

СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД ИОНОВ КАДМИЯ И ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ СОЛЕЙ КАДМИЯ

О. Есин, Т. Беклемишева и А. Матанцев

Лаборатория электрохимии Уралфизхим, Свердловск

Настоящая работа имела целью проверить приложимость общего уравнения совместного разряда:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1 f_1 \left(\frac{f'_1}{f_1} - e^{+\alpha_1} \right) \left(\frac{1}{k_1''} e^{+\gamma_1'' \beta_1} e^{+\gamma_1'' \alpha_1} + f'' b_2 \right)}{C_2 f_2 \left(\frac{f''_2}{f_2} - e^{+\alpha_2} \right) \left(\frac{1}{k_1'} e^{+\gamma_1' \beta_1} e^{+\gamma_1' \alpha_1} + f' b_1 \right)}, \quad (1)$$

выведенного ¹ в предположении, что скорость разряда ионов определяется только скоростью электронного перескока и концентрационной поляризацией, к случаю катодного осаждения ионов кадмия и водорода из сернокислых растворов последних.

При постоянной плотности тока, температуре и концентрации ионов кадмия и при выходе по току кадмия, меняющемся в пределах от 100% до 50%, уравнение (1) приобретает вид:

$$A_{Cd} = \frac{k_1}{k_2 + C_{H^+}}. \quad (2)$$

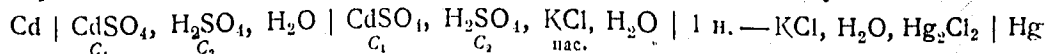
Имея в виду, что константы k_1 и k_2 отличаются друг от друга на величины, связанные со скоростью обратной реакции (перескок электрона с разрядившегося иона обратно на катод), которые обычно невелики, т. е. полагая $k_1 = k_2$ и принимая во внимание скорость коррозии осевшего на катоде кадмия ($Cd + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2$), имеем

$$A_{Cd} = \frac{k}{k + C_{H^+}} - k_3 C_{H^+}^2. \quad (3)$$

Так как литературная сводка ² не дала достаточного экспериментального материала для проверки уравнения (3), нами были проведены опыты, результаты которых собраны в нижеследующих таблицах.

Опыты проводились в стеклянном цилиндрическом сосуде, диаметром 11 см и высотой 20 см, наполненном 1,5 л электролита. Анодами служили две платиновых пластинки, размерами $3,2 \times 2,7$ см²; катод — медный. Электролит перемешивался мешалкой. Состав раствора устанавливался электроанализом на содержание Cd^{2+} и осаждением суммы SO_4^{2-} ($BaCl_2$) на содержание H^+ .

В цепь включался медный кулонометр. В опытах определялись выхода по току кадмия и одновременно измерялся господствующий на катоде потенциал. Для определения последнего с работающим катодом составлялась следующая цепь:



Для устранения диффузионного потенциала был применен метод Михалыса. Электролизер и цепь для измерения катодного потенциала помещались в

термостат. Электродвижущая сила цепи измерялась методом компенсации с капиллярным электрометром, как нуль-инструментом. Значения потенциалов даны в водородной шкале.

ТАБЛИЦА 1

 $C_{CdSO_4} = 1 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,01 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

Концентрация свободной H_2SO_4 в г-экв/л C_H	Выход по току кадмия $A_{Cd}^{\circ}/\%$ эксперим.	Выход по току кадмия, подсчитанный из уравнения (3) $A_{Cd}^{\circ}/\%$ выч. при $k = 39,2$ $k_3 = 0,000015$
0,101	100	99,7
1,78	96	95,7
2,93	92,1	92,9
3,33	92,2	92,2

ТАБЛИЦА 2

 $C_{CdSO_4} = 0,5 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,1 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

C_H	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ эксперим.	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ вычисл из уравнения (3) при $k = 99$ $k_3 = 0,000014$
0,121	98,0	99,9
1,258	97,0	98,7
3,894	96,3	96,2
4,359	95,9	95,8
4,769	95,8	95,4
5,371	94,4	94,8

ТАБЛИЦА 3

 $C_{CdSO_4} = 0,25 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,01 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

C_H	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ эксперим.	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ вычисл. при $k = 88,8$ $k_3 = 0,000010$	Катодный потенциал $E_{\text{вольт}}$
0,198	98,0	99,4	— 0,467
2,99	94,3	95,7	— 0,497
4,99	94,5	94,7	—
5,95	93,5	93,7	— 0,500
			Среднее — 0,488

ТАБЛИЦА 4

 $C_{CdSO_4} = 0,125 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,005 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

C_H	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ эксперим.	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ вычисл. при $k = 47,8$ $k_3 = 0,0008$	E_k
1,98	95,2	95,9	— 4,484
3,95	90,4	91,1	— 0,491
5,92	86,2	86,2	— 0,516
8,03	82,0	80,5	— 0,520
10,40	73,1	73,9	— 0,524
			Среднее — 0,507

Как видно из вышеприведенных таблиц, совпадение выходов по току, полученных из уравнения (3), с опытными удовлетворительное.

ТАБЛИЦА 5

 $C_{CdSO_4} = 0,125 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,0025 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

C_H	$A^{\circ}/\%$ эксперим.	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ вычисл. при $k = 54$ $k_3 = 0,0001$	E_k
4,33	90,5	92,2	Среднее — 0,544
6,17	88,9	89,4	
7,86	86,4	86,7	
10,17	83,1	83,1	

ТАБЛИЦА 6

 $C_{CdSO_4} = 0,125 \text{ г-экв/л}, D_k = 0,0075 \text{ А/см}^2, t^\circ = 25^\circ \text{C}$

C_H	$A^{\circ}/\%$ эксперим.	$A_{Cd}^{\circ}/\%$ вычисл. при $k = 50$ $k_3 = 0,0003$	E_k
0,521	99,0	99,0	— 0,574
1,022	96,0	98,0	— 0,560
2,038	93,0	96,0	— 0,521
4,072	89,0	92,0	— 0,534
6,119	88,0	88,0	— 0,540
10,0	82,0	80,0	— 0,573
11,28	78,0	78,0	— 0,566
			Среднее — 0,553

Далее была рассмотрена зависимость константы k от концентрации ионов кадмия в электролите и господствующего на катоде потенциала. Эта зависимость может быть получена следующим образом. Пренебрегая скоростью обратной реакции и концентрационной поляризацией, полагая в первом приближении коэффициенты активности ионов постоянными и применяя, как и ранее, уравнение Фольмера для замедленного разряда, ³ получим:

$$D_{\text{Cd}} = k_1 C_{\text{Cd}} \cdot e^{-\gamma_1 E 2F/RT},$$

и

$$D_{\text{H}} = k_2 \cdot C_{\text{H}} \cdot e^{-\gamma_2 E \cdot F/RT},$$

откуда

$$\frac{A_{\text{Cd}}}{1 - A_{\text{Cd}}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{H}}} \cdot e^{(\gamma_2 - 2\gamma_1) \frac{F}{RT} E}.$$

Сравнивая это выражение с уравнением (3), имеем, что

$$k = \frac{k_1}{k_2} C_{\text{Cd}} e^{(\gamma_2 - 2\gamma_1) \frac{F}{RT} E}$$

или, логарифмируя и обозначая $\frac{k_1}{k_2} = B$ и $\frac{0,4343(\gamma_2 - 2\gamma_1) F}{RT} = x$, находим

$$\lg \frac{k}{C_{\text{Cd}}} = \lg B + xE,$$

т. е. прямолинейную зависимость между $\lg \frac{k}{C_{\text{Cd}}}$ и E . В нижеследующей таблице (7) собраны средние значения E и величины $\lg \frac{k}{C_{\text{Cd}}}$, полученные в вышеприведенных опытах.

ТАБЛИЦА 7

E_k (среднее)	$\lg \frac{k}{C_{\text{Cd}}}$
-0,488	+2,85
-0,507	+2,88
-0,544	+2,94
-0,553	+2,90

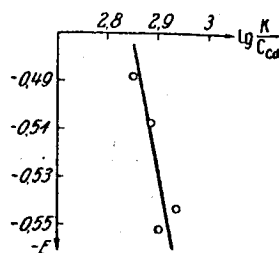


Рис. 1.

Как видно из этой таблицы, величины E_k и $\lg \frac{k}{C_{\text{Cd}}}$ колеблются не вполне закономерно, однако при нанесении на рис. 1 они располагаются, правда с известными колебаниями, но все же повидимому около некоторой прямой.

Угол наклона этой прямой дает $x = -0,94$, откуда, принимая в согласии с Фольмером $\gamma_2 = 0,5$ (для H^+), получим $\gamma_1 = 0,22$ (для Cd^{++}).

Выводы

1. Проведен ряд опытов по изучению зависимости выхода по току кадмия от концентрации серной кислоты (последняя изменялась в пределах от 0,1 н. до 10 н.) при $t^\circ = 25^\circ \text{C}$, при различных концентрациях сульфата кадмия (1 н., 0,5 н., 0,25 н.,

0,125 н.) и при различных катодных плотностях тока ($0,01 \text{ A/cm}^2$, $0,005 \text{ A/cm}^2$, $0,0025 \text{ A/cm}^2$ и $0,0075 \text{ A/cm}^2$).

2. Проверена приложимость к полученным экспериментальным данным уравнения совместного разряда, выведенного на основе теории Фольмера. Проверка показала удовлетворительную сходимость уравнения с опытом.

Поступило в Редакцию
13 февраля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Essin, Z. phys. Ch. 171, 341 (1935); O. Essin und A. Balabaj, J. Chim.-Phys. 31, 559 (1934).—2. E. Milliau, Bl. Soc. Chim. 32, 143 (1923); 34, 143 (1925).—J. Cournot et J. Bary, C. r. 185, 773 (1927); L. Westbrook, Trans. Am. El. Soc. 55, 14 (1929); A. Siemens, Z. Elektroch. 36, 101 (1930); B. Planner, Z. Elektroch. 37, 41 (1931); S. Wernic, Trans. El. Soc. 62, 12 (1932); E. Müller, Z. Electroch. 39, 341 (1933); A. Glazunov und C. Kouřil, Ch. Listy Vědu Prumysl 27, 489 (1933); R. Piersol, G. Chimici 28, 79 (1934), Z. B. 19, 3040 (1934, II).—3. См. O. Essin, loc. cit.