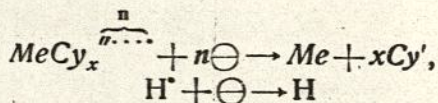


СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД ИОНОВ МЕТАЛЛА И ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЛЕЙ

О. Есин, А. Балабай и А. Матанцев

В предыдущей работе ¹, исходя из теории сверхнапряжения, развитой Фольмером ², акад. Фрумкиным ³ и Герней ⁴ дан вывод общего уравнения распределения тока между различными сортами ионов, одновременно разряжающимися на электроде, в предположении, что скорость разряда во всех случаях определяется только скоростью электронного перескока и концентрационной поляризацией. Настоящее сообщение имеет целью проверить справедливость теории совместного разряда для случая разряда ионов металла и водорода из растворов комплексных солей. Рассмотрение растворов комплексных солей имеет особый интерес, так как „химическая“ поляризация при катодном осаждении металла из комплексных солей, так же как и сверхнапряжение водорода может быть, повидимому, объяснена замедленностью электронного перескока ⁵.

Таким образом, если в первом приближении пренебречь скоростью обратной реакции (т. е. скоростью перескока электрона с разрядившегося иона обратно на катод), величиной ζ -потенциала, концентрационной поляризацией и положить коэффициенты активности постоянными, то для совместно разряжающихся ионов:



можно написать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} D_{\text{Me}} &= K_{\text{Me}} C_{\text{MeCu}_x} e^{-\eta' \frac{nFE}{KT}}, \\ D_{\text{H}} &= K_{\text{H}} C_{\text{H}^+} e^{-\eta'' \frac{FE}{KT}}. \end{aligned}$$

или, деля первое на второе и имея в виду, что $A_{\text{Me}} + A_{\text{H}} = 1$, получим:

$$\frac{D_{\text{Me}}}{D_{\text{H}}} = \frac{A_{\text{Me}}}{1 - A_{\text{Me}}} = \frac{K_{\text{Me}} C_{\text{MeCu}_x}}{K_{\text{H}} C_{\text{H}^+}} e^{(\eta'' - \eta') \frac{EF}{KT}},$$

* В будущем больше не придется приписывать характер кривой потенциал — плотность тока у металлов железной группы влиянию водорода. Отличие от слабополяризующихся металлов нужно будет искать в неодинаковых величинах энергии активации, требуемой для разряда ионов. Различие во внешних формах осадков объясняется тем же. У других металлов (не входящих в железную группу) образование кристаллов также отступает на задний план, если величина энергии активации увеличивается при более сильной связи в комплексах ⁵. По мнению Глэстона ⁶, однако, при разряде металлов из комплексных ионов имеет место лишь концентрационная поляризация.

Полагая далее концентрацию ионов водорода постоянной и обозначая $\frac{K_{\text{ме}}}{K_{\text{H}}C_{\text{H}}}$ через B , а $0,4343 (\gamma_1'' - n\gamma_1') \frac{F}{KT}$ через x , находим зависимость выхода по току металла от концентраций комплексной соли в растворе и катодного потенциала:

$$\lg \frac{A_{\text{ме}}}{(1 - A_{\text{ме}}) C_{\text{MeCu}_x}} = \lg B + x. \quad (1)$$

Для экспериментальной проверки уравнения (1) был проведен ряд опытов по электролизу водных растворов K_2ZnCu_4 , при этом электролит всегда содержал KCu и $ZnCu_2$ в отношениях, предусмотренных химической формулой K_2ZnCu_4 , и не включая никаких других соединений, за исключением растворителя. Температура и плотность тока для каждой серии опытов поддерживались постоянными. Исходная комплексная соль цинка приготавливалась по Диккенсону⁷ и многократно перекристаллизовывалась.

Из полученной таким образом соли приготавливались растворы, содержащие 0,4; 0,35; 0,30; 0,25; 0,20; 0,15; 0,1 и 0,05 моль/л. Измерения обратимых потенциалов водорода и цинка в этих растворах дали следующие результаты:

Конц. K_2ZnCu_4 моль/л.	0,4	0,35	0,30	0,25	0,20	0,05
ϵ_{H} в вольтах	-0,572	-0,576	—	-0,571	—	-0,575
ϵ_{Zn} в вольтах	-1,009	-1,012	-1,013	—	-1,016	-1,023

Опыты проводились в круглом (батарейном) стакане емкостью в 1,5 л, который наполнялся электролитом на $\frac{2}{3}$. Катодом служила алюминиевая пластинка, помещенная между двумя платиновыми анодами. Число оборотов мешалки поддерживалось постоянным путем регулирования напряжения на моторе. Система погружалась в термостат. Для определения выхода по току в цепи помещался медный кулонометр. Измерения господствующего на катоде потенциала производились прямым компенсационным методом, для чего составлялась следующая цепь:

Hg	$Hg_2Cl_2, 1N KCl$	$1N KCl$	Насыщ. KCl	Испытуемый раствор	Электролизер с испытуемым раствором	Zn
----	--------------------	----------	---------------	-----------------------	--	----

Электрод сравнения (каломельный) помещался, так же как и все промежуточные растворы, в термостат. Ниже (табл. 1, 2, 3, 4, 5) приводятся результаты проверки приложимости уравнения (1) к полученным нами экспериментальным данным.

Как показывают табл. 1, 2, 3, 4, 5, уравнение (1) дает удовлетворительную сходимость с экспериментом при различных величинах констант $\lg B$ и x . Следует при этом отметить, что согласно теории

ТАБЛИЦА 1
Серия опытов при $D_k = 0,005 \text{ A/cm}^2$; $t = 25^\circ \text{C}$

Концентрация K_2ZnCu_4 в моль/л C	Катодный потенциал в вольтах ϵ	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	Эксперименталь- ный выход по току на цинк $A_{\text{эксп}}$	Выход по току на цинк из уравне- ния (1) $A_{\text{теор.}}$ при $\lg B = 6,992$ и $z = 5,098$
0,40	-1,2827	0,45332	0,532	0,532
0,35	-1,2956	0,38202	0,458	0,461
0,30	-1,3020	0,36493	0,410	0,405
0,25	-1,3040	0,33325	0,350	0,356
0,20	-1,3198	0,27416	0,273	0,269
0,10	-1,3230	0,24674	0,15	0,153
0,05	-1,3274	0,22272	0,077	0,077

ТАБЛИЦА 2
Серия опытов при $D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$; $t = 25^\circ \text{C}$

C	ϵ	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (1) при $\lg B = 2,609$ и $z = 1,315$
0,35	-1,2453	0,98137	0,775	0,766
0,30	-1,2569	0,95761	0,731	0,731
0,25	-1,3190	0,86688	0,648	0,623
0,05	-1,4280	0,72591	0,210	0,212
0,025	-1,4660	0,69545	0,110	0,107

ТАБЛИЦА 3
Серия опытов при $D_k = 0,03 \text{ A/cm}^2$; $t = 25^\circ \text{C}$

C	ϵ	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (1) при $\lg B = 5,102$ и $z = 3,090$
0,35	-1,6377	0,04139	0,278	0,278
0,30	-1,6872	-0,134860	0,180	0,185
0,25	-1,7568	-0,32975	0,105	0,105
0,15	-1,8310	-0,55596	0,040	0,041

ТАБЛИЦА 4
Серия опытов при $D_k = 0,03 \text{ A/cm}^2$; $t = 35^\circ \text{C}$

C	ϵ	$\lg \frac{A}{(1-A)c}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (1) при $\lg B = 4,560$ и $z = 2,965$
0,40	-1,300	0,68335	0,659	0,669
0,35	-1,388	0,45637	0,500	0,494
0,30	-1,470	0,19451	0,320	0,314
0,25	-1,5164	0,10721	0,243	0,235
0,20	-1,5280	0,00000	0,167	0,180

ТАБЛИЦА 5
Серия опытов при $D_k = 0,04 \text{ А/см}^2$; $t = 25^\circ \text{С}$

C	ϵ	$\lg \frac{A}{(1-A)\epsilon}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (1) при $\lg B = -2,974$ и $x = -1,765$
0,40	-1,5092	-0,30539	0,165	0,160
0,30	-1,5350	-0,27327	0,138	0,140
0,25	-1,5460	-0,26440	0,120	0,124
0,20	-1,5954	-0,17393	0,118	0,122
0,15	-1,6219	-0,11132	0,104	0,103

Фольмера и приведенному выше выводу уравнения (1) величины $\lg B$ и x должны быть постоянными для всех вышеприведенных опытов (за исключением опыта с 35°), что, однако, не наблюдается. То же относится к коэффициентам, которые получены нами соответствующим пересчетом x (принимая для γ_1^H согласно Фольмеру значение 0,5). Величины этих коэффициентов сведены в нижеследующую таблицу:

№ табл.	1	2	3	5	6	4
D_k	0,005	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03
γ_1^{Zn}	0,097	0,2110	0,158	0,303	0,289	0,160

Ниже приводятся результаты аналогичных подсчетов по отношению к экспериментальным данным, полученным Глэстоном⁶ и Шпитцером⁸. Последние изучали влияние плотности тока при заданной концентрации комплексной соли. В этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$\lg \frac{A_{\text{Zn}}}{1-A_{\text{Zn}}} = \lg B' + x\epsilon, \quad (2)$$

так как концентрация комплексной соли в каждой серии опытов была неизменна.

1. Данные Глэстона (табл. 6, 7, 8, 9, 10).

1) Цинк. Аналогичные расчеты были проведены также и с двумя другими сериями опытов для того же состава раствора, но 1) для $t = 15^\circ$, при перемешивании и 2) для $t = 70^\circ$ без перемешивания. Согласно $A_{\text{эксп}}$ с $A_{\text{теор}}$ оказалось удовлетворительным при значениях констант $\lg B'$ и x : в первом случае 1,27 и 1,225 и во втором случае 2,17 и 1,89 соответственно.

2) Кадмий. Опыты проводились с двумя растворами. Раствор 1 содержал Cd и Cu в отношении 1:4 и раствор 1 в отношении 1:6.

ТАБЛИЦА 6

$\frac{1}{5} N Na_2ZnCu_4$; $t = 15^\circ C$; без перемешивания
в оригинале раствор I

$D_k \cdot 10^4$ в A/cm^2	ϵ	$\lg \frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (2) при $\lg B' = 2,630$ и $x = 2,240$
8	-1,16	0,03463	0,52	0,52
12	-1,27	-0,30715	0,33	0,38
20	-1,34	-0,36795	0,30	0,30
40	-1,39	-0,45469	0,26	0,25

ТАБЛИЦА 7

Кадмий. Раствор II. 0,01 моль; $t = 15^\circ C$

$D_k \cdot 10^4$ в A/cm^2	ϵ	$\lg \frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (3) при $\lg B' = 5,815$ и $x = 4,280$
6	-1,27	0,43217	0,73	0,71
10	-1,35	0,03480	0,48	0,52
20	-1,45	-0,36754	0,30	0,29

Кроме этого, были проведены расчеты с раствором I (0,01 моль) для серий опытов:

1) $t = 15^\circ$ без перемешивания, 2) $t = 15^\circ$ при перемешивании и 3) $t = 70^\circ C$ без перемешивания.

Причем $A_{\text{теор}}$ было получено в удовлетворительном согласии с $A_{\text{эксп}}$ при значениях констант $\lg B'$ и x для 1-й серии 3,19 и 2,647; для 2-й серии 4,9 и 3,625 и для 3-й серии 6,786 и 5,17 соответственно.

3) Медь. Помимо определения констант $\lg B'$ и x для этих двух серий были определены также константы и для следующих растворов:

- 1) 0,1 $N[CuCu, KCu]$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 1,135$ и $x = 1,128$;
- 2) 0,1 $N[CuCu, 2KCu]$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 1,1386$ и $x = 1,463$;
- 3) 0,1 $N[CuCu, 5KCu]$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 4,985$ и $x = 4,625$;
- 4) 0,1 $N[CuCu, KCu]$; $t = 70^\circ C$; $\lg B' = 2,175$ и $x = 1,788$;
- 5) 0,1 $N[CuCu, 2KCu]$; $t = 70^\circ C$; $\lg B' = 1,790$ и $x = 1,535$.

Во всех этих случаях было получено удовлетворительное согласие $A_{\text{эксп}}$ с $A_{\text{теор}}$, вычисленных при соответствующих значениях констант $\lg B'$ и x .

4) Серебро. Аналогичный подсчет констант $\lg B'$ и x дан для растворов: 1) 0,1 $N[NaAgCu_2]$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 0,946$ и $x = 0,744$;

2) 0,1 $N[NaAgCu_2]$ с добавкой 0,3 $N NaCu$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 0,983$

и $x = 0,756$ и 3) $0,1 N [NaAgCy_2]$ с добавкой $0,6N NaCy$; $t = 15^\circ C$; $\lg B' = 1,079$ и $x = 0,818$. Совпадение $A_{\text{эксп}}$ с $A_{\text{теор}}$ было удовлетворительное.

ТАБЛИЦА 8
0,1 N [CuCy, 3KCy]; $t = 15^\circ C$

$D_k \cdot 10^4$ в A/cm^2	ϵ	$\frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (2) при $\lg B' = 2,448$ и $x = 2,394$
4	-0,93	0,21219	0,62	0,61
6	-1,05	-0,31292	0,36	0,44
15	-1,25	-0,57512	0,21	0,21
25	-1,34	-0,82536	0,13	0,14
50	-1,39	-0,90798	0,11	0,11
100	-1,43	-1,00436	0,09	0,09

ТАБЛИЦА 9
0,1 N [CuCy, 2KCy]; $t = 15^\circ C$, при перемешивании

$D_k \cdot 10^4$ в A/cm^2	ϵ	$\lg \frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (2) при $\lg B' = 1,804$ и $x = 1,685$
6	-0,57	0,82543	0,87	0,87
15	-0,94	0,24944	0,64	0,63
25	-1,13	-0,10458	0,44	0,45
50	-1,23	-0,30759	0,33	0,35
100	-1,32	-0,41005	0,28	0,28

ТАБЛИЦА 10
 $1/50 N [NaAgCy_2]$ с добавкой $9/50 N NaCy$; $t = 15^\circ C$;
без перемешивания

$D_k \cdot 10^4$ в A/cm^2	ϵ	$\lg \frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (2) при $\lg B' = 1,455$ и $x = 1,385$
6	-0,50	0,75320	0,85	0,85
25	-1,09	-0,17587	0,40	0,43
50	-1,42	-0,47237	0,25	0,24
100	-1,49	-0,52433	0,23	0,20

ТАБЛИЦА 11
0,1 моль [ZnCu₂, 2,5 KСy]; $t = 18^\circ \text{C}$

D_* в A/cm^2	ϵ	$\lg \frac{A}{1-A}$	$A_{\text{эксп}}$	A из уравнения (2) при $\lg B' = 12,630$ и $x = 2,250$
0,001	— 1,32	— 0,33734	0,315	0,314
0,003	— 1,41	— 0,52433	0,230	0,224
0,005	— 1,50	— 0,68825	0,170	0,153
0,01	— 1,54	— 0,86646	0,120	0,146
0,02	— 1,57	— 0,93554	0,104	0,111

II. Данные Шпитцера (табл. 11).

Как видно из вышеприведенных таблиц, уравнение (2) дает также удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными Глэстона и Шпитцера при различных значениях констант $\lg B'$ и x . Здесь необходимо отметить большее постоянство величин $\lg B'$ и x для каждого металла и для одних и тех же температур. Коэффициенты γ_{Zn} , γ_{Cd} , γ_{Cu} , γ_{Ag} были подсчитаны так же, как и ранее (при этом учитывались валентность металла и температура).

В табл. 12 сведены все полученные значения этих коэффициентов.

ТАБЛИЦА 12

Цинк		Медь		Кадмий		Серебро	
	Авторы		Авторы		Авторы		Авторы
0,097	Данные, полученные в настоящей работе	0,436	Глэстон	0,175	Глэстон	0,421	Глэстон
0,211		0,417		0,147		0,458	
0,158		0,364		0,074		0,457	
0,160		0,264		0,128		0,453	
0,303		0,404					
0,239		0,378					
0,186	Глэстон	0,396					
0,215							
0,196							
0,185	Шпитцер						
Средн. 0,2		0,4		0,15		0,45	

За исключением нескольких отдельных резко выпадающих значений коэффициенты γ колеблются:

1) для серебра около 0,45; 2) для кадмия около 0,15; 3) для меди около 0,40 и 4) для цинка около 0,2.

Резюме

1. Проведены опыты электроосаждения цинка из комплексных цианистых растворов при $t = 25^\circ$, с различными концентрациями комп-

лексной соли K_2ZnCu_4 (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8) и плотностями тока (0,005 А/см², 0,01 А/см², 0,03 А/см² и 0,04 А/см²) с одновременным измерением господствующего на катоде потенциала и выхода по току цинка.

2. Проверена приложимость уравнения совместного разряда ионов к экспериментальным данным, полученным в процессе настоящей работы и имеющимся в литературе (Глэстон и Шпитцер). Проверка показала удовлетворительную сходимость уравнения для всех этих случаев.

3. На основании полученных данных подсчитаны коэффициенты γ (в уравнении Фольмера) для различных металлов, которые оказались колеблющимися: для цинка около 0,2; для кадмия около 0,15; для меди около 0,4 и для серебра около 0,45.

Свердловск
Уралфизхим
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
20 февраля 1935 г.

GEMEINSAME ENTLADUNG DER H- UND METALL-IONEN AUS DER LÖSUNGEN DER KOMPLEXEN CYANIDEN

O. Essin, A. Balabaj und A. Matanzew

Zusammenfassung

1. Es wurde die Versuche über elektrolytische Zn-Abscheidung aus der Lösungen $K_2Zn(CN)_4$ bei verschiedenen Konzentrationen (von 0,8 N bis 0,1 N) und Stromdichten (von 0,005 А/см² bis 0,04 А/см²), bei $t = 25^\circ C$ und mit gleichzeitigen Messungen der Zn-Stromausbeute und des Kathodenpotential durchgeführt.

2. Die Anwendbarkeit der Gleichung für die gemeinsame Entladung der Ionen wurde auf dem Experimentalmaterial, welches in der Literatur (Glasstone, Spitzer) gegeben und in vorliegender Arbeit erhalten ist, geprüft. Die Prüfung zeigte eine befriedigende Übereinstimmung der Gleichung mit dem Versuchsmaterial.

3. Aus der erhaltenen Ergebnissen wurden die Koeffizienten (in der Gleichung von Volmer) für verschiedenen Metallen berechnet, die für Zn neben dem Wert 0,2, für Cd neben 0,15, für Cu neben 0,4 und für Ag neben 0,45 schwanken

Свердловск
Электрохим. Laborator.
„Уралфизхим“.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Essin, Z. physik. Chem. 171, 341, 1935.
2. Erdey-Grúz u. Volmer, Z. physik. Chem. 150, 209, 1930.
3. A. Frumkin, Z. physik. Chem. 164, 121, 1933.
4. R. Gurney, Proc. Roy Soc. 134, 137, 1931.
5. Volmer, Sow. Phys. 4, 358, 1933.
6. Glasston, J. Chem. Soc., London 1928, 691; 1930, 1287.
7. R. G. Dickenson, J. Am. Chem. Soc. 44, 774, 1922.
8. Spitzer, Z. Elektrochem. 11, 345, 1905.