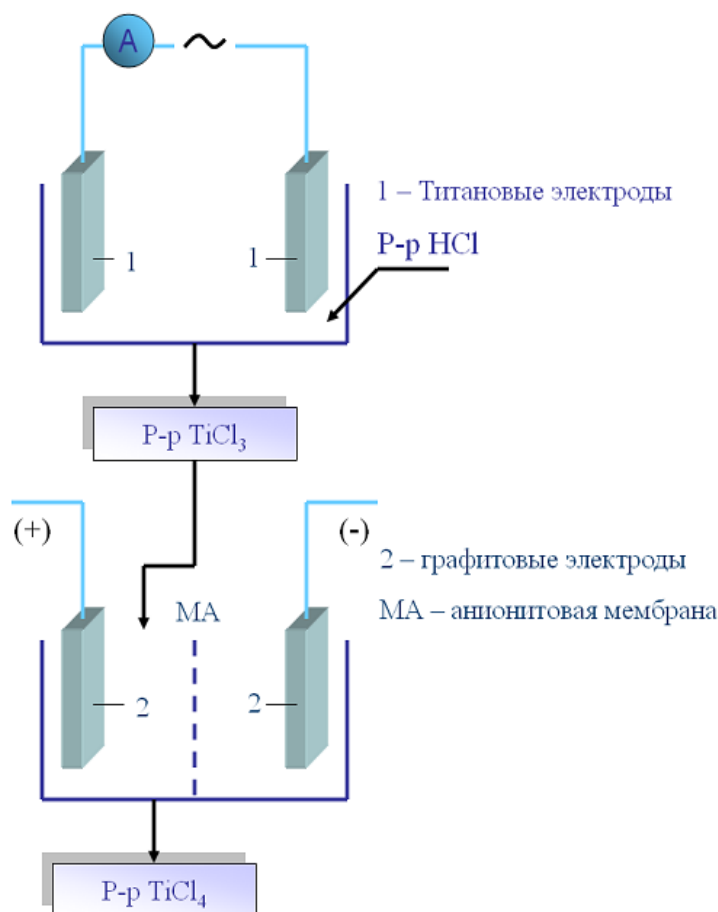


Рисунок 5.4 – Принципиальная схема электрохимического способа получения хлоридов трехвалентного и четырехвалентного титана

Во втором электролизере межэлектродные пространства разделяют анионитовой мембраной. Предложены оптимальные условия процесса: $C(HCl) = 5$ моль/л, $i = 500-2000$ А/м², при окислении $i = 200-400$ А/м², $t = 25^{\circ}C$. При электролизе с течением времени начинают выпадать кристаллы сульфата титана. На способ получения хлорида четырехвалентного титана получен инновационный патент РК [59].

Процесс растворения титана в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током протекает с образованием раствора сульфата трехвалентного титана, о чем

свидетельствует фиолетовый цвет раствора. Образец соли, полученной после электролиза анализировали рентгенофазовым методом (ДРОН-4). При этом установлено, что в его составе преимущественно содержится $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, рентгенограмма образца представлена на рисунке 5.5.

Сульфат четырехвалентного титана используется в качестве исходного соединения в производстве высококачественного белого пигмента.

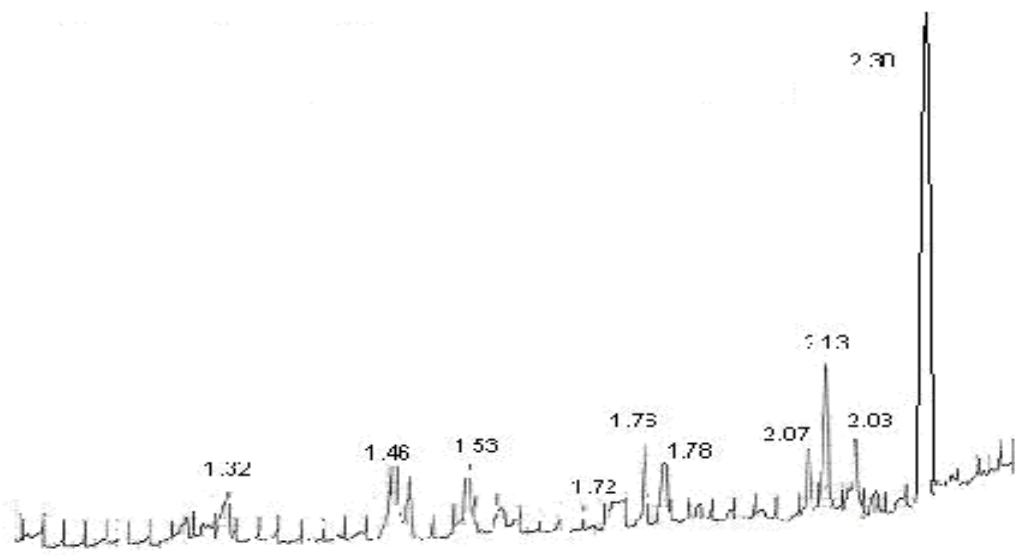


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма образца сульфата титана (III) после электролиза

В настоящее время в промышленности сульфат титана (IV) – $Ti(SO_4)_2$ получают по сложной многостадийной технологии.

Известный способ получения сульфата четырехвалентного титана имеет следующие недостатки:

- Процесс протекает при высоких температурах т.е. при 180-240 °С.
- В качестве титансодержащего реагента используется диоксид титана, являющийся дефицитным и дорогим реагентом.
- Для синтеза применяется концентрированная серная кислота, работа с которой требует особой осторожности.

Сущность, нового электрохимического способа [60] получения сульфата четырехвалентного титана заключается в первоначальном электрохимическом растворении титана в растворе серной кислоты при поляризации промышленным переменным током с последующим анодным окислением образующегося трехвалентного титана до четырехвалентного в анодном пространстве электролизера, отделенного от катодного пространства катионитовой мембраной. Установлены оптимальные условия процесса: $i = 600-1200 A/m^2$, $C(H_2SO_4) = 5$ моль/л, i (анодного тока)

= 100-400 А/м². При этом эффективность процесса по использованию тока составляет 78,2-85,6 %.

Таким образом, предложенный способ имеет следующие преимущества:

- Синтез сульфата четырехвалентного титана протекает при комнатной температуре.
- В качестве титансодержащего компонента используются не дефицитные и дорогостоящие реагенты, а применяются ломы, стружки металлического титана, что существенно уменьшает стоимость получаемого сульфата четырехвалентного титана.
- При синтезе не применяется концентрированная серная кислота, что улучшает условия труда.
- Растворение титана производится при поляризации промышленным переменным током, упрощается аппаратное оформление процесса.

На разработанный способ получения сульфата четырехвалентного титана получен инновационный патент РК [60].

Одним из важнейших соединений титана, имеющих практическое значение, является титанилсульфат аммония. Нами разработаны условия синтеза данного соединения с использованием переменного тока. По результатам рентгенофазового анализа полученный образец состоит преимущественно из α -(NH₄)₂[TiO(SO₄)₂] с примесями TiO₂ [61].

Следует отметить, что двойная сернокислая соль титана и аммония – сульфатотитанилат (или титанилсульфат) аммония хорошо растворяется в воде и более устойчива к гидролизу, чем сульфат титана. Указанное соединение используется для дубления кож, низа обуви. Кожы титанового дубления имеют белый цвет, температуру сваривания около 95 °С и гигротермическую устойчивость приблизительно 98 °С. Основность этой соли 42-47%, а содержание диоксида титана не менее 19%. По внешнему виду сульфатотитанилат аммония представляет собой белый кристаллический порошок. Его растворы в воде содержат до 70 г/л TiO₂.

В промышленности титанилсульфат (сульфатотитанилат) аммония получают путем действия горячей серной кислоты на диоксид титана, в результате образуется титанилсульфат, который легко образует комплекс (NH₄)₂[TiO(SO₄)₂] при взаимодействии с сульфатом аммония.

Предложено два способа получения титанилсульфата аммония [60,61]. Первый основан на предварительном получении сульфата четырехвалентного титана по описанному выше способу [60] с последующим добавлением стехиометрического количества сульфата аммония. Второй способ заключается в растворении титановых электродов при поляризации промышленным переменным током в растворе, содержащем серную кислоту и сульфат аммония с последующим анодным окислением полученного раствора [61].

5.2. Электросинтез соединений молибдена

Как показали результаты исследований, при поляризации молибдена промышленным переменным током в водных растворах, наблюдается растворение молибдена с образованием его неорганических соединений [53, 55, 56].

С целью установления закономерностей электрохимического растворения молибдена и определения оптимальных параметров с последующей разработкой способов получения его соединений методом электролиза переменным током проведены эксперименты, посвященные электроокислению данного металла в следующих электролитах: серная, соляная, азотная и фосфорная кислоты, гидроксид, карбонат, хлорид натрия и нитрата аммония. Исследовано влияние плотности тока, продолжительности электролиза, концентрации и температуры электролита на процесс электрорастворения молибдена.

С целью интенсификации процесса электрорастворения молибдена электролиз проводили с заменой одного из молибденовых электродов на титановый и танталовый. Практика применения последних в качестве вспомогательных электродов показала, что они пропускают ток преимущественно в одном направлении, частично выпрямляя его и создавая благоприятные условия для проведения целенаправленного процесса окисления. Растворение молибденового электрода в паре с титановым можно объяснить следующим образом: в анодном полупериоде переменного тока на титановом электроде образуется оксидная пленка, обладающая полупроводниковыми свойствами, которая приводит к прекращению протекания электрического тока в цепи, и как следствие, на молибденовом электроде, находящегося в этот момент в катодном полупериоде, никакая электрохимическая реакция практически не протекает. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород, а также происходит частичное восстановление оксидной пленки титана. В этот момент молибденовый электрод будет находиться в анодном полупериоде и имеет возможность растворяться.

Максимальные значения скорости растворения молибдена при использовании в качестве второго вспомогательного электрода тантала составила $8,3 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{мин}$ в растворе соляной кислоты, а при использовании титана – примерно $460 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{час}$ в щелочной среде.

По результатам исследований разработан электрохимический способ получения парамолибдата аммония, сущность которого заключается в проведении электролиза молибденовой пластинки и титановой проволоки под действием переменного тока в 3 М растворе нитрата аммония. Затем раствор молибдата аммония подщелачивали аммиаком и выпаривали. В результате образовались кристаллы парамолибдата аммония. Выход по току образования соли составил 92,3%. Кристаллы парамолибдата

аммония анализировались рентгенофазовым и химическим методами [62]. Парамолибдат аммония применяется для производства триоксида молибдена, который, в свою очередь, служит исходным сырьем для получения металлического молибдена. Также он находит широкое применение в аналитической химии – для определения фосфат-ионов, силикат-ионов.

Таким образом, впервые разработан способ получения парамолибдата аммония при поляризации молибденового электрода промышленным переменным током с частотой 50 Гц.

Необходимо отметить, что существующие способы имеют следующие недостатки:

- интенсивное выделение в атмосферу оксидов азота, что приводит к ухудшению условий труда;

- высокая агрессивность травильного раствора;

- процесс растворения металла практически неуправляем.

Предложенный способ имеет следующие преимущества:

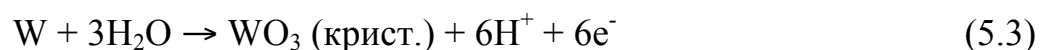
- предотвращается выброс в атмосферу токсичных оксидов азота;

- нет необходимости применения дорогостоящего оборудования – выпрямителя тока;

- снижение расхода электроэнергии в 5-6 раз, в силу того, что напряжение между электродами при применении переменного тока в 3-4 раза ниже, чем при использовании постоянного тока.

5.3. Электросинтез соединений вольфрама

Электрохимическое окисление вольфрама может протекать по реакциям:



В растворах щелочи вольфрам при анодном активировании переходит в раствор в шестивалентном состоянии в виде ионов WO_4^{2-} по уравнению:



Из литературных источников известно, что при анодной

поляризации вольфрамового электрода в щелочных средах постоянным током растворение протекает с высокой скоростью растворения, но напряжение при этом составляет 20 В [63]. Нами исследовано электрохимическое растворение вольфрамового электрода при поляризации переменным током промышленной частоты в растворах серной, соляной, азотной кислот, гидроксида натрия, карбоната натрия, нитрата натрия и с добавлением перекиси водорода и нитрита натрия в некоторые исследуемые электролиты. Показано, что использование переменного тока позволяет осуществлять процесс при высоких плотностях тока, устраняя пассивацию, что, в свою очередь, повышает эффективность и обеспечивает интенсификацию процессов. Необходимо отметить, что при поляризации переменным током напряжение не превышает 5 В, что приводит к экономии электроэнергии в 4 раза.

По результатам исследований электрохимического поведения вольфрама в щелочных растворах разработан электрохимический способ получения вольфрамата натрия и получен инновационный патент РК [64].

Существующие химические способы получения вольфрамата натрия имеют ряд недостатков:

- проведение процессов при высоких температурах и давлениях;
- использование сложного дорогостоящего оборудования;
- большой расход дефицитного реактива вольфрамата кальция;

К недостаткам же электрохимического способа [63] можно отнести следующее:

- использование высококонцентрированной щелочи, что приводит к ухудшению условий труда;

- необходимость использования дорогостоящего выпрямляющего оборудования;

- при электролизе напряжение между электродами может превышать 15-20 В, что повышает расход электроэнергии.

В предлагаемом авторами [64] электрохимическом способе получения вольфрамата натрия поставленная задача достигается путем поляризации двух вольфрамовых электродов промышленным переменным током в 0,5-1М растворах гидроксида натрия при плотностях тока на вольфрамовых электродах 2000-5000 А/м². Растворение вольфрамовых электродов происходит в анодном полупериоде переменного тока с образованием вольфрамата натрия.

Таким образом, на основании экспериментальных данных установлено, что при поляризации переменным током интенсивное растворение титана наблюдается в кислых средах, а молибдена и вольфрама - в щелочных средах. Показана возможность получения промышленно важных соединений указанных тугоплавких металлов электрохимическим методом. Разработаны способы получения хлорида и

сульфата четырехвалентного титана, титанилсульфата аммония, парамолибдата аммония и вольфрамата натрия.

6. Электросинтез соединений фосфора и мышьяка

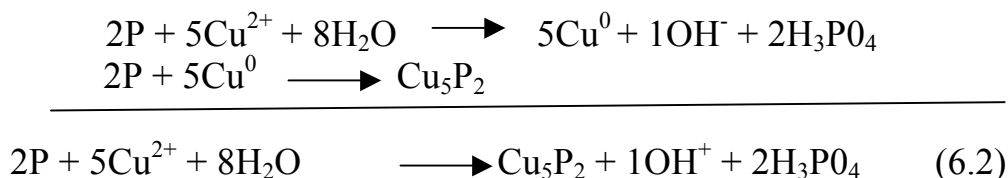
6.1. Электросинтез фосфидов меди и никеля и фосфорной кислоты.

Фосфид меди применяется как раскислитель в производстве бронзы, а также для получения медно-фосфористых припоев, заменяющих серебрясодержащие припои. Как известно, фосфиды металлов в основном получают сплавлением порошков металла и элементарного фосфора при высоких температурах.

Электрохимический синтез фосфида меди осуществляется в результате растворения медного анода с последующим взаимодействием диспергированного желтого фосфора в кислых растворах [65]. Механизм реакции синтеза фосфида меди представляется следующим образом: при анодной поляризации медного электрода в кислых растворах он растворяется с образованием купри-ионов:



Затем в прианодном пространстве ионы меди (II) взаимодействуют с элементарным фосфором по суммарной реакции:



Таким образом, половина исходного фосфора связывается с ионами меди (II) с образованием фосфида меди, а остальные 50% переходят в раствор в виде фосфат-иона.

Электросинтез фосфида меди проводился в термостатированном электролизере с разделением катодного и анодного пространств анионитовой диафрагмой марки МА – 41Л. В качестве катода использовали нержавеющей сталь (1Х18Н10Т), анода - медь. Масса навески шлама во всех опытах была постоянна и содержала 1,52 г элементарного фосфора. В ходе электролиза электролит интенсивно перемешивали механической мешалкой. По окончании электролиза в растворе определяли содержание фосфора, окисленного до фосфат-иона, а в осадке – медь и фосфор.

Фосфид меди с высоким выходом образуется в области плотности тока, равной 400 А/м² на медном электроде.

Рассмотрена возможность получения фосфида меди из отхода фосфорной промышленности – фосфорного шлама. Фосфид меди получен при электрохимической поляризации суспензии фосфорного шлама Джамбульского фосфорного завода ДПО «Химпром». Установлено, что при электрохимической обработке фосфорного шлама продуктом электролиза являются фосфид меди и фосфорная кислота. Содержание фосфора в фосфиде меди зависит от условий и в среднем составляет 12%. Результаты лабораторных исследований проверены в укрупненно-лабораторных и опытно-промышленных условиях на фосфорном заводе ДПО «Химпром».

В работе [66] удалось получить фосфид никеля аналогичным способом. При катодной поляризации дисперсного желтого фосфора в присутствии ионов никеля (II) в растворе образуется порошок фосфида никеля. Опыт проводили следующим образом. В электролит состава, г/л: сульфат никеля – 99,2, борная кислота – 19,84, хлорид натрия – 19,72 добавляют желтый элементарный фосфор. Электролиз ведут при температуре 50-90⁰С и катодной плотности тока 800-1500 А/м² с интенсивным перемешиванием. В качестве анода применяют никелевую пластину, катода – нержавеющую сталь. В качестве донора фосфора можно применять отходы фосфорного производства – фосфорный шлам. После проведения опыта раствор фильтруют и сепарируют на магнитном сепараторе (так как полученный фосфид никеля обладает магнитными свойствами), отделяя твердый продукт от других компонентов.

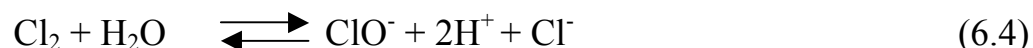
Выход продукта превышает 90%. Рентгенофазовый и химический анализы показывают, что полученный продукт соответствует составу Ni₂P. Также показано, что аналогичным образом можно получить фосфид кобальта [67].

6.2. Электросинтез фосфорной кислоты.

В работах [68, 69] показана возможность получения фосфорной кислоты при анодном окислении элементарного фосфора. При оптимальных условиях фосфор на графитовом аноде в растворе хлорида натрия окисляется до фосфат-иона полностью с высоким выходом по току, а в растворе серной кислоты и сульфата натрия элементарный фосфор на аноде окисляется с очень низким выходом по току. Это предположительно объясняется тем, что при электролизе раствора хлорида натрия на нерастворимом аноде происходит первичная электрохимическая реакция разряда ионов хлора:



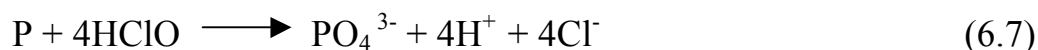
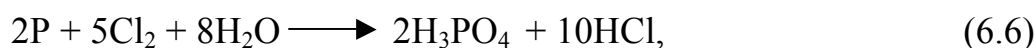
Выделяющийся на аноде хлор, частично растворяясь в электролите, подвергается гидролизу:



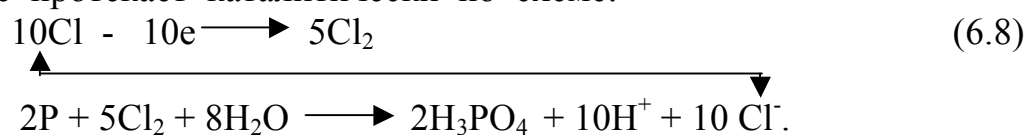
Константа равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-][\text{HCl}]}{[\text{Cl}_2]} \quad (6.5)$$

при 25 °С составляет $3,9 \cdot 10^{-4}$ [15]. С повышением концентрации ионов хлора и водорода равновесная концентрация хлорноватистой кислоты снижается. Таким образом, фосфор в анодном пространстве окисляется хлором и хлорноватистой кислотой:



в которых, как видно, вновь образуются (регенерируются) ионы хлора, т.е. процесс протекает каталитически по схеме:

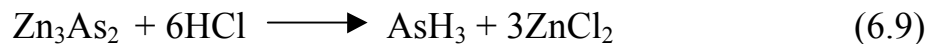


С повышением температуры раствора степень окисления фосфора возрастает, несмотря на то, что снижается растворимость хлора. На основе этого можно полагать, что основным окисляющим агентом является атомарный хлор в момент образования. Зависимость степени окисления фосфора от плотности тока на аноде проходит через максимум в области 300 А/м². Понижение степени окисления фосфора при высоких плотностях тока, вероятно, обусловлено усилением молизации активного атомарного хлора и удалением его из сферы реакции.

6.3. Электросинтез арсина

Как известно, чистые и сверхчистые металлы, широко потребляемые в полупроводниковой и электровакуумной технологии, получают из их гидридов. В этой связи всесторонне ведутся работы по получению гидридов металлов, в том числе арсина.

Наиболее распространенным способом получения арсина является разложение арсенидов металлов водой или кислотами:



или восстановление кислородсодержащих соединений тетрагидроборатом натрия в водной среде:



Эти методы имеют ряд недостатков. Например, требуется предварительное приготовление арсенидов и их измельчение, кроме того, получаемый газ содержит лишь 10-20% арсина и т.д.

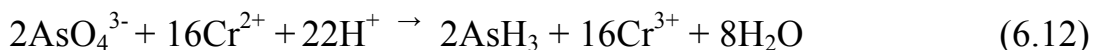
В настоящее время арсин получают электрохимическими способами. Выход арсина составляет 60-65%. Основными недостатками указанного способа являются то, что в качестве побочного продукта образуется мышьяк, который в дальнейшем не участвует в электродной реакции образования арсина. Кроме того, соединения мышьяка (III), в частности As_2O_3 , имеют относительно низкую растворимость (4,44 г в 100 г H_2O при 60°C), что не позволяет использовать концентрированные растворы и повысить производительность процесса. Поэтому целесообразно использование растворов мышьяка (V), так как растворимость пентаоксида выше в 15 раз и более. Но следует отметить, что мышьяк (V) электрохимически малоактивен. Поэтому авторы работ [70,71] рассмотрели возможность электрохимического получения арсина электролизом растворов мышьяка (V). Как было указано, скорость восстановления его резко возрастает в присутствии титана (IV). Однако в данном случае основная часть мышьяка выделяется в виде элементарного. В этой связи авторами [70] изучено влияние окислительно-восстановительных систем Cr (III) на образование арсина при восстановлении пентавалентного мышьяка.

Электрохимическим путем арсин получали в термостатированном электролизере с катодом из нержавеющей стали (1X8H1OT) и со свинцовым анодом. Для предотвращения смещения катодного и анодного газов анод был помещен под колпак, выходящий наружу электролизера. Для улавливания арсина над раствором продували аргон. Образующийся арсин поступал в ловушку с титрованным раствором йода, по изменению концентрации которого рассчитывали количество арсина. Хром (III) вводили в раствор в виде сульфата хрома или гидроксида, осажденного из хлорида хрома (III).

На основе выводов о механизме влияния титана (IV) на восстановление селена (VI), теллура (VI) и мышьяка (V) авторы [70,70] полагают, что в присутствии системы Cr (III) – Cr (II) на катоде первоначально протекает реакция восстановления иона хрома (III):



Образующиеся ионы хрома (II) в прикатодном слое взаимодействуют с мышьяком (V) не с образованием мышьяка (III), а с образованием арсина, так как система Cr (III) – Cr (II) имеет более отрицательный потенциал, чем система Ti (IV) – Ti (III):



при этом ионы хрома (III) регенерируются и таким образом, реализуется каталитический цикл. Стандартные потенциалы системы Cr (III) – Cr (II) и AsO_4^{3-} - AsO_3^{3-} , соответственно, равны -0,408 В и +0,177 В. Ниже приведена зависимость выхода арсина и элементарного мышьяка от соотношения хрома (III) и мышьяка (V) при $i - 400 \text{ А/м}^2$; As(V) - 60 г/л; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 200 \text{ г/л}$; $t = 60^\circ\text{C}$.

Таблица

Влияние соотношения хрома (III) и мышьяка (V) на выход арсина и элементарного мышьяка

Вещество	Массовое соотношение Cr : As					
	0	0,04	0,08	0,10	0,14	0,17
Арсин	6	30	52	59	61	60
Элементарный мышьяк	7	3	4	6	6	6

Как видно из экспериментальных данных, в присутствии ионов хрома (III) выход арсина резко увеличивается, следует отметить, что при этом в небольшом количестве образуется элементарный мышьяк. При высоких плотностях тока, наряду с выделением арсина усиливается скорость побочной реакции выделения водорода, что снижает выход целевого продукта. В оптимальных условиях выход вещества составляет 52-61%.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что аналогичным образом можно получить гидриды серы, селена, теллура и т.д. В настоящее время в этом направлении ведутся работы.

Современное состояние исследований в области электросинтеза синтеза неорганических веществ

Во второй половине прошлого столетия большое внимание уделялось исследованию электродных процессов, протекающих при

синтезе неорганических и органических соединений. В этой связи в настоящее время в химической технологии для получения продуктов, необходимых для химических и металлургических производств, а также народному хозяйству, достойное место принадлежит электрохимической технологии. Так, электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов в очень большом количестве получают едкие щелочи, водород хлор; электролизом щелочного раствора воды получают водород, кислород и тяжелую воду. Также на основе электросинтеза в промышленных условиях получают соединения хлора: гипохлориты, хлораты, перхлораты и хлорную кислоту; соединения марганца: активный диоксид марганца: перманганаты; надсерную кислоту и ее соли и из них пероксид водорода, а при электроокислении гексацианоферрата (II) калия гексацианоферрата (III) калия. А используя процессы электровосстановления на катоде можно синтезировать например, такие продукты, как гидросульфит натрия и гидроксилламин.

В течение последних 30-40 лет опубликованы следующие монографии и учебники – Якименко Л.М., Серышева Г.А.[4], Джафарова Э. Томилова А., Фиошина М [5], Фиошина М.Я. [1], Теодорадзе Г.А., Аврерьякова Н.М. [7], Фиошина М.Я., Смирнова М.Г. [8], Фиошина М.Я., Павлова В.В. [9], Зарецкого С.А., Сучкова В.Н., Животинского П.В.[108] и др.

Как показали литературные поиски, за последние 10 лет новых монографии в этом направлении нет. Но имеется ряд публикаций.

В научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях Республики Казахстан, исследовательские работы в области синтеза неорганических соединений в основном проводились в Химико-металлургическом институте им. Д.Н. Абишева (г. Караганда), Казахском Национальном университете им. аль-Фараби (г. Алматы), Международном Казахско-Турецком университете им. Х.А. Ясави (г. Кентау) и в Институте органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (г. Алматы). Научно-исследовательские работы в области электрохимического синтеза органических соединений проводятся в Институте Органического синтеза и углехимии (г. Караганда).

Казахстанскими учеными разработаны принципиально новые электрохимические методы синтеза следующих соединений, новизна которых защищена авторскими свидетельствами СССР и патентами Республики Казахстан: Cu_2O [16], CuO [14,15], CuCl [17], CuSiO_3 [18,19], PbSO_4 [21], Cu_2Se и Ag_2Se [22], Na_2S [38], Na_2S_n [29], H_2S [29], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [31], Na_2SO_3 [28], Na_2TeO_4 [36], Cu_2S [38], платинахлористоводородной кислоты [49], хлорида палладия [48], тетрапалладиата (II) калия [47], $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ [58], TiCl_3 [51], $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ [60], TiCl_4 [59], $(\text{NH}_4)_2$ [TiO(SO₄)₂] [61], Na_2WO_4

[64], парамолибдата аммония [62], фосфида меди [65], фосфида никеля [66], фосфида кобальта [67], AsH_3 [70] и др.

Учеными ближнего и дальнего зарубежья разработан ряд электрохимических методов синтеза неорганических соединений:

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов и др. [72] разработали и определили условия электрохимического синтеза наночастиц CdSe в водном растворе. Наночастицы CdSe в виде коллоидных растворов, пленок и порошков были получены непрерывным и импульсным электролизом из кислого электролита, содержащего 0,1 моль/л H_2SeO_3 и CdSO_4 с концентрацией от 0,75 до 0,15 моль/л, аммиачного водного электролита состава 0,1 моль/л H_2SeO_3 0,1 моль/л CdSO_4 и 3 моль/л NH_4OH .

А.К. Болвако с сотр. [73] исследовали процесс электрохимического синтеза озона на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ — анодах в растворах HClO_4 . Показано, что одним из наиболее эффективных анодных материалов для процесса электросинтеза озона является PbO_2 . Этот метод позволяет получать озон с концентрацией больше (0).

В работе [74] найдены условия электрохимического генерирования активного кислорода в виде персульфатов путем окисления сульфатов в 1-5%-х водных растворах в анодной камере диафрагменного электролизера на аноде из титана, покрытого оксидами иридия и рутения. Оптимальные параметры процесса электросинтеза указанных анионов: плотности тока 4-6 A/cm^2 при скоростях подачи электролита 2,6 – 5,3 л/мин.

М.К. Смирнов, В.В. Турыгин и др. [75] предлагают метод синтеза мышьяковистого водорода (арсина) электрохимическим восстановлением As(III) . Препаративный электролиз проводили в фильтр – пресном электролизере при температуре 25-53 $^{\circ}\text{C}$, катодной плотности тока 0,2 A/cm^2 .

В работе [76] предложен метод электрохимического синтеза фосфидов Ni , Co , In , Pd , Rh из белого фосфора в электролизере с разделенными анодными и катодными пространствами.

Возможность синтеза фосфина (H_3P) путем электрохимического восстановления низших (фосфорноватистой и фосфористой), рассматривается в работе [77]. Максимальный выход по току фосфина (5,5%) получен на свинцовом катоде в растворе фосфорноватистой кислоты в этиленгликоле.

В работе [78] предложен электрохимический синтез боридов редкоземельных металлов (EuB_6 , AgB , MoxBu , NdB_4 , NdB_6).

В.В. Турыгин с сотр. в работе [79] представил физико-химические основы электрохимического синтеза гидрида германия (GeH_4) путем восстановления щелочных водных растворов диоксида германия.

Установлено, что начиная с плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$, выход по току гидрида германия не зависит от плотности тока.

Авторами работ [80] установлены, что при гальваностатическом электролизе расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NaF}$ (10 мас%)— KHF_6 (5 мас%)— K_2SiF_6 (мас%), находящегося в контакте с Si (анод), при температуре 1023K и катодной плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$ приводил к формированию на серебряном катоде силицида гафния состава HfSi_2 с применением кремния.

В работе [81] разработан электрохимический способ синтеза нанотрубок. Преимущество электрохимического синтеза по сравнению с другими способами получения углеродных нанотрубок заключается в том, что электросинтез возможен при относительно низких температурах. Было установлено, что применение в качестве материала катода графита вместо аморфного углерода также приводит к образованию углеродных нанотрубок.

В Казахстане производства по электрохимическому синтезу неорганических соединений практически нет. Раньше в Павлодарском химическом комбинате в большом количестве выпускались газообразный хлор и гидроксид натрия с применением электролизеров с жидким ртутным катодом. Из-за загрязнения окружающей среды ртутью производство было остановлено. В настоящее время начинается пуск этого производства с применением твердых катодов с диафрагменными электролизерами. В 2003 году в водоочистой станции г. Кентау в течении полугода производились гипохлорит натрия и гипохлорит кальция. В настоящее время в Казахском Национальном университете им. аль-Фараби работает установка для получения гипохлорита кальция, который обеспечивает количество этого соединения, необходимое для университета. Многие изобретения ученых Казахстана на стадии внедрения.

Выводы и рекомендации

Обобщая вышеприведенные данные можно сделать следующие выводы:

- Основные исследования в области электрохимии были осуществлены главным образом во второй половине XX столетия. Этот период охарактеризовался особенно большим прогрессом в теоретической электрохимии: развитие теории процессов на границе электрод – раствор, изучение адсорбционных явлений на границах раздела фаз и их роли в кинетике электрохимических реакций. Крупные успехи были достигнуты в изучении и раскрытии сущности явления пассивации металлов, электрокристаллизации, механизмов процессов в расплавах, электрокатализа и т. д.

Теоретическая электрохимия является основой электрохимической технологии. Несомненно, ее успехи будут использованы и для решения многих химических задач будущего. С другой стороны, дальнейшее развитие самой электрохимии стимулируется появлением новых химических проблем, синтеза неорганических и органических соединений.

- Электросинтез неорганических соединений может осуществляться на поверхности и катода, и анода; т.е. в данном случае материалы электрода непосредственно не участвуют в электродном процессе.

Получение красной кровяной соли окислением желтой кровяной соли является еще одним примером прямого окисления аниона на поверхности нерастворимого анода:

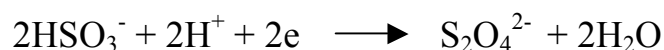
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; при этом на катоде протекает разряд ионов водорода и образуется щелочь; и суммарный процесс можно выразить следующей реакцией:



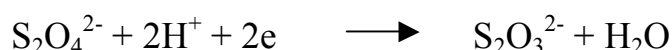
Анодное окисление аниона желтой соли до аниона красной соли идет без заметного перенапряжения, т.е. вблизи равновесного окислительно-восстановительного потенциала, равного для нормальных условий + 0,44 В.

Обратимый потенциал разряда гидроксил - ионов в нормальном растворе щелочи составляет + 0,41 В, однако кислород при этом образуется с высоким перенапряжением. В этой связи реакция окисления желтой соли протекает с высоким выходом по току. Обратное катодное восстановление исключается благодаря разделению электродных пространств диафрагмой: анодами служат никелевые, а катодами - железные электроды.

Примером катодного синтеза неорганических соединений может служить электросинтез гидросульфита натрия. Этот процесс осуществляется путем восстановления кислого сернистокислого натрия:



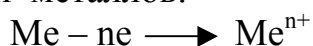
При этом желательно применение материала катодов с высоким перенапряжением для выделения водорода, однако необходимо учитывать также каталитическое действие материала катода на дальнейшее восстановление гидросульфита до тиосульфат ионов:



поэтому обычно в качестве катода применяют – свинец, серебро или алюминий и электролиз ведут в электролизере с разделенными электродными пространствами:

- Существует другой случай, когда при электросинтезе неорганических соединений материал электрода – анода непосредственно участвует в формировании новых соединений; т.е. в данном случае используются растворимые электроды – аноды.

Под растворимыми электродами подразумевают такие электроды, на которых при протекании анодного тока происходит реакция ионизации металлов:



Протекание процесса анодного растворения металла существенно зависит от состава и концентрации электролитов. Можно полагать, что ряд металлов взаимодействует с анионами до достижения стадии перехода металла в раствор. Растворение металлов, особенно образующих поливалентные катионы, всегда протекает в несколько стадий. Например, медь в хлоридной среде, в основном, окисляется с образованием одновалентных ионов, а в сульфатном растворе – двухвалентных, которые в определенных условиях взаимодействуют с анионами раствора с образованием соответствующих солей.

Следует отметить, что наиболее часто процессы анодного растворения осложняются образованием оксидов или пленкой трудно растворимых солей на поверхности металла. В случае появления оксидов или фазовых пленок определенного состава на поверхности электрода, растворение его частично или полностью прекращается. При этом синтез соединений данного металла не происходит.

Также следует отметить, что при ионизации металла в комплексном электролите в анодном пространстве электролизера образуются комплексы типа MeX_n , в кислых растворах — соли типа (MeA) , а в обычных нейтральных и слабощелочных растворах могут образоваться гидроксид металла - $(\text{Me}(\text{OH})_2)$, который в зависимости от условий подвергается дегидратации с образованием оксида металла:



- Впервые показано, что целенаправленный синтез неорганических соединений ряда металлов можно проводить при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц.

- Ранее считалось, что невозможно электрохимическим методом синтезировать соединения труднорастворимых металлов. Например, титан анодно не растворяется, т.к. его поверхность мгновенно пассивируется и протекание тока в электрохимической цепи

прекращается. Титан не растворяется даже в царской водке. Казахстанскими учеными установлено, что при поляризации двух титановых электродов, погруженных в серноокислый или солянокислый раствор промышленным переменным током с частотой 50 Гц, металл растворяется, соответственно, с образованием сульфата и хлорида трехвалентного титана.

- При синтезе неорганических соединений переменным током нет необходимости в разделении электродных пространств электролизера.

- Многие химические неорганические соединения, например, селениды меди и серебра, обычно синтезируют при очень высоких температурах (выше 1000°C), хотя значения энергии Гиббса образования этих соединений имеют отрицательные значения. Проведенные в последние годы эксперименты показывают, что свежееобразованные реагенты в момент формирования имеют высокую химическую активность, как следствие, синтез этих соединений протекает при комнатной температуре.

- При синтезе оксидов металлов путем поляризации переменным током, например, при получении оксидов одно- и двухвалентных ионов, пассивация электродов не наблюдается, а при анодной поляризации (т.е. при электросинтезе постоянным током) незначительное повышение плотности тока приводит к полной пассивации электрода.

- Поляризуя два металла (желательно с отрицательными потенциалами, например, Ni, Zn, Fe, Al, Co, Sn, Pb, и т.д.), погруженные в кислые растворы, можно синтезировать неорганические соединения этих металлов. Например, поляризуя два железных или алюминиевых электрода в солянокислом и серноокислом растворе промышленным переменным током можно синтезировать хлориды или сульфаты этих металлов с высокими выходами по току. Сущность процесса заключается в следующем: в анодном полупериоде железо или алюминий растворяется по реакции $\text{Me} - \text{ne} \rightarrow \text{Me}^{n+}$. В катодном полупериоде обратное восстановление образовавшихся ионов металла Me^{n+} не происходит из-за отрицательных значений величины потенциала восстановления. В результате на этих электродах в катодном полупериоде выделяется водород, а в приэлектродных пространствах формируются хлориды и сульфаты вышеуказанных металлов.

- При синтезе неорганических соединений при поляризации стационарными или нестационарными токами, в зависимости от условий электролиза продуктами реакций могут быть – гидроксиды или оксиды металлов, могут образоваться и нерастворимые соли материала – электрода, а также могут формироваться хлориды,

сульфаты, комплексные соли и т.д.

• При химическом синтезе неорганических соединений в некоторых случаях требуется сложная аппаратура, работающая под высоким давлением и высокой температуре, приемлемые не во всех производствах. Кроме того, для обеспечения автоклавов необходимы специальные меры для подвода сжатого водорода или кислорода. Во многих случаях при синтезе исходные реагенты являются дорогими и труднодоступными. Кроме того, полученные продукты загрязняются исходными реагентами (окислителями или восстановителями). А электрохимические методы синтеза неорганических соединений позволяют избежать отмеченные выше трудности.

Список использованных источников

1. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений М, Химия, 1974.-216 с.
2. Миомандр Ф., Садки С., Одобер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. Москва: Техносфера, 2008. – 360 с.
3. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные доклады., М.Наука, 1977.-221 с.
4. Якименко Л.М., Серышев Г.А., Электрохимический синтез неорганических соединений, -М., Химия, 1984.-164 с.
5. Джафаров Э., Томилов А., Фиошин М., Электросинтез органических и неорганических веществ., Баку, Азербайжанск. гос. изд-во, 1965. -136 с.
6. Теодорадзе Г.А. Аверьякова Н.М., Электрохимических синтез хлорорганических соединений, М., Наука, 1987. -181 с.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, Л., Химия, 1981.-212 с.
8. Фиошин М.Я., Павлов В.В., Электролиз в неорганической химии, М., Наука, -104 с.
9. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б., Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока., М., Высшая школа, 1980.-423 с.
10. Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами / Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия, № 2, С. 3-23.
11. Баешов А.Б., Доспаев М.М., Жарменов А.А., Рустембеков К.Т. Об образовании оксида меди (II) при поляризации медного электрода переменным током // В кн.: Сборник по химии, А-Ата, 1988, вып. II, (Для служебного пользования) с. 139-145.

12. Баешов А.Б., Доспаев М.М., Жарменов А.А. Способ получения оксида меди (II) // А.с. СССР № 1496315 от 16.12.86 (не подлежит публикации в открытой печати).

13. Баешов А.Б., Нурдиллаева Р., Асанкулова Э.Б., Жылысбаева Г.Н., Баешова А.К. Способ получения оксида меди (I) // Предварительный патент РК № 17740 от 20.12.2004 г., бюл. № 9, 2006.

14. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 107 с. (для служебного пользования).

15. Баешова А.К., Баешов А., Сартжан А., Абилкас А.Д. Способ получения хлорида меди (I) // Инновационный патент № 25318 – Оpubл. 20.12.2011, бюл. № 12.

16. Доспаев М., Рустембеков К., Жарменов А. Способ получения хризоколлы, АС СССР, № 16684178 от 15.02.89.

17. Баешов А.Б., Доспаев М.М., Доспаев Д.М., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. Способ получения силиката меди // Инновационный патент РК № 22589 от 18.05.09, бюл. № 6, 15.06.2010.

18. Баешов А.Б. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии и экологии // Труды и тезисы Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI века» - Алматы, 2007. С. 37-48.

19. Баешов А.Б., Борова Е.Н., Журинов М.Ж. Способ получения сульфата двухвалентного свинца // А.с. СССР № 1546514 от 10.07.87 г.

20. Баешов А.Б., Баешова А.К., Блажко Л.Ф., Букетов Е.А., Сарсенбаев Н.М. Способ получения селенидов меди и серебра // А.с. СССР № 1121321 от 06.05.82 (не подлежит публикации в открытой печати).

21. Баешова А.К., Баешов А., Угорец М.З., Букетов Е.А. Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроксида натрия на твердых электродах // Журнал прикладной химии. – 1980. - № 9. – С.2122-2125.

22. Баешов А.Б. Разработка научных основ новых электрохимических методов переработки медь-халькогенсодержащих материалов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Ташкент, 1990, с.44.

23. Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С., Капсалямов Б. Электрохимическое поведение элементной серы в щелочной среде при катодной поляризации // Тезисы Международной научно-практической конф-ции молодых ученых “Химия и химическая технология” Алматы, 2004, с.56-58

24. Баешов А.Б., Омарова А., Капсалямов Б., Баешова С.А. Электросинтез полисульфидов щелочных металлов из отходов нефтеперерабатывающей промышленности // Тр. Международной научной

конференции «Наука и образование-ведущий фактор стратегии Казахстана-2030» Вып.1, Караганда, 2004, с.429-432.

25. Баешов А.Б., Мамырбекова А.К., Капсалямов Б.А., Баешова С.А. Получение соединений серы при поляризации электропроводного сера-электрода переменным током в щелочной и кислой средах // Материалы Международной научно-практической конф-ции «Научное наследие Е. Букетова», Петропавловск, 2005, том 1, с.21-26.

26. Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С.А. Исследование процесса электрорастворения сера-электрода в водных растворах // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2005» МГУ им.М.В. Ломоносова, 2005, т.2. Москва, с.192.

27. Баешов А.Б., Капсалямов Б.А., Конурбаев А.Е., Баешова А.К., Омарова А. Способ получения полисульфидов щелочных металлов // Предварительный патент РК №15849 от 04.08.2003г.

28. Баешов А.Б., Омарова А.К., Мамырбекова А.К., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения серы в сернокислых растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых // Тезисы Международного научного школа-конференции молодых ученых «Инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии» Алматы, 2006, с. 45

29. Баешов А.Б., Омарова А.К., Баешова С.А., Омарова З. Способ получения тиосульфата натрия // Предварительный патент РК № 17445 от 25.11.2004 г., бюл. № 6, 2006.

30. Баешов А.Б., Омарова А., Баешова С.А. К вопросу о разработке способов получения соединений серы из отходов нефтегазоочистки / Вестник МКТУ им. А.Яссави, 2005, № 4(52), с. 79.

31. Омарова А.К. Электрохимическое поведение композиционного сера-электрода в водных растворах, канд.дисс., Алматы, 2007, 119 с.

32. Бейбитова А.Д., Баешов А. Влияние материала электрода на окисление четырехвалентного теллура в щелочном растворе // Тезисы докладов Всесоюзного совещания по проблеме химического обогащения. – Караганда, 1986. – С. 58.

33. Бейбитова А.Д., Баешов А., Баешова А.К. Анодное поведение теллуригидридных ионов в щелочном растворе // Физико-химические методы разделения, получения и анализа металлов. – Алма-Ата, 1988. – Т.1. – С. 63.

34. Баешов А.Б., Бейбитова А.Д. Способ получения теллуригидрида натрия // А.с. СССР № 1379342 от 13.03.86 г., Б.И. № 9, 1986 г.

35. Баешов А.Б., Володина Е., Фигуринштейн И., Журинов М.Ж., Доспаев М.М. Способ получения сульфида одновалентной меди // А.с. СССР № 1328404 от 12.03.86 г., Б.И. № 29, 1987 г.

36. Баешова А.К. Электрохимические методы извлечения металлов и

халькогенов при поляризации переменным током // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Алматы, 2002.

37. Баешов А., Борова Е.Н., Журинов М.Ж., Баешова А.К., Фигурина И.В. Совместное восстановление серы (IV) и меди (II) в сернокислых растворах // Электрохимия. – 1988. – Т.24, вып. II. – С.1564-1568.

38. Баешов А.Б., Иванов Н.С. Электрохимическое поведение палладия в растворах серной кислоты при поляризации стационарными и нестационарными токами // Известия научно-технического общества «КАХАК», 2007, №3(19) с.62-68.

39. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение палладия при поляризации промышленным переменным током в нитритнохлоридных растворах // Вестник КазНУ им.Аль-Фараби, серия хим. 2006, № 4 (44), с.136-140.

40. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Изучение анодного растворения палладия в нитритно-хлоридном растворе методом потенциодинамических поляризационных кривых // Известия НАН РК, 2007, № 3 (363), С.51-56

41. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Применение переменного и асимметрического токов в процессах электрохимического растворения палладия // Труды Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.Ж.Машанова, Ч. II. – Алматы: КазНТУ, 2007. – С. 395-400.

42. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Перспективный метод получения хлорида палладия // Тезисы докладов XX-Международной научно-технической конференции «Реактив-2007», Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии, Минск, 2007, С.120

43. Баешов А.Б., Гаипов Т.Э., Иванов Н.С. Электрохимические свойства родия в кислых средах при поляризации промышленным переменным током // Труды научно-практической конференции «Современные проблемы инновационных технологий в образовании и науке», Шымкент, 2009, с. 21-26.

44. Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С. Электрохимическое поведение платины в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Известия НАН РК, 2009, № 1, с.79-83.

45. Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С. Өндірістік айнмалы токпен поляризацияланған платина электродының қышқылды ерітінділер қоспаларында еруі // Известия НАН РК, серия химич. №6, 2009, С. 28-32.

46. Предварительный патент РК № 19455. Способ получения тетрахлорпалладиат (II) / Баешов А.Б., Иванов Н.С. / от 17.10.2006, бюл. № 4, 2008.

47. Предпатент РК № 19300. Способ получения хлорида палладия / Баешов А.Б., Иванов Н.С. Журинов М.Ж. / от 15.09.06, бюл. № 8, 2008.

48. Инновационный патент РК № 22054. Способ получения платинохлористоводородной кислоты / Мырзабеков Б.Э. Иванов Н.С. / от 15.12.08, бюл. №10, 2009

49. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Гаипов Т.Э., Мырзабеков Б.Э., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение Pd, Rd, Pt при поляризации промышленным переменным током в водных растворах//«Евразийский Симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии», тезисы докладов, 2010, Алматы, С. 184.

50. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение предварительно поляризованного титана в сернокислом растворе // Доклады НАН РК, 2009, № 5, с.20-25.

51. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А. Потенциодинамические поляризационные кривые титана в сернокислой среде // Химический журнал Казахстана, 2009, № 3 (26), с.203-208.

52. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж., Мырзабеков Б., Гаипов Т.Э. Электрохимическое поведение молибдена в щелочных растворах // Комплексное использование минерального сырья, 2010, № 4, с.8-15.

53. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Влияние предварительной поляризации на электрохимическое поведение титана в солянокислом растворе // Доклады НАН РК, № 4, 2010, С. 60-65.

54. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение молибдена в сернокислых растворах // Доклады НАН РК, № 5, 2010, С.29-33.

55. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение молибдена в солянокислых растворах // Промышленность Казахстана, № 6 (63), 2010, С. 83-86.

56. Баешов А.Б., Әбіжанова Д.А., Абдувалиева У.А., Қоңырбаев А.Е., Журинов М.Ж. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған вольфрамның тұз қышқылы ерітіндісінде еруіне сутегінің асқын тотығының әсері // Вестник НАН РК, № 2, 2011, с.35-38.

57. Предварительный патент РК №12601. Способ получения сульфата титана (III) / Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Журинов М.Ж. / от 25.09.2000 г., опубл. бюл. № 1, 2003.

58. Иннов.патент № 22762. Способ получения хлорида четырехвалентного титана/ Баешов А.Б., Баешова А.К., Сарбаева Г.Т./ опубл. 24.06.09 бюл. № 8, 18.08.2010.

59. Инновационный патент РК № 22655. Способ получения сульфата четырехвалентного титана / Баешов А.Б., Баешова А.К., Даулетбаев А./ от 19.05.09. Б.И. №7, 15.07.2010

60. Предварительный патент РК №13017. Способ получения двойной соли сульфата титана и аммония / Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Мадиев У.К. / от 13.08.2001г., опубли. бюл. №5, 15.05.03

61. Баешова С.А. Электрохимическое поведение молибдена в солянокислых растворах при поляризации переменным током // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2004. - № 1(33). – С.94-99.

62. Баешова С.А., Баешов А. Электрохимическое растворение молибдена в серноокислом растворе при поляризации переменным током // Химический журнал Казахстана. – 2004. - № 1. – С.74-79.

63. Баешова С.А., Баешов А., Абдувалиева У.А. Исследование анодного растворения молибдена методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых // Химический журнал Казахстана. – 2005. - № 2 (7). – С.112-116.

64. Предварительный патент РК № 18333. Электрохимический способ переработки молибденового лома и отходов/ Баешов А.Б., Баешова С.А., Журинов М.Ж. / от 12.09.05., бюл. №3, 2007.

65. Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Ишкенов Э.Р., Наурызбаев М.К. Электроокисление молибдена и вольфрама при разных концентрациях хлористого лития в диметилсульфоксиде // Химический журнал Казахстана. – 2003. - № 1. – С.85-8

66. Инновационный патент РК № 24093. Способ получения вольфрамата натрия / Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А. / от 10.06.2010, Бюл. № 6, 2011.

67. Баешов А.Б., Ибишев К.С., Букетов Е.А., Оралов Т.А., Сергиенко В. Способ переработки фосфорного шлама // А.с. СССР №1183563 от 09.11.82 Б.И. №37, 1985 г.

68. Баешов А.Б., Сарсембаев Б., Журинов М.Ж., Урисбаев Т. Электрохимический способ получения фосфида никеля // А.с. СССР № 1570347 от 10.07.87 (не подлежит публикации в открытой печати).

69. Баешов А.Б., Сарсенбаев Б., Журинов М.Ж., Урисбаев Т. и др. Способ получения фосфида кобальта // А.с. СССР № 1635592 от 24.05.89 г. (не подлежит публикации в открытой печати).

70. Патент Великобритании № 525337. Способ получения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама // Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Кусаинов К.К., Бектурганов Н. / 1990.

71. Баешов А.Б., Ибишев К.С., Букетов Е.А., Оралов Т.А. Способ переработки фосфорного шлама // А.с. СССР №1157016 от 16.04.83 Б.И. №19, 1985 г.

72. Баешов А.Б., Кожиков Б.Е., Бейбитова А., Фигурините И., Угорец М.З., Гладышев В. Способ электрохимического восстановления пентавалентного мышьяка из серноокислых растворов // А.с. СССР № 1300984 от 07.06.85 (для служебного пользования).

73. Баешов А.Б. Современное состояние электрохимии в Казахстане и ее достижения // Материалы Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Караганда, 2011, с. 128-130.

74. Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Т. Получение наночастиц CdSe методом электросинтеза / Украинский химический журнал, 2011, Т. 77, №5. - С. 35-38.

75. Болвако А.К., Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимический синтез озона в растворах HClO_4 на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ – анодах / Вестник Харьковского Национального университета. Вып. Химия17 (40). - № 870. 2009, -С 125-128.

76. Евсеев А.К., Хубутия М.Ш., Гольдин М.М., Волков А.Г., Колдаев А.А. Электрохимическое получение пероксодисульфатов из разбавленных растворов сульфатов для детоксикации биологических сред / Электрохимия. Т. 44, № 8. 2008, - С. 972-981.

77. Смирнов М.К., Турыгин В.В., Шалашова Н.Н., Худенко А.В., Томилов А.П. Электрохимическое восстановление As (III) в кислых средах / Журн. Неорганические материалы. Т. 43, № 1. -2007, С. 27-32.

78. Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, С.А. Краснов, И.М. Магдеев, С.В. Синяшин О.Г. Создание экологически безопасных и наукоёмких электрохимических технологий / Электрохимия. -Т. 43, № 11. -2007, С.159-164.

79. В.В. Турыгин, М.К. Смирнов, А.В. Худенко, С.В. Николашин, В.А. Фёдоров, Томилов А.П. Электрохимический синтез фосфина из низших кислот фосфора / Неорганические материалы. - Том 45. № 12, - 2009, -С. 1484-1490.

80. Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М. Электрохимический синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей / Электрохимия. Том 43. № 8. 2007. С. 978-985.

81. В.В. Турыгин, М.К. Смирнов, Н.Н. Шалашова, А.В. Худенкр, С.В. Николашин, В.А. Федоров, Томилов А.П. Получение германа электрохимическим методом / Неорганические материалы. 2008. Том 44. № 10. С. 1208-1212.

82. С.В. Кузнецова, С.А. Кузнецов Электрохимический синтез силицидов гафния / Электрохимия, том 45. № 7. 2009.С. 804-811.

83. Сычев Я.И. Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в ионных расплавах / канд.дисс., специальность: Электрохимия: 02.00.05.; Краснодар, -2006, -123 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Электродные процессы в синтезе неорганических соединений.....	10
Электрохимический синтез неорганических соединений цветных металлов.....	13
2. 2.1. Синтез неорганических соединений меди.....	13
2.1.1. Электросинтез оксидов одновалентной и двухвалентной меди.....	13
2.1.2. Электросинтез хлорида меди (I).....	19
2.1.3. Синтез хлорида меди (I) методом внутреннего электролиза.....	20
2.1.4. Синтез хризоколлы.....	21
2.2. Электрохимический синтез соединений свинца.....	22
2.2.1. Электросинтез сульфата свинца (II).....	22
2.2.2. Электросинтез оксидов свинца и ртути.....	26
2.2.3. Получение свинцовых белил.....	27
3. Новые способы синтеза соединений халькогенов.....	28
3.1. Синтез селенидов меди и серебра.....	28
3.2. Электросинтез моноселенида натрия.....	29
3.3. Синтез полисульфида калия с использованием композиционного сера-графитового электрода.....	30
3.4. Электросинтез сероводорода.....	32
3.5. Электросинтез тиосульфата натрия.....	3
3	
3.6. Синтез окисленных кислородсодержащих соединений серы.....	35
3.7. Электросинтез теллурата натрия.....	36

3.8. Электросинтез	сульфида	меди	
(I).....			37
4. Электрохимические способы синтеза неорганических соединений платиновых металлов.....			39
5. Синтез неорганических соединений титана, молибдена и вольфрама электрохимическим методом.....			43
5.1. Электросинтез	неорганических	соединений	
титана.....			43
5.2. Электросинтез		соединений	
молибдена.....			50
5.3. Электросинтез		соединений	
вольфрама.....			51
6. Электросинтез	соединений	фосфора	и
мышьяка.....			53
6.1. Электросинтез фосфидов меди и никеля и фосфорной кислот.....			53
6.2. Электросинтез фосфорной кислоты.....			54
6.3. Электросинтез			
арсина.....			55
7. Современное состояние исследований в области электросинтеза синтеза неорганических веществ.....			57
Выводы	и	рекомендации	использованных
источников.....			6