

综合提取金属的 电氯化法

В. И. 馬克西莫夫 著

冶金工业出版社

(2)

本書總結了用电氯化法綜合提取有色金屬的研究實驗和有关文獻資料，介紹了电氯化法的設備和工藝條件。而其中着重討論貴金屬的提煉問題。电氯化法能用不適用於一般通用的氰化法處理的所謂“頑固礦石”和貧礦做原料，而綜合提取其中的貴金屬与其他有色金屬。

在有色金屬生產中，水法冶金——特別是水电冶金——的廣泛採用將是一個主要的发展方向，因此，电氯化法的研究与发展是具有一定意义的。

• 本書適用於有色冶金技術人員，也可供冶金專業師生參考。

В.И.Мясников

ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИЯ КАК МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлургиздат (Москва 1955)

綜合提取金屬的电氯化法

編輯：李建国

設計：朱駿英

校對：吳研琪

1958年12月第一版 1958年12月北京第一次印刷 3,000册

850×1168•1/32•123000字•印張5⁸/₃₂•定價0.65元

北京五三五一廠印刷

新华書店發行

書號1215

冶金工業出版社出版(地址：北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第033号

序 言

有色金屬矿石，特别是貴金屬和稀有金屬矿石，它們的特点是具有复杂的化学成分及矿物成分。为了处理这些矿石，必需要在最充分地利用现代在选矿、水法冶金和水电冶金方面所达到的科学技术成就。

由于苏联取得廉价电力的可能性增大，以及有着取用不尽的制取碱金屬氟盐的資源，决定了氟的利用問題。氟在矿石水冶处理中是金屬最活泼的溶剂之一。

在由矿石中提取有色金屬、貴金屬及稀有金屬的过程中，由于氟的应用，显著扩大了綜合处理含有价組份低的多金屬矿石的可能性。

許多金屬易于形成沸点低、易揮发和在水中溶解度大的氟化物，这点早就引起化学家和冶金家們的注意，認為这是处理有色金屬和稀有金屬矿石的有利因素。元素氟和各种含氟物質已广泛而有成效地应用在现代各种不同的冶金过程和电化学过程实践中。氟作用于液体介质中分散的固体物質或熔融物質，可制得能溶于水或其它溶剂的氟化物。利用干氟气或含氟物質（ NaCl 、 CCl_4 、 CaCl_2 、 S_2Cl_2 、 SOCl_2 等）在高温下于敞开或密閉的反应空間分解而得的氟离子通过待氟化的物質而将有价金屬变成揮发和不揮发的氟化物、气态氟可在电解槽內电解碱金屬氟盐的水溶液而制得，这个电解槽同时也是待处理物質的氟化設備。在这种情况下，析出氟立即与待氟化物質直接接触，它比引进系統（由液相和待氟化固体物質組成的）中的氟更为活泼。

采用那种氟化法主要决定于待提取元素的物理化学性质，同时也决定于基本建設費及生产費用的对比。

氟化法主要用在处理含有价元素低的多金屬矿石，对提取这些有价元素來說，原料的綜合利用是唯一可行的途径。冶金工业对原料綜合利用的要求和氟生产技术的提高，为全面利用氟化法

創造了有利条件。氯化法在应用和发展上完全具有可靠的前途。

Г.Г.烏拉佐夫 (Уразов) 首先在实验上和理論上为銅鎳合金的氯化法提供了根据 [1]，并奠定了用氯处理稀有金屬矿石的基础 [2, 3]。

Д.М.契日科夫 (Чижигов) 指出了氯在有色冶金中一些具体物质上的应用范围 [4, 5]。

在 Н.А.伊茲加雷歇夫 (Изгарышев) 的著作 [6] 中討論了含氯物质在电解制取稀有金屬中的应用。稀有元素和稀散元素的氯化法在 А.П.切列普涅夫 (Черепнев) 著作 [7] 中，以及国立应用化学研究院的文集和第二次氯工业會議的报告和決議中都作了广范的闡叙。在第四次門德列耶夫代表大会上作了用氯处理氧化矿和硫化矿的报告 [8]。氯的問題在全苏基本化学工业代表大会的文集也曾提及。

本書討論氯在这样一些金屬的冶金中的应用，这些金屬生成氯化物时需要有很高的溫度、复杂的工艺方法和特殊材料的設備。这种方法称为电氯化法 (Электрохлоринация)，它的主要内容是：利用碱金屬氯盐溶液的电解使有价金屬从矿石和选矿产物中溶解出来。

目 录

序言

第一章 电氯化法的物理化学基础	1
1. 氯化法处理含金矿石的发展历史	1
2. 金溶解的电化学理论	5
3. 碱金属氯化盐溶液的电解是电氯化法的基础	9
4. 碱金属氯化盐电解的电化学条件和电解液成分 对化学纯金溶解速度的影响	19
5. 金属相成分对金溶解速度的影响	40
金-银系统	40
金-银-铜三元合金	50
6. 金及其合金在电氯化过程中的溶解反应动力学	54
第二章 电氯化法的实际应用	66
1. 实际应用电氯化法的基本方向	66
影响选择电氯化法的因素	66
氯化法	67
无隔膜电解槽中的矿石电氯化法	75
水银阴极电解槽的电氯化法	82
有隔膜电解槽的电氯化法	83
密闭电解槽中的电氯化法	101
2. 电氯化法在贵金属矿石、有色金属矿石和稀有 金属矿石中的应用	107
金-银矿石	107
金-铜-钴矿的电氯化法	123
用以溶解铜镍阳极泥中的铂族金属化合物的 电氯化法	133
3. 金由食盐溶液中的沉淀	133
利用电流使金由食盐溶液中沉淀	139

(4)

利用接触置换沉淀法沉淀金.....	145
4. 电氯化法的应用和发展远景.....	150
5. 电氯化法的工艺设备及經濟問題.....	154
附录:	
关于“綜合提取金屬的电氯化法”	
一書的評論.....	159
参考文献.....	161

第一章 电氯化法的物理化学基础

1. 氯化法处理含金矿石的发展历史

氯的化学性质实际上是在炼金工业中首先利用，在将近60年的期间里，炼金工业有效地应用所谓氯化法来处理含金矿石，这种方法是根据金在有水分存在时，可与氯化合而生成易溶于水的氯化金的性质而进行的。

这种方法在技术上达到了很完善的程度，它可以处理混汞工厂的废弃物，并可以处理所谓“顽固的”或“难处理的”矿石的原生矿床。

氯化法是第一个处理可以连续而自动进行处理含金矿石的化学过程。

利用氯水提取矿石中的金是罗蒙诺索夫提出的。他几乎在普拉特涅尔 (Платнер) 应用这个方法以前100年，就采用蒸馏“硝酸与纯盐”混合物制取氯气 [9]，为这一方法规划出了基本轮廓 (1763年)。

早期应用的氯化法 (1845年) 是在封闭的槽子——渗滤器内用氯气处理稍经湿润的矿石。氯气是利用硫酸分解食盐和二氧化锰而制得。氯气通过槽子底部的假底送入装料内。湿润的料被氯饱和 15 到 48 小时。当装料表面出现氯时即停止通入氯气，而槽子仍保持在氯气作用下数小时。将槽子装满水，水则渗透过装料。另外加入清洁的水，直到将装料中已溶解的金冲走为止。金则用硫酸铁溶液沉淀出来。

为了顺利的进行氯化法，提出有如下的基本要求：

- 1) 矿石中的金应呈金属状态；
- 2) 对含细粒金而不含硫化物的纯石英矿，可以采用氯化法。这时，矿石除用水湿润外不需作任何其它的准备；
- 3) 硫化矿 (特别是含铅的硫化矿) 应当仔细焙烧，经焙烧

后，除金以外的全部金属都应变成氧化物，

4) 用氯处理的装料中不应有可能使金过早沉淀的反应；

5) 要使矿石含有的大颗粒金变成氯化物需要极长的时间，应事先用其它方法由矿石中提出。

6) 含银 40~50% 的低品位金，由于在金颗粒的表面生成不易被渗透的氯化银薄膜而难于进行氯化，故应当用专门的氯化法来处理；

7) 矿石应具有良好的过滤性，否则这种矿石无法用氯化法处理，或者需要利用水泵使溶液与矿石分离。

根据上列的要求，可以作出结论：氯化法是一个极为细致的处理含金矿石的水冶过程。

氯气在压力下送入密闭的旋转桶内以氯化矿石的方法，几乎是与封闭的渗滤槽中的氯水氯化法同时开始采用的。前一种方法比较有效。

旋转桶内矿石氯化的效率是根据以下的一些可能性而决定的：

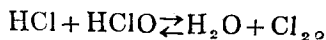
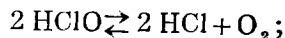
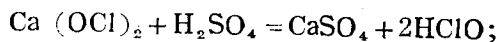
1) 矿石的机械磨擦，因而每一矿石颗粒都保持着运动状态，因此矿石可不断地受到氯的作用；

2) 由于矿石机械磨擦的结果，金颗粒表面的不溶性氯化银薄膜及吸附的三氯化金均被除去；

3) 利用氯气的压力可加速金的溶解；

4) 可处理自然过滤速度很小的磨得很细的矿浆。

旋转桶氯化法的进一步发展则是将能生成氯的反应剂（如漂白粉和硫酸）按一定比例与矿石一并加入桶内，这个有反应剂加入的装料在密闭桶内按以下反应逐渐产生氯气：



人们发现，利用这种氯化法能使金的溶解速度大大加快。这种情况与氯在析出状态下能提高其反应能力的概念是完全相符合

的。

为了增加氯溶液在矿石孔隙中渗透的可能性，对氯化桶中的矿石和氯溶液施加蒸汽压的氯化法是值得注意的。

为了从含少量银和多量低价铁盐的矿石中提取细粒的金，曾提出一种氯化法，这个方法包括以下几个操作：

- 1) 焙烧，最好是加有食盐的氯化焙烧；
- 2) 用稀盐酸或稀硫酸处理焙砂，用蒸气将矿浆加热至 60°C ，利用这种方法将低价铁盐氧化成高价铁盐；
- 3) 利用过滤和洗涤将低价和高价的可溶性重金属盐与焙砂分离。

从经过了十分复杂综合准备操作的焙砂中进一步提取细粒金是不困难的。采用的方法是使氯溶液渗滤过槽中的装料，氯溶液是用次氯酸钙或别的次氯酸盐与任何一种极稀的酸（如盐酸、硫酸、碳酸等）作用制得。这种氯化法主要的优点在于它所消耗的氯量不会超过生成三氯化金反应中所需氯的理论量。由于研究了事先的操作对下一步金浸出的影响，人们发现在矿石氯化焙烧时，大部分金属都变成易溶于水的氯化物（氯化银除外）。在下一步的稀酸溶液处理、过滤和洗涤的过程中，可以将焙砂中的金的还原剂和氧的吸收剂排除。此外，还可以将金表面的氧化物薄膜清除，使其表面更容易受到氯的作用。在这个过程中，金的表面不致有不溶性氯化银薄膜生成，其原因一方面是银在焙砂事先酸性浸出时有部分溶解，另一方面则是在碱金属氯盐溶液中对金又进行了氯溶液浸出。在这里和在用其它氯化方法时一样，大颗粒的金是在浸出前或浸出后、利用当时所知的一种选矿方法（混汞和重力选矿等）来提取的。

在研究强化由矿石中直接溶解金的过程（即氯化法本身）的同时，对下列问题也进行了详细的研究：矿石在处理前的准备，特别是矿石的焙烧；消除银在金溶解过程中的不良影响；寻找浸出液中金的最有效的沉淀剂。

在矿石的焙烧方面已经确定，与氧化焙烧相配合的氯化焙烧

比单独氯化焙烧要优越。目的在于节约浸出时氯消耗的氯化焙烧，甚至可用以处理含石灰、方解石、滑石或重晶石的矿石。进行氯化焙烧时，在矿石或精矿中加有超过矿石重5~6%或更多的食盐，在某些情况下，这种焙烧伴随有大量的金损失在气相中（加利佛利亚，澳大利亚）。为了避免金的损失，加食盐焙烧应在低温下小心地进行。

根据银的含量和它与金相结合的形式，焙砂浸出时，银可能在金以先、以后或与金同时浸出。当金矿石中银含量很低时，银与金一道在氧化焙烧或氯化焙烧之后用氯饱和溶液浸出。

焙砂中含大量银时，银或是在酸处理焙砂的过程中（此时铁由低价氧化成高价）浸出，或是在用氯饱和的浓NaCl溶液处理焙砂时浸出。下一步用水稀释，此时氯化银沉淀在矿石上，再用水代硫酸钙溶液提取。

对于含金不多的银矿石，氯化焙烧后即用热食盐溶液浸出以提取银，残余物再用盐和氯的溶液处理，而后再用热浓食盐溶液提取金和残余的银。对于这一类的矿石，经常是在氧化-氯化焙烧后用水代硫酸钠或水代硫酸钙溶液浸出金和银。使氯化金和氯化银与水代硫酸钠或水代硫酸钙生成可溶性的金或银的复合水代硫酸钠盐或水代硫酸钙盐。金或银在氯化过程中由溶液沉淀的操作曾发展到很高的水平。作为金沉淀剂的有硫酸亚铁溶液、磨细的木炭或活性炭、亚硫酸、二氧化硫、硫化氢和重金属（铜、铁和铅）硫化物。由溶液沉淀出来的银通常是呈氯化物形态，以后再用铜还原成金属银。

氯化法的进一步发展和改进则是利用电解氯化钠溶液所得到的氯。应用这个方法由矿石提取金并由溶液析出金，显然是由于电解精炼铜获得了很大成就的缘故。当时的研究家们对于电解法由矿石内提取金银提出了很多明智的办法、创议和发明。最初所提出的方法之一是利用电解氯化钠溶液制得的氯来氯化金矿石。另一种更完善的氯化法是设有一整列密闭的桶或槽，桶或槽之间用软管相连接供氯气通行。这样氯即可以返回氯发生器内，减少了

氯气的机械耗損。

这种方法所用的氯或氯溶液是由电解食盐溶液制得。利用电解氯化钠溶液制氯以进行金矿石的氯化过程、曾得到很大的改进。然而，将电解过程应用于矿石中金的溶解，无论是关于这一问题的研究思想或工厂中的直接实践，都没有进一步将电利用在氯的发生器中。到19世纪末，提取矿石中金的氯化法工艺过程得到了改进。然而象硫化矿必需焙烧、金颗粒表面生成难以被渗透的氯化银薄膜和过程不连续等缺点不但没有消除，反而由于所采矿石的“顽固性”增大而大大加深了。因此在整整半个世纪时期内曾经是先进方法的氯化法，在20世纪初却成了水冶方法处理金矿石进一步发展的障碍。因此，在处理新的原料时，要求这种方法完全变成现代化的工艺，或是用一种新的更经济的方法来代替它。这种比较经济，但最初在技术上并不完善的方法是氰化法。П.Р. 巴格拉齐昂（Баграцион, 1843年）关于金和银在碱金属或碱土金属氰化物溶液中溶解的研究，为这种方法奠定了基础。氰化法甚至成为一种极为通用和简单的处理金矿石的方法，而在20世纪的20年代内完全取代了氯化法，成为处理金矿石的通用方法。然而最近以来，经常在一些小型设备中用氯来处理特殊顽固的矿石和精矿，一些大型氯化工厂则处理含铂的矿石和冲积砾石。

2. 金溶解的电化学理论

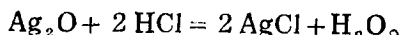
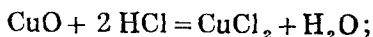
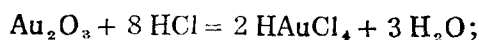
金、银和铜列入贵金属，是因为它们的标准电位次序在氢以上。金的电位是+1.5伏，银的电位是+0.8伏，铜的电位是+0.34伏。然而在碱金属氯化盐溶液中，金、银和铜的电位变小。例如在3% NaCl溶液中，铜的电位是0.02到0.05伏，在1当量盐酸溶液中它的电位等于+0.15伏（与氢电极比较）。

在KCN和 KAu(CN)_2 的当量溶液中，金的电位等于0.653伏，在浓度为0.1~0.01当量的氰化钾溶液中，纯金电位在+0.09~+0.23伏的范围内变动，银的电位在-0.015~+0.16

伏范围内变动（与奥斯特瓦尔德 [Оствальд] 标准电极比较）[10]。

因为金、银和铜的电极电位高于氢的电极电位，所以根据热力学定律可知，在这些金属溶解时析出氢是不可能的。这些金属只有在含氧的溶液中才能溶解。例如大家知道用酸分解金银合金得到的金，当有氧存在时很快就溶解在盐酸中。

氧在这个过程中可能是起着双重作用，第一氧可将金属氧化成氧化物，以后再溶解在酸中：



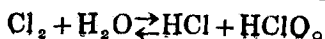
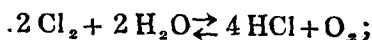
第二氧对于总会有少量在阴极上放电的氢，起着去极剂的作用。

然而就是在这种情况下，气态的氧也不可能成为去极剂；必须需要极活泼的氧化剂，才能加速氢的去极作用。溶液中所含的 CrO_3 ， MnO_3 ， KMnO_4 ， HNO_3 等特别能起这样的作用。例如大家知道的盐酸与硝酸的混合物（王水）就很容易溶解金。在低电流密度下，金在氯化物溶液中有一定量的溶解，如果电动势急剧增大，则金的溶解停滞下来。在硝酸和浓硫酸中金进入溶液是成为复离子。增加温度和压力可以使金在盐酸中有某种程度的溶解。

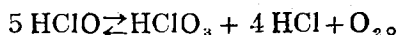
在稀硫酸中所进行的溶解过程比较复杂，因而通常在阳极表面都沉积有氧化金 Au_2O_3 。

纯净而干燥的氯在常温下，不仅不能使金溶解，而且也不能使其它金属溶解。氯仅仅在高温下它才能对金属开始作用，这是由于分子氯比原子氯和离子氯的活泼性小。

在高温下纯净干燥的氯可直接与金属作用，进行化合与取代的反应。潮湿的氯通常几乎都是在水溶液中起反应，生成盐酸及氧或次氯酸：



在这里生成的次氯酸容易分解出氧和盐酸：



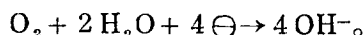
氯化金 AuCl_3 可与水生成酸 $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ ，这种酸的阴离子 $[\text{AuCl}_3]^{2-}$ 在阳极上放电时仅仅产生氧，而不产生氯。

当金氯氢酸 (Золотохлоритоводородная кислота) 的溶液电解时，金的溶解会变得缓慢，因为这种酸的阴离子 $[\text{AuCl}]$ ，很少分解 [11]。

研究认为，金属在酸中的溶解，特别是金在碱金属氯化物溶液中的溶解 [12]，是在金颗粒中产生了局部微电池作用的结果，其原因是金粒的成分不均匀或是金属所浸入的溶液各部分成分不均匀。这时微电池所产生的极微小的电位差，会使较贱的金属所在的部分溶解，而这种金属即变成离子状态 [13]。

微电池或金属溶解过程的连续工作决定于阴极去极过程的速度，这种去极作用是消除因阴极溶解过程在金属产生多余电子的因素。

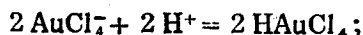
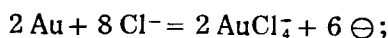
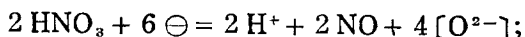
对金、银和铜来说，阴极去极过程是氧离子化的过程：

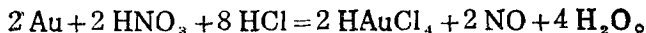
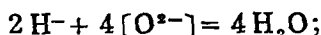


这个过程的速度决定于阴极的电位、氧在阴极上离子化超电压的大小，以及氧向阴极表面扩散的速度。

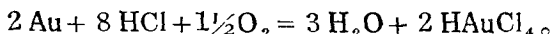
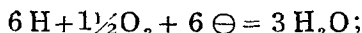
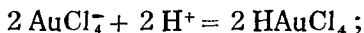
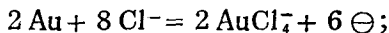
由此可见，金、银、铜及其合金的金属颗粒溶解速度决定于它们表面被局部原电池所复盖的程度，也决定于这些原电池起作用所产生的电动势，最后还决定于溶剂（氯）向阳极的扩散速度和去极剂（氧）向阴极扩散的速度；这项速度与溶解的金属数量和阳极上金属原子呈离子状态进入溶液时流向阴极的电子数相当。

根据电子理论，金在王水中的溶解可以下列各式表示：





当有氧存在时，金在盐酸中的溶解则按下列式子进行：



当有分子氧存在时，金在盐酸中溶解缓慢，金氧化成离子状态的反应缓慢。前面已经指出，碱金属氯盐溶液在电解时，其中不仅溶解有分散的氯，也含有氧。这种氧就是在一般氯化过程中溶解金、银等金属及其化合物所必需的物质。电解碱金属氯盐溶液制得的氯溶液反应能力要比金矿石氯化过程用的氯溶液高得多，其理由如下。

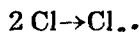
第一，当阳极室（Анодное пространство）中有矿石存在时，在连续电解氯盐的过程中，氯和氧会连续不断地补充在溶液内，这两种气体是消耗在有价组份的溶解和矿石中其它可溶部分的相互作用上。多相系统中所进行的液相电解过程，使溶液中的氯和氧得到不断的补充，这一点为溶剂的消耗和供应的平衡创造了连续的条件。

溶液中氯和氧的浓度一定，为多相系统中有价组份按一定速度浸出创造了先决条件。与此不同，在一般的氯化过程中，氯和氧在溶液中的浓度是逐渐降低的，所以有价组份的浸出速度也是逐渐降低。

第二，将所处理的矿石放入电解槽的阳极室内，并搅拌矿浆，这样做无论对参加溶解过程的物质在整个矿浆中的均匀分布，或这些物质向所要溶解的金属的表面扩散都创造了有利条件。这些因素同样也促进了矿石颗粒（或者说是金）与电解槽底成水平位置的阳极的紧密接触。在阳极由于氯离子的放电，首先按下式生成原子氯：



然后則是已放电的氯原子生成分子的反应:



無論氯原子在阳极表面結合成分子的作用怎样迅速, 由于金的顆粒与阳极始終保持接触, 因此不仅是分子氯, 就是原子氯也完全可能全顆粒表面起作用。

此外, 在食盐溶液电解的过程中还具有生成所謂活性氯的必要先决条件, 属于这些先决条件的有光的作用、热的作用和放电作用。尽管活性氯的活化時間极其短促 ($1/1600$ 秒), 但它具有极大的反应能力, 可以直接和臭氧化合成 Cl_2O , 与粉状硫和碲生成 S_2Cl_2 和 TeCl_2 。

根据已发表的见解推测: 在电解制氯过程中 (电氯化法), 金、銀和其它金屬矿物的溶解速度常数, 比用一般氯化法的浸出速度常数要大。

关于用电解食盐溶液制氯来溶解金屬的問題, 除了这些一般的情况外, 还必需注意进行电氯化法的介质条件 (这一条件决定了电解质的离子成分) 和浸出矿石的物理性质和物质成分。系統中固相和液相的数量比、有价組份的暴露程度、溫度及浸出方法都是金屬及其化合物在电氯化法中进行溶解反应的动力学因素。

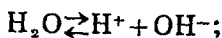
3. 碱金屬氯盐溶液的电解是电氯化法的基础

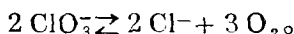
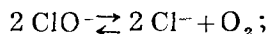
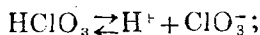
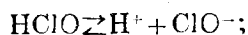
溶解金屬及其合金, 以及化合物的电氯化法, 包括有两个同时进行的过程:

1) 电解碱金屬氯化物溶液制取氯;

2) 含有氯的食盐水溶液与所要溶解物质的相互作用, 这种作用的结果使氯变成简单或复杂的氯化物进入溶液中。

在設有隔膜的电解槽中电解碱金屬氯化物溶液时, 由于电离结果会分解出以下的离子:

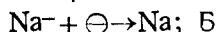
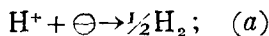




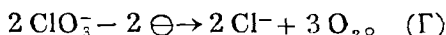
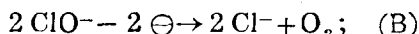
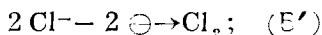
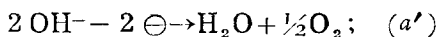
以及其它一些由于在 NaCl 溶液中所含杂质电离而生成的离子。

根据上面所列的这些离子成分，在氯化钠溶液电解时，可能有以下一些放电过程：

在阴极上：



阳极上：



这些离子中有哪一些离子在电极上放电和实际依照怎样的次序放电取决于电解的条件，电解条件决定了各个离子放电电位的数值和相对比值。

如果电解是用固体金属（例如铁）作阴极，那么甚至在碱性极大的电解液中，第一次放电的仍然是 H^+ 离子，而不是 Na^+ 离子。因 H^+ 离子放电电位仍然要比 Na^+ （或 K^+ ）离子的放电电位的正电性大，这一点用下面的计算不难证实。由中性溶液中氢析出的可逆电位等于 -0.415 伏，而钠离子析出的标准电位等于 -2.718 伏。

为了 Na^+ 离子能由中性溶液中析出，必需使它的析出电位接近于 H^+ 离子析出电位值，即必需使钠的这个数值等于或接近 -0.415 伏。

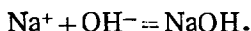
根据涅尔斯特 (Нернст) 方程式，某种离子的析出电位可

用改变电解液中 NaCl 浓度的方法来改变。对现在所讨论的情况来说，如果用 X 表示涅尔斯特，方程式中 Na^+ 离子的浓度，则 Na^+ 离子的浓度可以列成下面的式子：

$$-0.415 = -2.71 + 0.058 \lg x,$$

由此 $x = 3 \times 10^{-8}$ 。

所得到的 Na^+ 离子必要浓度值显然是不现实的。因此借增加溶液中 NaCl 浓度使 Na^+ 离子先于 H^+ 离子放电是不可能的。正如计算证明，甚至在碱性溶液和有一定超电压而产生较大负电位的情况下析出氢时， Na^+ 离子放电也是不可能的。因此，电解中性氯化钠溶液时，在阴极上仅仅有 H^+ 离子放电，并进一步由溶液中析出气体状态的氢，这点与氯化钠浓度无关，留在溶液中的 OH^- 离子则在阴极附近与 Na^+ 离子生成碱：



在阳极上同时可能进行的主要过程则是 OH^- 和 Cl^- 离子放电的过程。

电解液的中性氯化钠溶液时， OH^- 离子放电的可逆电位（即析出氧的可逆电位）在 18°C 时等于：

$$E_{\text{OH}^-} = +0.41 - 0.053 \lg(0.8 \times 10^{-7}) = +0.82 \text{ 伏},$$

同样温度下 (18°C)，氯化钠饱和溶液中的 Cl^- 离子放电的可逆电位等于：

$$E_{\text{Cl}^-} = 1.36 - 0.058 \lg 5.5 \times 0.6 = +1.33 \text{ 伏}.$$

比较所得 OH^- 离子和 Cl^- 离子放电电位的数值，可以看出在阳极上放电的不是氯而是氧。

然而，氧在所有材料上的超电压数值较氯大，因此使得 OH^- 离子的析出电位比氯离子的析出电位的正电性要大，这一点可由表 1 的数据证实。该表中列有 25°C 温度时，于不同电流密度下氧和氯在软石墨阳极上的超电压数值（根据 В.В.斯坦德 [Стендер]；В.С.约飞 [иоффе]；М.М.斯特洛岡諾夫 [Строганов] 和 Б.В.日沃金斯基 [Животинский] 的材料）。

将极化作用考虑在内，如果比较在不可逆电解中几个同时有