

СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД ИОНОВ КАДМИЯ И ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ
КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЛЕЙ

О. Есин и Т. Беклемышева

Уральский Физико-технический институт

1. Введение

Распределение тока при совместном разряде определяется, как известно, следующим соотношением:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{D_1}{D_2},$$

где A_1 и A_2 — выходы по току соответствующих веществ, а D_1 и D_2 — части общей плотности тока, расходуемые на разряд ионов. Для того чтобы получить уравнение для совместного разряда ионов кадмия и водорода, необходимо следовательно знать вид зависимости $D_{\text{Cd}^{++}}$ и D_{H^+} от величины катодного потенциала, т. е. характер электродной поляризации соответствующего иона.

В настоящее время можно считать установленным, что сверхнапряжение водорода обусловлено замедленным разрядом и подчиняется зависимости, которая в простейшем случае имеет следующий вид:¹

$$D_{\text{H}} = K C_{\text{H}} + e^{\eta F/RT}.$$

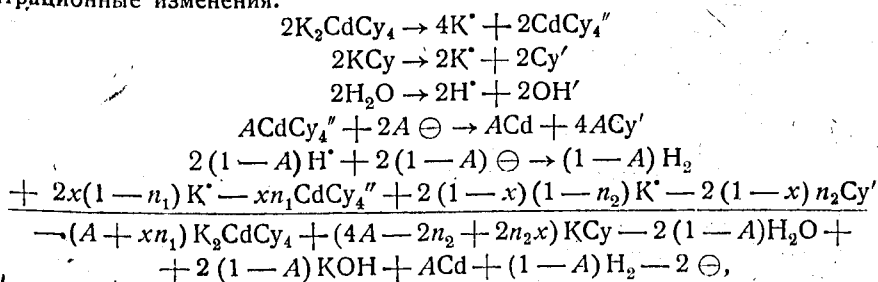
Что же касается природы поляризации при осаждении кадмия, из растворов комплексных солей, то она еще не вполне выяснена. Согласно М. Фольмеру² здесь также можно ожидать замедленный разряд, так как вследствие прочной связи металлического иона в комплексном анионе необходимая для его разряда энергия активации должна быть значительной. Напротив, С. Глесстон³ в ряде экспериментальных исследований приходит к заключению, что имеющая здесь место поляризация носит исключительно концентрационный характер.

Проведенный нами ранее анализ экспериментальных данных Глесстона показал, что осаждение кадмия из растворов комплексных цианидов сопровождается по видимому только концентрационной поляризацией, обусловленной как уменьшением концентрации соли, так и аккумуляцией ионов циана у катода.⁴ Однако для растворов, содержащих избыток цианистого калия, эти расчеты указывают на существование дополнительной поляризации.

В настоящем сообщении поэтому экспериментально заснята кривая потенциал — плотность тока для раствора, содержащего избыток цианистого калия и кроме того несколько уточнен ранее предложенный вывод зависимости для концентрационной поляризации.

Полагая, как и ранее, что в растворах с избытком цианистого калия присутствует только комплексный ион CdCy_4^{--} , и, принимая во внимание также перенос

тока ионами Cu' , получим, что при электролизе у катода имеют место следующие концентрационные изменения:



где n_1 — число переноса CdCy_4'' , n_2 — число переноса Cy' , x — часть тока, переносимая всей комплексной солью и A — выход по току кадмия. Отсюда концентрации ионов CdCy_4'' и Cy' у катода будут:

$$\begin{aligned} [\text{CdCy}_4'']_k &= [\text{CdCy}_4'']_0 - \frac{\delta(A+xn_1)D}{2\Delta F} \\ [\text{Cy}']_k &= [\text{Cy}']_0 + \frac{\delta(4A-2n_2+2n_2x)D}{2\Delta F}, \end{aligned}$$

где δ — толщина диффузионного слоя, а Δ — коэффициент диффузии, принятый упрощенно одинаковым для обеих солей.

Выражение для концентрационной поляризации примет таким образом следующий вид:

$$\begin{aligned} E_k &= E_k' + E_k'' = \frac{RT}{2F} \ln \left[1 - \frac{\delta(A+xn_1)D}{2\Delta F[\text{CdCy}_4'']_0} \right] - \\ &\quad - \frac{4RT}{2F} \ln \left[1 + \frac{(4A-2n_2+2n_2x)\delta}{2\Delta F[\text{Cy}']_0} D \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

При этом величина общей плотности тока, при которой достигаются предельные условия для разряда комплексных кадмиевых ионов, равна:

$$D_{\text{пр}} = \frac{2\Delta F[\text{CdCy}_4'']_0}{\delta(A+xn_1)}. \quad (2)$$

Полагая далее, что осаждение кадмия сопровождается только концентрационной поляризацией, т. е.

$$E = E_p + E_k' + E_k'',$$

получим, имея в виду уравнения (1) и (2), для температуры 25°C следующее выражение для катодного потенциала:

$$E = E_p + 0,0298 \lg \left(1 - \frac{D}{D_{\text{пр}}} \right) - 0,1192 \lg \left[1 + \frac{(4A-2n_2+2n_2x)D[\text{CdCy}_4'']_0}{(A+xn_1)D_{\text{пр}}[\text{Cy}']_0} \right]. \quad (3)$$

2. Условия проведения опытов

Для проверки уравнения (3), т. е. для определения характера катодной поляризации при осаждении кадмия из растворов комплексных цианидов, была заснята кривая потенциал — плотность тока для раствора 0,1 м. K_2CdCy_4 + 0,05 м. KCcy с одновременным измерением выходов по току кадмия.

Комплексная соль кадмия готовилась по методу Диккенсона⁵ и многократно перекристаллизовывалась. Состав растворов устанавливался по двум параллельным электроанализам, причем расхождения обычно не превышали 0,5%.

Опыты проводились в стеклянном сосуде (рис. 1) с рабочей емкостью 1 л, что позволяло пренебрегать изменением состава электролита в процессе электролиза.

Несмотря на это электролит при переходе к другой плотности тока брался всегда свежий. В электролизере были почти полностью исключены корковые и резиновые соединения и обеспечена водородная атмосфера и перемешивание (стеклянная мешалка винтообразной формы на ртутном затворе).

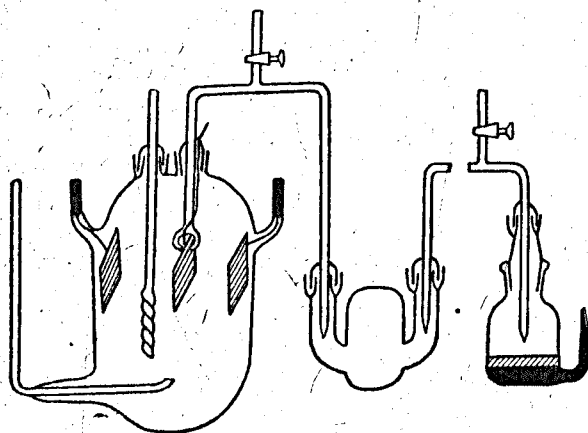
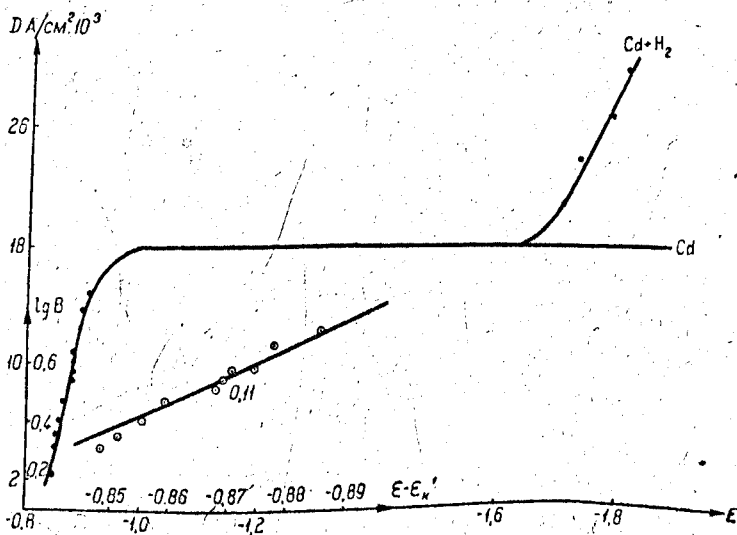


Рис. 1.

Водород перед введением в электролизер тщательно очищался. Постоянство оборотов мешалки поддерживалось регулировкой напряжения на моторе. В противоположных сторонах аппарата впаяны два платиновых анода. Разъемный платиновый катод с рабочей поверхностью в $16,74 \text{ см}^2$ вводился сверху через стеклянную пришлифованную пробку, где проходили мешалка и вилкообразный гебер, прижимающийся к катоду с обеих сторон и осуществлявший жидкостный контакт с электродом сравнения (нормальный каломельный полуэлемент). Измерения катод-

Рис. 2. 0,1 м. K_2CdCy_4 + 0,05 м. KCu ; $t = 25^\circ \text{C}$; перемешивание.

ного потенциала производились прямым компенсационным методом (барабанный мостик) с зеркальным гальванометром (чувствительностью 10^{-9} А при расстоянии 1 м от шкалы линейки), как нуль-инструментом. Диффузионные потенциалы эли-

минировались по методу Михаэлиса.⁶ Постоянная температура (25° С) электролизера и электрода сравнения поддерживалась водяным термостатом с автоматической регулировкой.

По полученным данным построена кривая $E-D$ (рис. 2).

3. Анализ кривой потенциал — плотность тока

Принимая общую плотность тока, отвечающую предельным условиям для осаждения кадмия ($D'_{\text{пр}}$), согласно рис. 2 равной $0,0209 \text{ A/cm}^2$ и беря отвечающий ей выход по току $A' = 0,86$, находим из уравнения (2) соответствующие предельные плотности тока для других A :

$$\frac{D'_{\text{пр}}}{D_{\text{пр}}} = \frac{A' + x n_1}{A + x n_1}.$$

Далее в первом приближении можно положить, что

$$x = \frac{2 [\text{Cd Cy}_4']_0}{2 [\text{Cd Cy}_4']_0 + [\text{Cy}]_0} = \frac{0,2}{0,2 + 0,05} = 0,8,$$

$$a \ n_2 = n_1 = 0,5.$$

Пользуясь этими величинами, находим $E - E'_k$ и $\lg \left[1 + \frac{(8A - 0,4)}{(A + 0,4)D_{\text{пр}}} \right]$ (в дальнейшем обозначен просто $\lg B$).

Полученные таким образом значения сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Состав электролита: $0,1 \text{ M. K}_2 \text{ Cd Cy}_4 + 0,05 \text{ M. KCy}$, $t^\circ = 25^\circ \text{ C}$; перемешивание

A	$D \text{ mA/cm}^2$	E	$D_{\text{пр}} \text{ mA/cm}^2$	E'_k	$E - E'_k$	$\lg B$	E_p
0,88	4,2	— 0,851	20,6	0,003	— 0,848	0,312	0,811
0,91	5,0	— 0,853	20,1	0,004	— 0,851	0,364	— 0,808
0,91	6,0	— 0,860	20,1	0,005	— 0,855	0,410	— 0,806
0,95	7,2	— 0,864	19,5	0,005	— 0,859	0,471	— 0,803
0,91	9,0	— 0,875	20,1	0,008	— 0,867	0,524	— 0,805
0,92	9,6	— 0,877	20,0	0,008	— 0,869	0,547	— 0,804
0,96	10,2	— 0,880	19,4	0,01	— 0,870	0,581	— 0,801
0,94	10,7	— 0,884	19,7	0,01	— 0,874	0,591	— 0,804
0,95	12,5	— 0,890	19,5	0,013	— 0,877	0,646	— 0,800
0,95	14,9	— 0,904	19,5	0,019	— 0,885	0,706	— 0,801
							ср. — 0,804

Как видно из рис. 2, между $E - E'_k$ и $\lg B$ существует прямолинейная зависимость, с угловым коэффициентом $= 0,11$ близким к требуемому уравнением (3).

С другой стороны подсчеты значений равновесного потенциала кадмия по уравнению (3) дают для нашего электролита значение $-0,804$, что находится в согласии с измерениями Глестона, который нашел для раствора $0,1 \text{ M. [K}_2 \text{ Cd Cy}_4 + 2 \text{ KCy}]$: $-0,84$, а для $0,1 \text{ M. [K}_2 \text{ Cd Cy}_4]$: $-0,67$.

Таким образом при осаждении кадмия из растворов комплексных цианидов имеет место повидимому лишь концентрационная поляризация.

4. Совместный разряд

Переходя к вопросу о совместном разряде ионов водорода и кадмия, необходимо отметить следующее. Выход по току кадмия до предельной плотности тока обычно высок, вследствие чего изучение совместного разряда целесообразнее проводить при плотностях тока, лежащих выше предельной (в целях уменьшения ошибок в подсчетах выхода по току водорода).

В этом случае часть плотности тока, расходуемая на разряд ионов кадмия, будет для заданного раствора постоянной (рис. 1), а при различных составах электролита пропорциональной концентрации ионов $\text{Cd Cu}_4^{''}$, т. е.

$$D_{\text{Cd}} = k_1 [\text{Cd Cu}_4^{''}]_0.$$

Принимая во внимание, что разряд ионов водорода следует теории Фольмера, получим

$$\frac{A}{1-A} = \frac{D_{\text{Cd}}}{D_{\text{H}}} = \frac{k_1 [\text{Cd Cu}_4^{''}]_0}{k [\text{H}^+]_0 e^{-\gamma F/RT}},$$

или, так как $[\text{H}^+]$ приблизительно постоянна, то

$$\lg \frac{A}{(1-A) [\text{Cd Cu}_4^{''}]_0} = a + \frac{\gamma F}{0,4343 \cdot RT} E. \quad (4)$$

Для проверки уравнения (4) был проведен ряд серий опытов по изучению зависимости выхода по току кадмия от концентрации комплексной соли при различных составах электролита и плотностях тока, превышающих предельную. Одновременно с этим измерялись значения катодных потенциалов. Аппаратура и условия работы в этом случае оставались теми же, что и ранее, за исключением нуль-инструмента, в качестве которого здесь служил стрелочный гальванометр (10^{-6} А).

В нижеследующих табл. 2—6 дана сводка полученных результатов.

ТАБЛИЦА 2

$[\text{K}_2\text{Cd Cu}_4 + \text{KCu}]; t^\circ = 25^\circ \text{C}; D_k = 0,108 \text{ А/см}^2; \text{ перемешивание}$

$[\text{K}_2\text{Cd Cu}_4] \frac{\text{моль}}{\text{литр}}$	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	E	$A_{\text{экспер.}}$	$A_{\text{из ур-ния (4)}, \chi=2,857, \gamma=0,17}$
0,180	0,720	—1,301	48,6	48,8
0,150	0,583	—1,344	36,5	37,4
0,097	0,515	—1,371	24,1	24,4
0,049	0,441	—1,409	11,9	11,3
0,024	0,366	—1,427	5,3	5,3

ТАБЛИЦА 3

$[\text{K}_2\text{Cd Cu}_4 + \text{KCu}]; t^\circ = 25^\circ \text{C}; D_k = 0,072 \text{ А/см}^2; \text{ перемешивание}$

c	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	E	$A_{\text{экспер.}}$	$A_{\text{из ур-ния (4)}, \chi=0,425, \gamma=0,03}$
0,123	0,906	—1,034	49,7	49,6
0,119	0,864	—1,130	46,6	46,6
0,100	0,800	—1,245	38,7	39,6
0,040	0,687	—1,590	16,3	15,7
0,036	0,622	—1,706	13,0	12,9
0,025	0,563	—1,816	8,2	8,6

(Во всех опытах соотношение между $\text{K}_2\text{Cd Cu}_4$ и KCu дано лишь приблизительно).

При нанесении на оси координат величин E и $\lg \frac{A}{(1-A)c}$ получаем, как это и требует уравнение (4), прямолинейную зависимость с соответствующим угловым коэффициентом (χ или γ). Одна из таких диаграмм дана на рис. 3.

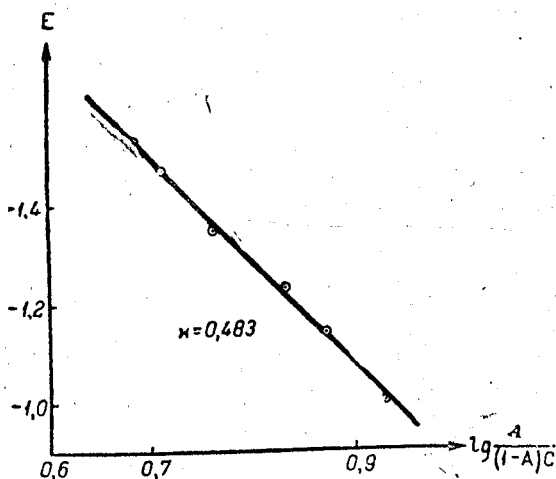


Рис. 3. $K_2CdCu_4 + KCu$; $t = 25^\circ C$; $D_k = 0,05 A/cm^2$; перемешивание.

ТАБЛИЦА 4

$[K_2CdCu_4 + KCu]$; $t^\circ = 25^\circ C$; $D_k = 0,05 A/cm^2$; перемешивание

c	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	E	$A_{\text{экспер.}}$	$A_{\text{из ур-ния (4)}}$ $\alpha = 0,484$ $\gamma = 0,03$
0,096	0,930	-1,004	44,9	45,1
0,073	0,871	-1,136	35,1	35,0
0,052	0,832	-1,225	26,1	25,8
0,036	0,759	-1,349	17,0	17,2
0,024	0,709	-1,474	10,9	10,8
0,012	0,676	-1,528	5,5	5,5

ТАБЛИЦА 5

$[K_2CdCu_4 + KCu]$; $t^\circ = 25^\circ C$; $D_k = 0,036 A/cm^2$; перемешивание

c	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	E	$A_{\text{экспер.}}$	$A_{\text{из ур-ния (4)}}$ $\alpha = 2,41$ $\gamma = 0,14$
0,092	1,543	-1,178	76,2	76,2
0,059	1,116	-1,358	43,5	44,1
0,034	0,954	-1,423	23,5	23,1
0,023	0,775	-1,493	12,1	12,3
0,013	0,678	-1,543	6,0	5,8

Насколько близка такая зависимость к прямолинейной, видно из обратного пересчета выходов по току по уравнению (4) с эмпирически найденными угловыми коэффициентами (см. вышеприведенные таблицы).

Однако обращает на себя внимание, что величины угловых коэффициентов значительно ниже требуемых, если принять $\gamma = 0,5$, как это следует из теории

ТАБЛИЦА 6

$[K_2CdCy_4 + 0,5 KCy]$; $t = 25^\circ C$; $D_k = 0,105$ А/см²; перемешивание

c	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	E	$A_{\text{экспер.}}$	$A_{\text{из ур-ния (4)}}$ $\gamma = 0,04$
0,299	0,954	-0,996	72,9	72,3
0,245	0,940	-1,066	68,1	66,5
0,218	0,842	-1,120	60,2	61,2
0,153	0,790	-1,210	48,6	49,0
0,149	0,700	-1,333	42,8	43,3
0,073	0,441	-1,694	16,7	17,2
0,048	0,433	-1,735	11,6	11,4

Фольмера. Такое пониженное значение γ констатируется нами также и в вышецитированных пересчетах опытных данных Глестона.

Выводы

1. Для раствора комплексной соли кадмия, содержащего избыток цианистого калия $[0,1 \text{ м. } K_2CdCy_4 + 0,05 \text{ м. } KCy]$ заснята кривая потенциал — плотность тока при $25^\circ C$ и перемешивании электролита.

На основе полученных данных показано, что при осаждении кадмия из этого раствора имеет место только концентрационная поляризация, обязанная как уменьшению концентрации комплексной соли, так и накоплению ионов циана у катода.

2. Проведены опыты по изучению зависимости выхода по току кадмия от концентрации комплексной соли при различных составах электролита, плотностях тока (выше предельных) и при $25^\circ C$.

Установлено, что вид уравнения совместного разряда, выведенного в предположении, что осаждение кадмия сопровождается только концентрационной поляризацией, а разряд ионов водорода подчиняется уравнению Фольмера, удовлетворительно согласуется с полученными экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz und Volmer, Z. phys. Ch. (A) 150, 209 (1930); R. Gurney, Proc. Roy. Soc. 134, 137 (1931); A. Frumkin, Z. phys. Ch. (A) 164, 121 (1933); O. Essin, Z. phys. Ch. (A) 166, 270 (1933); J. Horiuti und Polanyi, Acta phys. chim. 11, 505 (1935).
- 2. M. Volmer, Sow.-Phys. 4, 358 (1933).—3. S. Glasstone, J. Ch. Soc. 1928, 691; 1930, 1237.—4. O. Essin u. A. Matanzew, Z. phys. Ch. (A), 174, 384 (1935).—5. R. Dickenson, J. Am. Ch. Soc. 44, 774 (1922) 6. Michaelis und Fujita, Bioch. Z. 142, 398 (1923).

Поступило в Редакцию
14 февраля 1936 г.