

И. Г. ЩЕРБАКОВ.

## Электролитическое получение хлороформа.

### I.

Электролитическое производство каустической соды сильно стеснено избытком хлора, получающегося в качестве побочного продукта в эквивалентном количестве.

Описываемые здесь опыты были предприняты с целью выяснения возможности утилизации хлора непосредственно в электролизаторе на получение различных хлоропроизводных, в частности — на хлороформ.

До сих пор не удавалось поставить промышленный электролиз хлороформа у нас; так же, вероятно, — и за границей, т. к. за 5 лет (с 1914 г.) невозможно наладить столь трудный электролиз.

Прошло уже двадцать лет с тех пор, как D. Nenault впервые дал об'яснение отрицательным результатам попыток получения хлороформа и бромформа электролизом из растворов хлористых и бромистых солей в присутствии соды<sup>1)</sup>.

За истекший промежуток времени было, новидимому, сделано много попыток синтеза хлороформа путем электролиза<sup>2)</sup>. Но работа производилась, видимо, ощупью. Поэтому всякие изменения условий синтеза, каковых не избежать в технике производства, понижая по неизвестным причинам выходы, препятствовали промышленной постановке дела.

Нужно сказать, что в судьбе электролитического хлороформа немаловажную роль сыграла сода.

По аналогии с получением иодоформа хлороформ представлялось возможным получить из соды и хлористой соли в присутствии спирта. D. Nenault, измерив по методу узловых точек потенциал разряда ионов J, в растворе соды с идоистым калием и потенциал разряда кислорода в растворе соды, нашел в первом случае E — 1,12 вольт, во втором E — 1,70 в. Для разряда же ионов брома и хлора известны были соответственно потенциалы 1,75 и 2,1 в.<sup>3)</sup>, т.-е. величины, большие нежели 1,7.

Отсюда казалось ясным, что дело с электролитическим получением хлороформа и бромформа безнадежно.

Однако отрицательные результаты могли получиться от прибавления в электролит соды или поташа, которые и проводили ток. По существу вопроса электролиз следовало бы вести в растворе хлористой соли при тех же условиях, при которых обычно получается хлорноватистая соль<sup>4</sup>). С другой стороны возможно, что неудачи происходили от применения слишком высоких концентраций спирта, благодаря чему хлорирование могло идти неполно (действительные массы), с образованием моно — и ди — хлордериватов<sup>5</sup>).

Опытная проверка показывает, что, действительно, при отсутствии углекислой соли в электролите и при небольших концентрациях спирта хлороформ легко получается, и — с хорошими выходами.

## II.

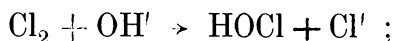
Условия опытов следующие. Электролиз ведется в приборе, изображ. на черт. 1. Электролитом служит раствор поваренной соли<sup>6</sup>). Соответственно условиям получения гипохлорита применяется четырехнормальный раствор (прибл.). Плотность тока на аноде 0,10 — 0,20 ампер на кв. см., что соответствует напряжению на электродах при установившемся процессе 4,0 — 4,7 вольт. Сила тока поддерживается постоянной. Температура электролита поддерживается несколько выше температуры кипения хлороформа, для того, чтобы хлороформ испарялся из электролита немедленно после своего образования. Проходя вместе с др. продуктом реакции — газообразным водородом — по отводной трубке пары хлороформа поглощаются спиртом. (При собирании под водой получаемый продукт представляет бесцветную жидкость с темп. кипения 61 — 62,5° С., уд. в. ок. 1,50, в воде нерастворим, растворяется в спирту, имеет характерный сладковатый запах). Через каждый час или полчаса все содержимое поглотительного прибора со спиртом испытывается на содержание в нем хлороформа. (Методы опр. и аппар. см. далее). При таком производстве анализов является возможным проследить *изменение выходов хлороформа по времени*. А именно. Во время электролиза, вследствие разряда ионов натрия на катоде, электролит должен обогащаться гидроксидом, возрастание концентрации которого должно повести, в конце-концов, к разложению хлороформа:



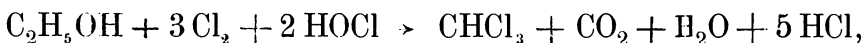
Действительно по рассмотрении таблиц I и II, а также из соответствующих диаграмм можно заключить, что существуют определенные максимумы для выходов хлороформа, т.-е. существуют наиболее выгодные концентрации гидроксид-иона. Это обстоятельство приводит к мысли о том, что реакция идет не сразу, а с образованием вначале трихлоралдегида, для превращения которого в хлороформ необходимо присутствие гидроксид-иона:



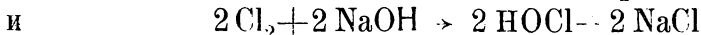
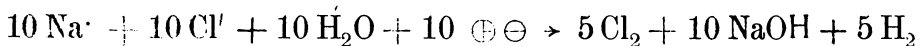
При электролизе совершенно не выделяется хлор, но выделяется углекислый газ. Первое обстоятельство указывает на процесс<sup>7)</sup>:



второе и предыдущее заключение определяют реакции:



для чего необходим первоначальный процесс:



А в сумме:



Так. обр. из десяти молекул хлористого натра, разложенных током, только три атома хлора идут на образование молекулы хлороформа<sup>8)</sup>. Соответственно этому три атома натрия дают щелочь в электролите. Последняя, накапливаясь, уменьшает выходы хлороформа, разрушая его.

Если во время опыта пропускать углекислый газ в электролит, выходы хлороформа значительно понижаются. (Табл. IV и диагр.). Еще более ухудшаются выходы от прибавления соды в электролит перед опытом. (Табл. V и диагр.). При этом в обоих случаях (особенно в последнем) хлороформ заключает в себе посторонние соединения (продукты окисления). Сода же накапливается в электролите и самостоятельно при продолжительном электролизе вследствие поглощения углекислого газа (выделяющегося при реакции) избытком щелочи<sup>10)</sup>. Это влияет на выходы так же, как прибавка соды.

Можно было бы предположить, что падение кривых I—III после достижения максимума объясняется уменьшением концентрации спирта, т. к. спирт во время электролиза уже больше не прибавляется. Но при увеличении концентрации спирта до 4 и 8% (табл. VI, VII и диагр.) выходы уменьшаются, получается нечистый продукт<sup>9)</sup> и характер процесса, судя по диаграммам, меняется.

### III.

*Регенерация электролита помощью HCl.* С целью удаления из электролита щелочи можно, напр., во время электролиза прибавлять в аппарат необходимое по расчету количество соляной кислоты. При этом если нейтрализацию начать *после* достижения максимума (диагр.), то должен, очевидно, получиться второй максимум. Так оно и оказывается в действительности. (Диагр., табл. IX). Помимо того, регулируя количество кислоты (и спирта) мы можем по желанию уменьшать или увеличивать выходы хлф.

В самом деле, начнем электролиз напр., при  $D_A = 0,15$  ампер на кв. см. с содержанием 2% спирта в электролите (табл. IX). Пер-

вый и второй час проведем без прибавления сол. к-ты и спирта. Перед 3-м часом прибавим 2,41 к. см. сол. к-ты уд. в. 1,19 и 0,45 к. см. спирта. Это количество кислоты соответствует по расчету полной нейтрализации щелочи, получающейся по реакции, поэтому должно получиться понижение кривой (щел. необходима), что и наблюдаем в действительности (3-е определение на диагр.). Понизим еще более выход хлф. прибавлением новой порции кислоты (4-е опр.), однако несколько уменьшенной против предыдущего для достижения некоторой щелочности электролита к началу следующего часа, в котором должен получиться максимум, если кислоту не прибавлять совсем. (См. 5-й час). Итак, констатируется максимум, совершенно аналогичный ранее изображенному на диагр. табл. I—III. Продолжая электролиз далее без всяких прибавок быстро понизим две следующие ординаты (полная аналогия с диагр. I, II — за максимумом). Теперь следует выяснить влияние кислоты и спирта в отдельности. Прибавка спирта в 8 часу только задерживает падение ординат. Приб. кисл. в 9 ч. повышает ординату, но незначительно, т. к. сказывается недостаток спирта, 10-е опр. еще более подтверждает это, точно также 11 и 12. Прибавление большего количества спирта сильно повышает выход в 13 ч. В следующих двух получасовых опытах (14 и 15) замечается некоторый избыток кислоты вместе с недост. спирта. 16 и 17 подтверждают то обстоятельство, что имел место действительно избыток кислоты. Поэтому в дальнейшем при отсутствии кислоты получается максимум (20 ордината). Далее диагр. показывает влияние недостатка кислоты. Несмотря на весьма значительные прибавки спирта ординаты быстро уменьшаются (21 и 22). Небол. приб. кисл. несколько поднимает выход (23), прекращение приб. кисл. опять понижает выход (24 — 27). Наоборот от увеличения дозы кислоты ординаты повышаются, постепенно приближаясь к максимуму и т. д.

Конечно, для осуществления равномерного процесса при той или иной из допустимых плотностей тока необходимо приливание кислоты и спирта производить также равномерно. Конструкция аппарата более или менее должна обуславливать и то место внутри него, к которому должна подводиться кислота.

Можно промышленное обновление электролита осуществить и иначе: постепенно продвигать электролит между электродами посредством притока нового раствора, регенерацию же отработанного — производить помощью НСЛ вне аппарата.

При обоих этих способах исходными продуктами для получения хлф. служат спирт и хлористый водород. Поваренная соль расходуется постольку, поскольку приходится менять электролит в случае загрязнения его трудноудаляемыми соединениями. Поэтому для приготовления электролита можно употреблять чистый хлористый натрий или др. соль — хлористый калий, магний, барий или кальций. Последние два удобны тем, что дают нерастворимые углекислые соли. По мере накопления их можно удалять из аппа-

рата; т. обр. регенерация электролита упрощается. Неудобство применения этих солей заключается в том, что углекислые соли оседают на электродах, на стенках сосуда, трубках, т. ч. требуется периодическая чистка прибора.

#### IV.

Применение ртутного катода. В предыдущем выяснена необходимость нейтрализации электролита. Но во избежание бесполезной траты кислоты на нейтрализацию щелочи — целесообразнее удалять последнюю из электролита. Для этой цели мог бы послужить ртутный катод. Ртуть может захватывать натрийионы, вызывающие вредный избыток щелочи во время электролиза. При этом хлороформ можно получать, казалось бы, в любом из аппаратов, пригодных для производства щелочей и хлора: Сольвеевском, Каствнера и Келльнера, в аппарате с колоколом.

Устроенный в лабораторном масштабе аппарат по способу колокола, однако, дал отрицательные результаты: вместо хлороформа на аноде с самого начала опыта выделялся хлор.

Хлороформ, как продукт вторичной реакции, не может образоваться, очевидно, из-за недостатка гидроксильиона в анодном пространстве. Следовало бы накопить  $\text{OH}^-$  — ионы продлив опыт, но выделяющийся хлор с самого начала загрязняет электролит посторонними соединениями. Для получения хлороформа по этому способу надо, повидимому, несколько видоизменить прибор, сблизив насколько возможно электроды, а также прибавлять щелочь в электролит перед электролизом.

При употреблении *ртутного катода* получается чистый хлороформ с теми же выходами, как и с платиновым катодом. Прибор тот же, что и в опытах табл. I и др., только катодом служит слой ртути надне сосуда, анодом — расположенная на 3,5 см. над ним платиновая дырчатая пластинка. Но если по способу Сольвэ привести в быстрое движение ртуть, приливая ее сверху по трубке и отводя вниз по другой трубке, то тотчас начинается выделение свободного хлора и улавливаемый продукт получается весьма нечистый. Устроенный по способу Castner'a качающийся аппарат дал те же отрицательные результаты; Амальгамма даже без покачивания настолько быстро диффундирует через нижнюю щель в катодное пространство, что для образования хлороформа так же — недостает  $\text{OH}^-$  — ионов. Поэтому и здесь полезно прибавлять щелочь в электролит перед опытом.

Вспомним, однако, реакцию (стр. 85), согласно которой из десяти разряжающихся на катоде ионов натрия необходимо удалить только три, используя их, если возможно, для получения каустической соды. Это обстоятельство после описанных выше неудач с хлорщелочными аппаратами дало повод автору устроить катод таким образом, чтобы ртуть занимала лишь часть его поверхности, именно

около 0,3. Остальная часть представляла твердую металлическую поверхность, на которой гидроксиды и образовались в нужном количестве. Первый лабораторный аппарат был устроен таким образом, что в ртуть, налитую на дно прибора (черт. 1) погружалась железная решетка, соединенная с отриц. полюсом. Если решетка находилась над ртутью электролиз протекал в условиях накопления избытка щелочи. Чем более погружена решетка в ртуть, тем меньше концентрация  $\text{OH}^-$  ионов в электролите. Наконец, когда отношение поверхностей ртути и железа больше, чем 0,3—начинает выделяться свободный хлор. Для того, чтобы опыт проходил удачно необходимо налить толстый слой ртути или помешивать ее снизу, т. к. в противном случае ртуть скоро насыщается амальгамой и на ее поверхности также начинается разряд водородных ионов, как на твердом металле. Особенно выгодно этажное расположение катодов при общем вертикальном аноде, т. к. таким образом можно водород отводить отдельно от анодных газов. (Черт. 3)<sup>11</sup>).

Выходы по току поднимаются до 80%, вместо 57% — при обыкновенных электродах (табл. II), тот же и по материалу: вместо 1 — 1,2 кл. спирта на кл. хлор. требуется 0,7 — 0,8 кл. Т. обр. электролитический способ с успехом может конкурировать с обыкновенным химическим. Перед последним электролитный способ имеет то преимущество, что не требует белильной извести, производство которой чрезвычайно вредно для обслуживающего персонала.

## V.

*О заводском производстве.* Простейший заводский аппарат представит из себя ящик с чугунным дном, имеющим бороздки для тока ртути. Площадь бороздок 0,3 всей поверхности дна. Над дном горизонтально располагаются аноды, состоящие из платиноиридиевых сеточек. Каждая такая камера при  $D_A = 0,10 - 0,20$  А на кв. см. потребует напряжение 3,8 — 4,7 вольт. Поэтому, напр., для 110 вольтного тока надо соединить 27 камер. Для производства хлороформа в количестве, покрывающем Российскую потребность, достаточно около 50 кв. метр. поверхности анода, т. е. площадь дна в каждой ванне около 2 кв. м. Платиновые аноды в данном случае не окажут сколько-нибудь заметного влияния на стоимость продукта. В самом деле расчет дает такие цифры: для содово-хлороформенного завода при указ. площ. анодов, при цене на эл. энергию 0,010 р. за квч., при расходе спирта 0,8 кл. на кл. хлор. и полезн. использ. тока 65% стоимость электролиза на 1 кл. хлор. (плюс побочные прод.: 1 кл. кауст. соды в раств.  $30^* \text{Be}^*$ , и водород) по формуле Аваева

$$x = \frac{10(a+d)p + 10(b+c)p^1}{f i h q} + \frac{ek}{q} = \frac{100(250 + 280) + 50(32 + 15466)}{6,66 \cdot 800 \cdot 8500 \cdot 0,3} + \frac{4 \cdot 0,010}{0,3} = 0,061 + 0,133 = 0,194 \text{ (руб.)}$$

Здесь стоимость электродов  $C = 15466$  р. Полная стоимость производства на 1 кл. хлор. составит

1) электролиз	0,194 р.
2) соль и спирт	0,298 р.
3) персонал и вспомог. обор.	0,012 р.
	0,504 р.

Т. обр. расход по оплате капитала, затраченного на устройство аппаратов и на электроды и т. п. (0,061 р.) очень мал по сравнению с расходами, на исходные продукты и энергию. Следовательно экономически выгодно удорожать аппараты, если они дают при этом большую экономию в исходных материалах и энергии.

## VI.

Описание приборов и методов определений, применявшихся при работе.

Опыты табл. I — II производились в приборе черт. 1, представляющем из себя широкогорлую банку, в которую наливается 200 к. см. электролита. Во всех опытах, кроме IX и VIII-в применялись решетчатые платиновые электроды  $35 \times 4$  см. с 25 дырками диаметром 2 мм. Платинированные электроды не применялись. Расстояние между электродами 3,5 — 4 см. При употреблении угольных электродов тех же размеров получается довольно чистый продукт, но выходы хлороформа не превышают 23% по реакции. Впрочем понижение выходов могло произойти от плохого качества употребившихся электродов (пласт. от гальв. элем.). Во всяком случае необходимо испробовать различные сорта угля. Перед каждым опытом электролит подогревался до  $65^{\circ}$  помощью подставленной снизу чашки с водой. В дальнейшем температура электролита держится постоянной без подогревания с той или иной теплоизоляцией в зависимости от плотности тока; при  $DA = 0,2A$ -кв. см. теплоизоляции совсем не требуется.

Пары хлороформа по стеклянной трубке отводятся в поглощающую склянку с винным спиртом  $95^{\circ}$  о. Хлороформ поглощается, а пузырьки водорода проходят в новую (контрольную) поглощающую склянку со спиртом, где окончательно поглощаются следы хлф. Для определения хлф. применяются два способа: а) по прекращении электролиза (через каждый час или полчаса) содержимое погл. скл. выливается в Эрленмейерову колбу с Фелинговым раствором; колба присоединяется к обратному холодильнику с змеевиком и жидкость коротко кипятится. Осадок закиси меди переносится в тугоплавкую трубку с асбестовым фильтром, промывается водой, древесным спиртом и эфиром; затем производится восстановление осадка при накаливании в струе водорода до металлической меди, после чего трубка охлаждается при токе водорода и взвешивается.

Чистый хлороформ при кипячении с избытком Фел. раств. не меняет чистый голубой цвет последнего и при промывании осадка закиси меди получается бесцветная струя. Ничтожные примеси чувствительно изменяют голубой цвет реактива в зеленый и промывной спирт имеет желтый цвет. При значительном количестве примесей кипячение дает темную жидкость, иногда очень плохо фильтрующуюся вследствие некоторой желатинообразности. Во всех таких случаях данные в таблицах о выходах хлф. нужно считать приблизительными.

в) содержимое поглот. скл. разбавляется 4—5 кратным количеством воды при опр. темп. в приборе черт. 2, представляющем из себя делительную воронку с припаянной к ней снизу пипеткой 0—5 к. см. и 0—1 к. см. Об'ем нерастворившейся части хлороформа собирается в пипетке и приводится столбиком ртути в удобное для отсчета положение. По об'ему вычисляется вес хлф. и прибавляется к весу растворившейся части.

Напряжение при электролизе держится весьма постоянным. Сила тока регулируется Рустратовским реостатом, источником тока служит аккумуляторная батарея. Шкала амперметра 0—10 амп. через 0,1 амп., вольтметр 0—6 в. через 0,05 в.

### Результаты.

1. Выяснены обстоятельства, препятствующие образованию хлороформа при продолжительном электролизе хлористого натрия в присутствии спирта без применения диафрагмы.

2. Выяснено влияние присутствия растворимой углекислой соли в электролите.

3. Указаны способы непрерывной регенерации электролита: нейтрализация хлористым водородом, применение ртутного катода.

4. Намечены пути для постановки промышленного электролиза<sup>12)</sup>.

*И. Щербakov.*

1919—1920, Петроград—Н.-Новгород.



Т А Б Л И Ц Ы.

Т А Б Л. II.

№ опреде- ления.	Время.		Темп. град. Целс.	Вольт.	Хлороф. гр.	Хлороф. гр./а.ч.	Электролит. Плотн. тона.
	час.	мин.					
1	5	01	65	4,5	0,253	0,180	100 см воды.
2		31	65	4,7	0,316	0,225	23 гр. хлор. натр.
3	6	44	65	4,7	0,352	0,250	2 см спирт. (98% об).
4	7	14 1/2	63	4,7	0,364	0,261	Da=0,20 а гсм.
5	8	34	68,5	4,6	0,357	0,127	
6	9	04	82,5	4,5	0,265	0,089	
	10	27					
		57					
		30					
		30					
		36					
		36					

Т А Б Л. VI.

1	4	29	66	3,25	0,189	0,135	100 см воды.
	5	29					
2	5	37	70,5	3,95	0,285	0,203	23 гр. хлор. натр.
	6	37	65,5	3,35	0,216	0,154	4 см спирт.
3	7	43	66	3,35	0,149	0,128	Da=0,1 а гсм.
	8	43					
4	8	50					
		50					

Т А Б Л. VII.

1	12	35	66	3,1	0,107	0,072	100 см воды.
	1	35					
2		42	64,5	3,5	0,177	0,118	23 гр. хлор. натр.
		46					
3	2	53			0,279	0,168	8 см спирт.
	4	04					
4	4	17	64	3,4	0,263	0,123	Da=0,1 а гсм.
	5	22					

Т А Б Л. VIIa.

Т А Б Л. VIIb.

№ опреде- лен.	Хлороф.		Электролит. и проч.	№ опреде- лен.	Хлороф.		Электролит. и проч.
	гр.	гр./а.-ч.			гр.	гр./а.-ч.	
1	0,533	0,190	100 см воды.	1	0,324	0,110	100 см воды.
2	0,554	0,185	23 гр. хл. нат.	2	0,338	0,120	23 гр. хл. нат.
3	0,327	0,102	4 см спир.	3	0,273	0,097	8 см спир.
4			Da=0,20а гсм.	4	0,249	0,089	Da=0,20 а гсм.
5	0,256	0,091	Напряж. устан. 4,7—4,8 в.				Напряжение 4,45—4,55 в.

Т А Б Л. I.

Т А Б Л. IX.

№ опреде- ления.	Хлороф. гр.	Хлороф. гр./а.-ч.	Электродлит. плоти. тока.	№ опреде- ления.	Прибав- лено.		Хлороф. гр.	Хло: оф. гр./а.-ч.	Электродлит и пр.
					H Cl сст.	спирт сст.			
1	0,147	0,138	100 ссм воды.	1	0	0	0,308	0,147	100 ссм воды
2	0,298	0,267	23 гр. хл. нат.	2	0	0	0,309	0,187	23 гр. хл. нат.
3	0,264	0,199	2 ссм спир.	3	2,4	0,45	0,291	0,141	2 ссм спир.
4	0,180	0,133	Da=0,1 а/сст.	4	2,4	0,45	0,167	0,080	Da=0,15 а/сст
5	0,168	0,088	Напряж. уст. 3,95—3,90 в.	5	0	0,45	0,412	0,186	Напряжение
Т А Б Л. III.				6	0	0	0,283	0,134	3,5—4,0 в.
1	0,180	0,134		7	0	0	0,195	0,092	Продолжитель-
2	0,202	0,150	100 ссм воды.	8	0	0,45	0,192	0,091	ность каждого
3	0,311	0,230	43 гр. хлорист.	9	1,4	0	0,246	0,113	отд. опыта см.
4	0,296	0,219	кальция (крис-)	10	1,4	0	0,177	0,084	по диаграмме.
5	0,283	0,210	2 ссм спир.	11	1,4	0,45	0,194	0,092	Прибавляет-
6	0,205	0,151	Da=0,1 а сст.	12	1,4	0,45	0,162	0,072	ся соляная ки-
7	0,234	0,173	Напряж. уста-	13	1,4	2,5	0,271	0,174	слота уд. вес
8	0,234	0,123	новивши. 4,9 в.	14	0,7	0,25	0,092	0,093	1,19 и спирт
9	0,260	0,193		15	0,7	0,25	0,101	0,097	98% (об'емн.).
10	0,162	0,120		16	0	0,25	0,123	0,117	
11	0,221	0,163		17	0,5	0,5	0,163	0,112	
12	0,080	0,059		18	0	0	0,150	0,148	
13	0,042	0,031		19	0	0,5	0,180	0,176	
Т А Б Л. IV.				20	0	0	0,148	0,140	
1	0,221	0,157	100 ссм воды.	21	0	0,5	0,130	0,123	
2	0,254	0,185	23 гр. хл. нат.	22	0	1,0	0,039	0,027	
3	0,214	0,153	2 ссм спирт.	23	0,8	0	0,046	0,042	
4	0,168	0,084	Da=0,1 а сст.	24	0	0	0,041	0,044	
5	0,171	0,125	Пропускается	25	0	0	0,047	0,045	
6	0,139	0,099	углекисл. газ.	26	0	0	0,072	0,036	
Т А Б Л. V.				27	0,1	0	0,073	0,037	
1	0,190	0,135	100 ссм воды.	28	1,3	0	0,058	0,055	
2	0,121	0,087	23 гр. хл. натр.	29	1,0	0,25	0,086	0,079	
3	0,110	0,078	2 ссм спир.	30	0,3	0,25	0,086	0,076	
4	0,128	0,091	2,5 гр. соды.	31	1,0	0,25	0,112	0,106	
5	0,105	0,070	Пропускается углекисл. газ.						

## Примечания.

1. Octave Dony-He'nault. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrolytischem Wege. Z. F. Elektroch. 7 стр. 57. (1900—1901).

2. Имеется русский патент Р. Трехцинского. См. также Ж, Р. Ф.-Х. О. 1905.

3. Из раб. Wohlwill'я. Über die Elektrolyse der Alkalichloride. Z. F. Elektroch. 5. S. 52. (1898—1899).

4. См. также диагр.  $O_2 = f(C_{KCl})$ . F. Foerster u. H. Sonneborn. Zur Kenntnus der anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlosungen. Z f. El. 6. S. 603.

5. Русскими работами установлена впервые возможность более или менее продолжительного электролиза  $CaCl_2$  с получением хлф. именно при условии невысоких концентраций спирта. См. прим. 2.

6. Как самая дешевая соль.

7. Zeitchr. f Elektroch. 6. S. 12.

8. Отсюда максимально возможный выход хлф. (100%) 0,446 гр. на амперчас.

9. В этих случаях на диаграммах крестик обведен кружком. В случаях малого количества примесей кружок не замкнут.

10. Приливание кислоты к электролиту в таких случаях производит бурное выделение углекислоты. Объёмн. анализ посредством  $\frac{1}{5}n-HCl$  раствора дает довольно точно содержание щелочи в электролите.

Zeitschr. f, anorg. Chemie. 1897. S. 134.

11. Представим себе несколько ванн поставленных друг на друга. Чугунное дно каждой верхней камеры служит крышкой для нижней; в нее впаиваются снизу аноды для нижележащей камеры, т. е. отпадают провода и контакты, т. к. каждое такое дно служит как бы промежуточным электродом. Получается сериальное расположение электродов, но без утечки тока через электролит. Такой многоэтажный агрегат удобен так же для электролиза щелочей и хлора и для др. Сравнительно с аппаратами др. систем он требует чрезвычайно мало места, мало соединит. проводов и контактов, так что помимо экономии в материалах он позволяет сберегать электр. энергию (сопр. проводов и контактов).

11а. П. М. Аваев. Электролиз меди. 1909.

12. Подробнее относительно многоэтажной конструкции хлороформенного аппарата изложено в описании к заявке, сделанной через несколько лет после окончания этой работы в Комит. п/д. Изобретений (заяв. № 76300). Содержание настоящей работы сообщено в докладе Хим. Кр. Н. Г. У. в 1921 г. вместе с сообщ. об аппарате для получения щелочей и хлора (Заяв. № 74745 от 26-VII-21). В последнем также возможно многоэтажное расположение катодов, но — при общем вертикальном аноде.

## Chloroform by electrolysis.

J. Scherbakoff.

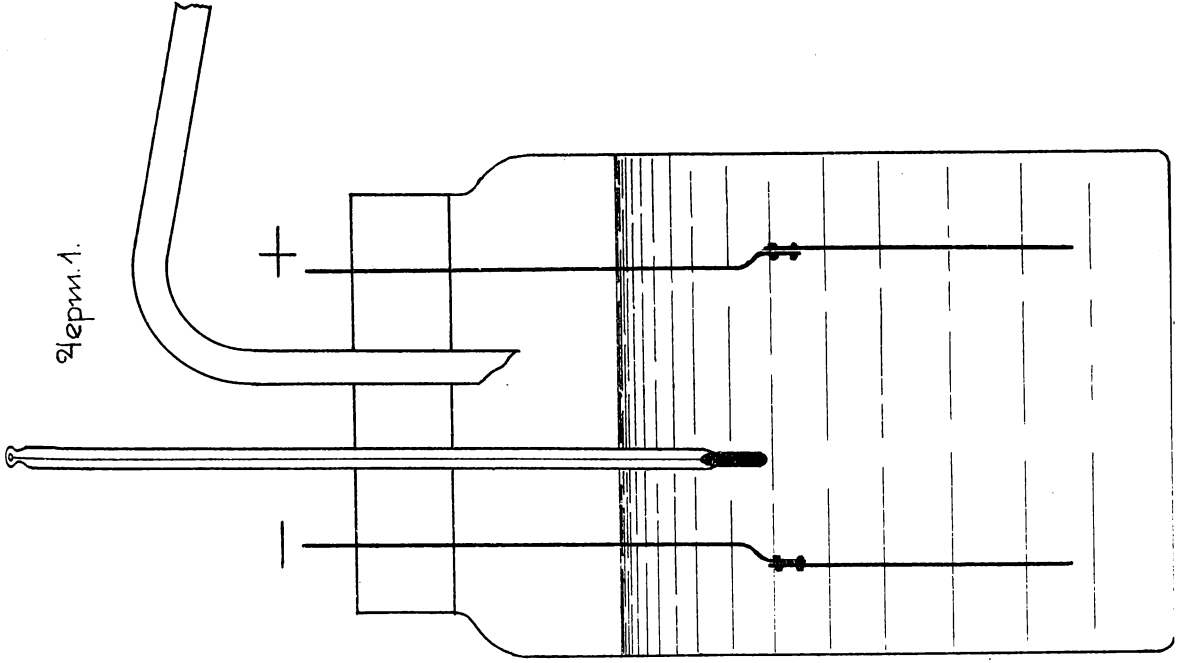
The results obtained can be resumed as follows:

1--2 The conditions for maximal outputs for chloroform formation and the influence of presence of soluble carbonates in electrolyte by the electrolysis without diaphragm are studied and determined:

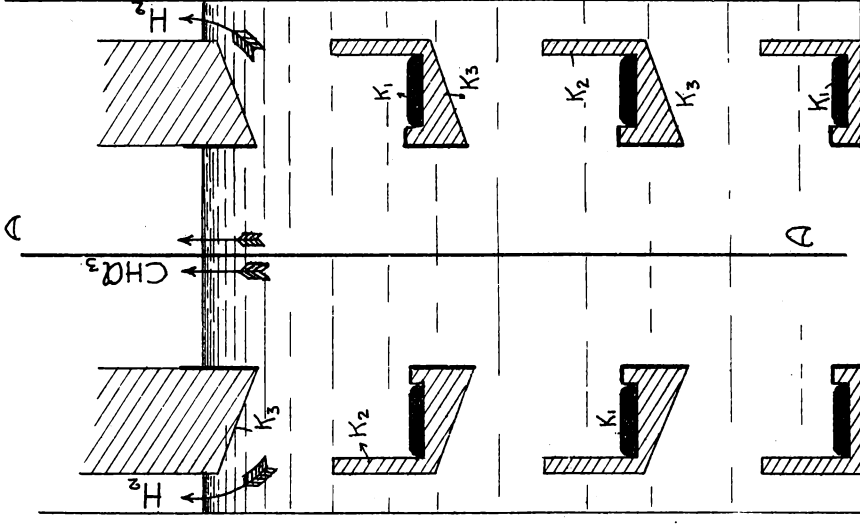
3. the regeneration process of electrolyte is given, to be performed by neutralization with hydrochloric acid or by employment of mercury or combined mercury—iron cathode;

4. the most favourable modifications for a industrial electrolytic plant are described.

---



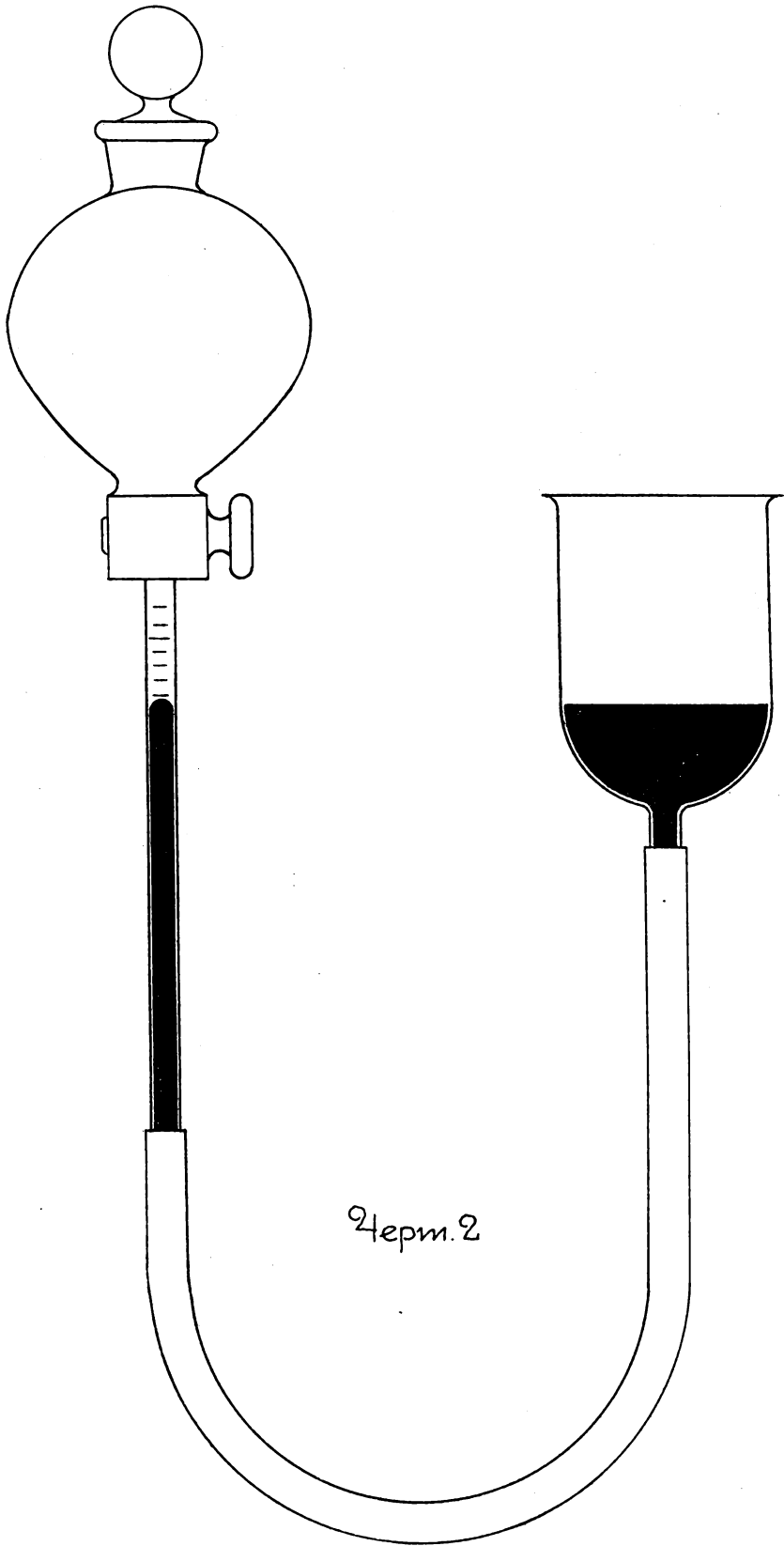
Черт. 1.



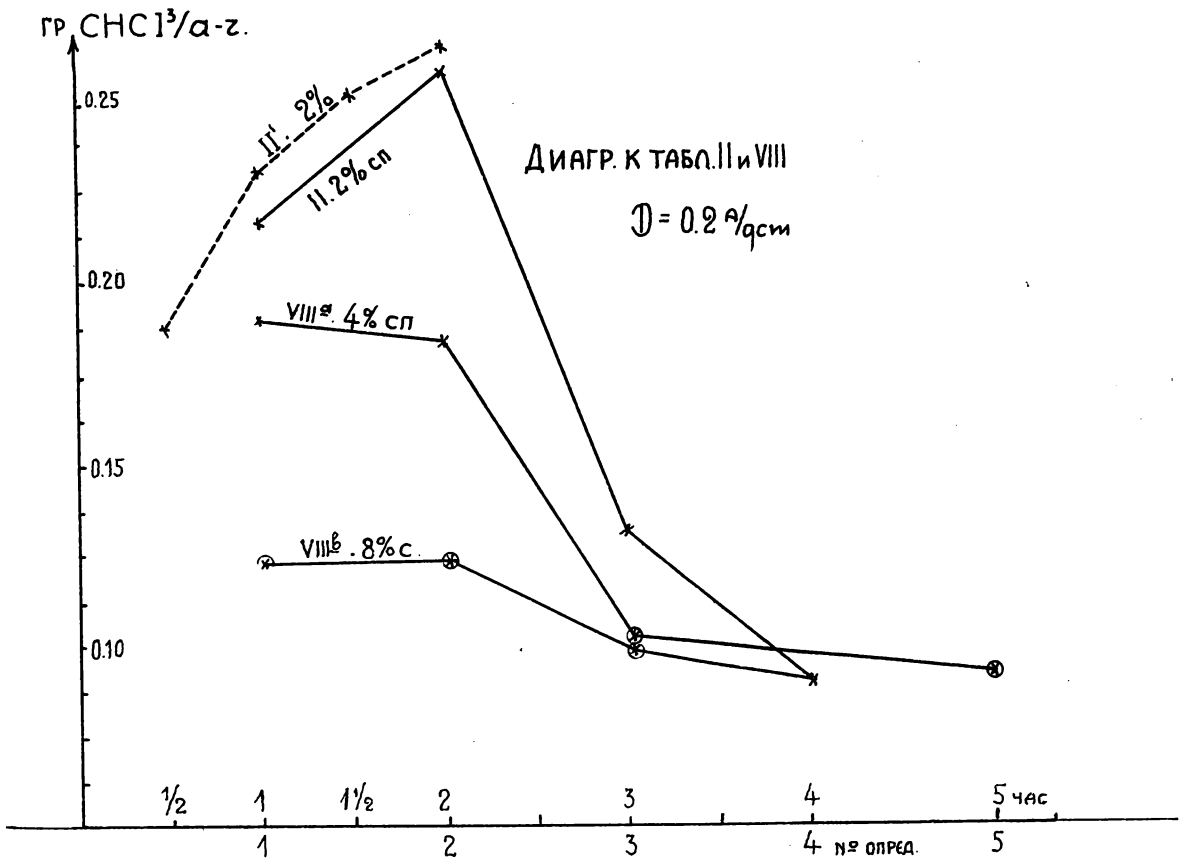
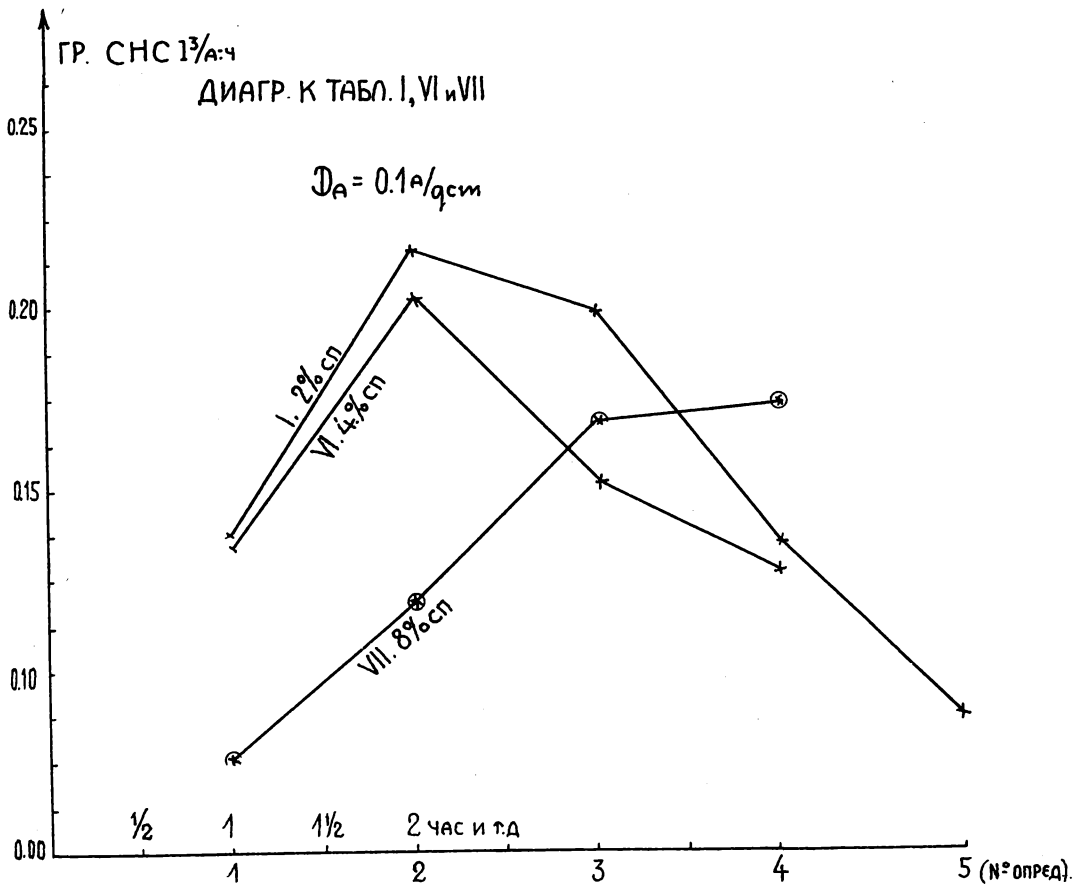
А - алюминиевый анод

К - карбоды (К<sub>1</sub> - риниун, К<sub>2</sub> и К<sub>3</sub> - железн).

Черт. 3



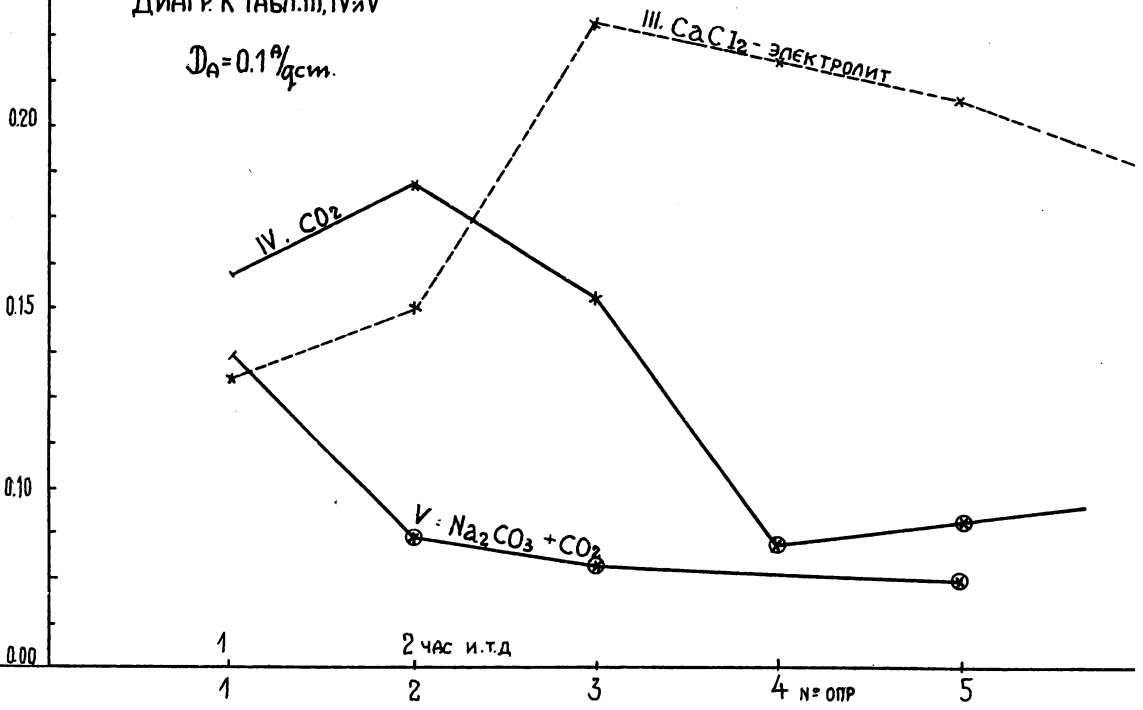
Чепм. 2



$\text{CHCl}_3$  гр/а-г

ДИАГРА. К ТАБЛ. III, IV, V

$D_A = 0.1^{\text{г/см}}$

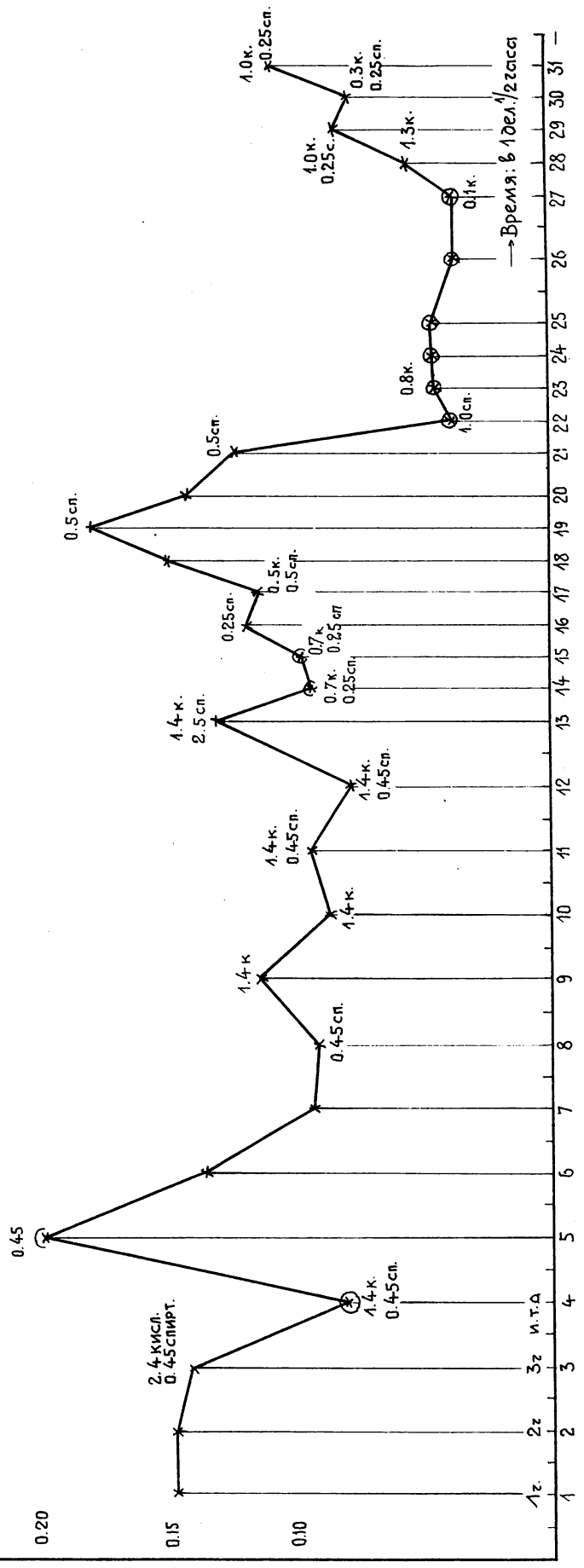




# Диаграмма к таблице IX

Напряжение ности ок. 3.5-4.0В  
 Диаметр. анода  $D_A = 0.15 \text{ см}^2$   
 Электролиты  $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$   
 $23 \text{ гр. NaCl}$   
 $2 \text{ см}^3 \text{ спирта}$

$\uparrow \text{CHCl}_3 \text{ гр/10 мл н. р. с.}$   
 0.25  
 0.20  
 0.15  
 0.10



→ Время: в 10 дел./2 часа