

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ И ЦИНКА
ИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИДОВ

О. Есин и Е. Алфимова

1. Введение

Характер катодной поляризации при осаждении металлов из растворов их комплексных солей не может считаться в настоящее время достаточно выясненным. Так например, М. Фольмер¹ полагает, что вследствие прочной связи металлического иона в комплексном анионе необходимая для его разряда энергия активации должна быть значительной, и, следовательно, здесь нужно ожидать химическую поляризацию, обусловленную замедленным разрядом. Напротив, С. Глесстон² в ряде экспериментальных исследований приходит к выводу, что при осаждении кадмия, меди, серебра и ртути из растворов комплексных цианидов имеет место только концентрационная поляризация. Наконец, Эрдой-Груц³, исследуя осаждение серебра из ряда комплексных солей на монокристаллическом катоде, нашел, что химическая поляризация в каждом отдельном случае имеет различный характер: замедленный разряд, замедленное образование двухмерных зародышей кристаллов, замедленная доставка материала к активным центрам и слоевой рост поверхности кристалла.

Анализ экспериментальных данных С. Глесстона, проведенный в предыдущей работе⁴, показал, что концентрационная поляризация, связанная с накоплением ионов Cu^+ у катода, приводит в ряде случаев к зависимостям, аналогичным уравнению для водородного сверхнапряжения. Учет этой особенности позволяет с несомненностью установить наличие химической поляризации, вызванной, повидимому, замедленным разрядом, только при осаждении ртути из растворов комплексных цианидов. При осаждении серебра и кадмия экспериментальный материал дает противоречивые указания.

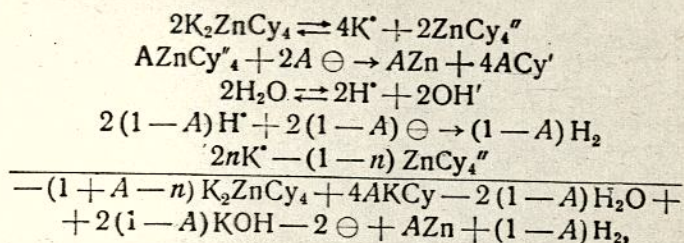
В случае осаждения меди опыты указывают даже на существование какого-то вида дополяризации. Что же касается цинка, то данные С. Глесстона не позволяют сделать соответствующих расчетов, так как наибольшее число измерений производилось выше предельных плотностей тока.

В настоящей работе, поэтому, был проведен ряд опытов с целью получить дополнительный материал о природе электродной поляризации при осаждении цинка и меди из растворов комплексных цианидов.

2. Цинк

Применяемые растворы содержали различные концентрации K_2ZnCy_4 и небольшой избыток KCy . При электролизе таких раство-

ров у катода имеют место следующие концентрационные изменения *



где A — выход по току цинка, а n — число переноса ионов K^+ (которое в первом приближении можно считать равным 0,5). Отсюда концентрации ионов $ZnCu_4''$ и Cu' вблизи катодной поверхности:

$$[ZnCu_4'']_k = [ZnCu_4'']_0 - \frac{\delta(1+A-n)}{2\Delta F} D$$

$$[Cu']_k = [Cu']_0 + \frac{2\delta A}{\Delta F} D,$$

где δ — толщина диффузионного слоя, Δ — коэффициент диффузии, F — константа Фарадея и D — общая катодная плотность тока.

Полагая, далее, что при осаждении цинка имеет место только концентрационная поляризация (E_k), получим для нее следующее выражение:

$$E_k = E_k' + E_k'' = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{\delta(1+A-n)}{2\Delta F [ZnCu_4'']_0} D \right) - \frac{4RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{2\delta A}{\Delta F [Cu']_0} D \right), \quad (1)$$

в котором величина плотности тока, равная

$$D_{np} = \frac{2\Delta F [ZnCu_4'']_0}{\delta(1+A-n)},$$

отвечает предельным условиям для осаждения цинка (т. е., когда $[ZnCu_4'']_k = 0$). Отклонение величины катодного потенциала (E) от равновесного значения (E_p) будет определяться, таким образом следующим уравнением:

$$E - E_p = E_k = 0,0298 \lg \left(1 - \frac{D}{D_{np}} \right) - 0,119 \lg \left(1 + \frac{4A [ZnCu_4'']_0 D}{(1+A-n) [Cu']_0 D_{np}} \right). \quad (2)$$

Для проверки уравнения (2) были проведены опыты в аппарате, изображенном на рис. 1.

Электролизером служил стеклянный сосуд емкостью около 1,5 л, который помещался в водяной термостат с автоматической регулировкой температуры. Сравнительно большой объем электролита (1 л) позволял считать концентрацию цинковых ионов в растворе (практически) не меняющейся в течение электролиза. В аппарате предусмотрено перемешивание электролита (стеклянная мешалка на ртутном затворе), отсутствие корковых и резиновых частей и соединений, а также инертная атмосфера (азот). Электродами служили платиновые пластинки со сторонами $3,5 \times 3,5$ см² и толщиной около 0,2 мм. Измерение катодных потенциалов осуществлялось прямым компенсационным методом (баранный мостик), с зеркальным гальвано-

* Переносом ионов циана можно в этом случае пренебречь вследствие относительно малой концентрации их в электролите.

метром в качестве нульинструмента. Электродом сравнения служил нормальный каломельный полуэлемент, жидкостно связанный через

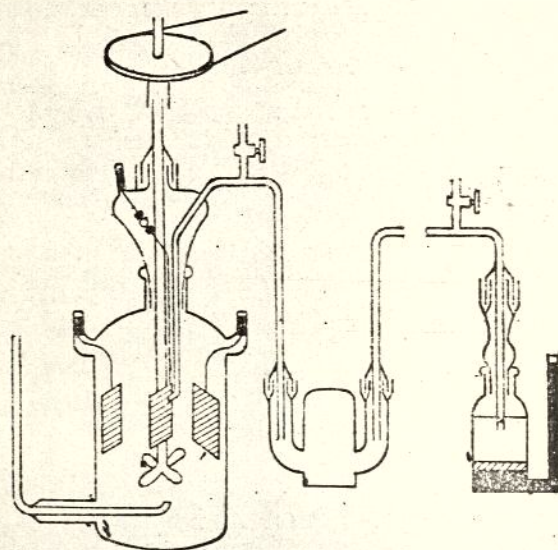


Рис. 1.

впаянный сверху аппарата гебер с катодом электролизера. Диффузионные потенциалы элиминировались по методу Михаэлиса⁵. Одно-

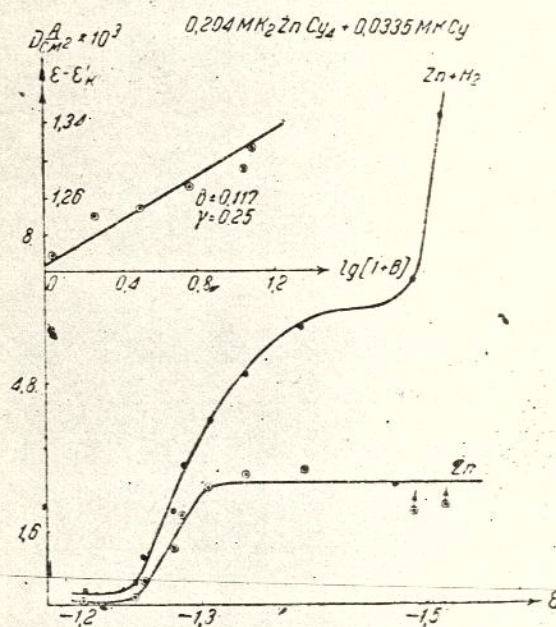


Рис. 2.

временно с катодными потенциалами определялись выхода по току цинка, для чего в цепь включался медный кулонометр. Химически

чистая комплексная соль цинка приготавлилась по способу Диккенсона⁶, с последующей многократной перекристаллизацией из биде-стиллята. Концентрации электролитов определялись электроанализом.

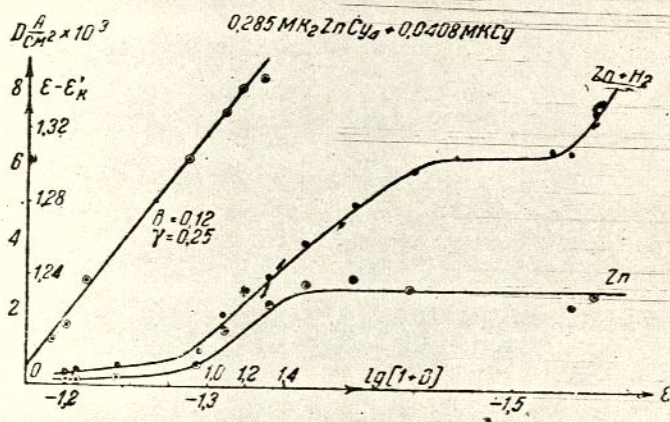


Рис. 3.

Опыты были проведены для трех различных концентраций K₂ZnCu₄. По полученным данным были построены кривые потенциал-

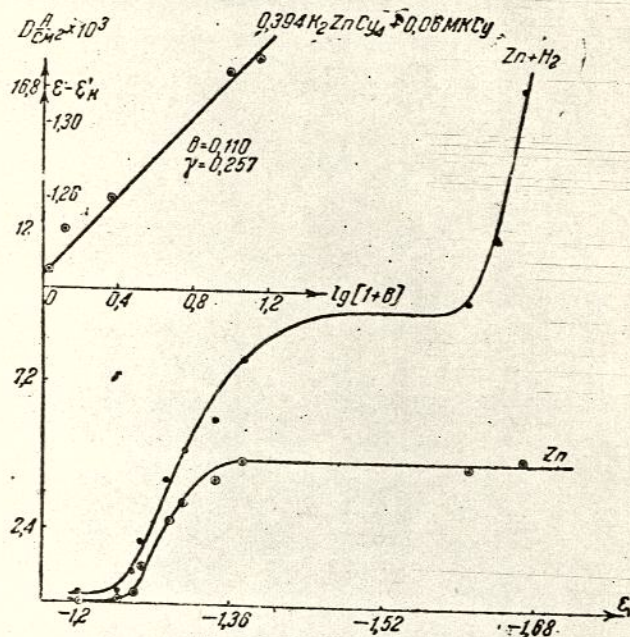


Рис. 4.

плотность тока, изображенные на рис. 2, 3 и 4. Непосредственно из рисунков были взяты значения общих плотностей тока (6 и 10 мА/см²), отвечающих предельным условиям для соответствующих растворов.

Пользуясь выходами по току и соотношением:

$$\frac{D'_{np}}{D''_{np}} = \frac{1 + A'' - n}{1 + A' - n},$$

были подсчитаны предельные плотности тока для каждой экспериментальной точки кривой, а по ним и величины E_k' . Подобным же образом велся расчет значений второго логарифма уравнения (2) (который в дальнейшем обозначен для краткости просто $\lg(1+B)$). Величина равновесного потенциала определялась вычитанием E_k' и E_k'' из экспериментально найденных значений катодного потенциала (E). Полученные, таким образом, данные сведены в табл. 1, 2, 3.

ТАБЛИЦА 1

0,204 M K_2ZnCu_4 + 0,033 M KСy; $t = 25^\circ C$, перемешивание

D mA/cm ²	$A \cdot 100\%$	$A \cdot D$	D_{np}	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1+B)$
0,2	13,6	0,027	9,5	-1,198	-0,000	-1,198	0,045
0,5	40,5	0,200	6,6	-1,242	-0,001	-1,241	0,258
1,0	54,1	0,540	5,7	-1,250	-0,002	-1,248	0,504
2,0	59,0	1,180	5,5	-1,277	-0,005	-1,272	0,763
3,0	63,9	1,900	5,3	-1,284	-0,011	-1,273	0,944
4,0	62,2	2,500	5,3	-1,309	-0,018	-1,291	1,046
5,0	57,3	2,800	5,6	-1,340	-0,028	-1,312	1,092
6,0	49,9	2,900	—	-1,390	—	—	—
7,0	27,9	2,060	—	-1,489	—	—	—
10,5	20,8	2,200	—	-1,516	—	—	—

 $(E_p)_{cp} = 1,182$

ТАБЛИЦА 2

0,285 M K_2ZnCu_4 + 0,041 M KСy; $t = 25^\circ C$, перемешивание

D	$A \cdot 100\%$	$A \cdot D$	D_{np}	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1+B)$
0,20	36,9	0,07	6,55	-1,204	-0,0003	-1,204	0,128
0,35	35,8	0,12	6,6	-1,214	-0,0007	-1,213	0,201
0,50	46,7	0,23	5,9	-1,238	-0,0010	-1,237	0,328
1,00	51,1	0,51	5,6	-1,292	-0,0020	-1,290	0,544
2,00	73,1	1,40	4,6	-1,312	-0,0070	-1,305	0,896
3,00	76,7	2,30	4,5	-1,344	-0,0140	-1,330	1,089
4,00	73,4	2,80	4,6	-1,367	-0,0260	-1,341	1,168
5,00	62,5	3,10	5,1	-1,398	-0,0510	-1,347	1,212
6,00	45,0	2,70	—	-1,436	—	—	—
6,50	33,7	2,20	—	-1,545	—	—	—
7,50	33,1	2,50	—	-1,559	—	—	—

 $(E_p)_{cp} = -1,20$

Согласно уравнению (2) между величинами $E - E_k'$ и $\lg(1+B)$ должна существовать прямолинейная зависимость с угловым коэффициентом, равным 0,119. Как видно из приведенных таблиц и рис. 2, 3 и 4, такая зависимость действительно имеет место, причем угловые коэффициенты (0,117, 0,119 и 0,110) близки к требуемым уравнением (2).

ТАБЛИЦА 3

 $0,394 \text{ MK}_2\text{ZnCy}_4 + 0,06 \text{ MKCy}; t = 25^\circ\text{C}; \text{ перемешивание}$

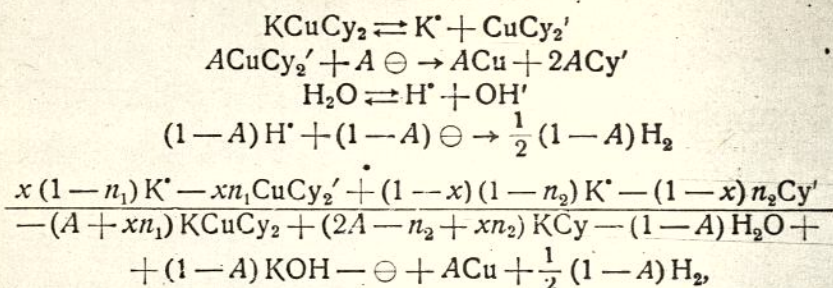
D	$A \cdot 100\%$	$D \cdot A$	$D_{пр}$	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1 + B)$
0,2	8,8	0,02	16,0	-1,220	-0,0001	-1,220	0,02
0,4	29,3	0,12	11,8	-1,242	-0,0004	-1,242	0,125
1,0	50,9	0,50	9,3	-1,262	-0,0010	-1,261	0,379
2,0	60,4	1,20	8,5	-1,273	-0,0030	-1,270	0,638
4,0	68,3	2,70	7,9	-1,294	-0,0090	-1,285	0,930
5,0	67,7	3,30	7,9	-1,314	-0,0120	-1,302	1,008
6,0	68,0	4,10	8,0	-1,348	-0,0180	-1,330	1,094
8,0	58,9	4,70	8,6	-1,372	-0,0340	-1,338	1,149
10,0	44,3	4,40	—	-1,610	—	—	—
17,0	28,6	4,80	—	-1,672	—	—	—
							$(E_p)_{cp} = -1,20$

Что касается величин равновесных потенциалов, то они также не превосходят экспериментальных и лежат между найденными С. Глессоном для растворов $0,1 \text{ M } [\text{Na}_2\text{ZnCy}_4]$ и $0,1 \text{ M } [\text{Na}_2\text{ZnCy}_4] + 0,2 \text{ MKCy}$, для которых E_p равно $-0,99$ и $-1,22$ соответственно.

Таким образом осаждение цинка из растворов комплексных цианидов сопровождается только концентрационной поляризацией.

3. Медь

Изучение характера катодной поляризации при осаждении меди из растворов комплексных цианидов производилось в том же аппарате и при тех же условиях, что и для цинка. Электролит приготавливался по Шпитцеру⁷ смешением соответствующих количеств химически чистых CuCy и KCy . Электролизу подвергались растворы следующих составов: $0,1 \text{ M } [\text{CuCy}, 1,5 \text{ KCy}]$; $0,1 \text{ M } [\text{CuCy}, 2,024 \text{ KCy}]$ и $0,07 \text{ M } [\text{CuCy}, 2,026 \text{ KCy}]$. По экспериментальным данным построены кривые потенциал—плотность тока, изображенные на рис. 5, 6 и 7. Согласно кривым электрометрического титрования, полученным С. Глессоном, здесь можно ожидать существования двух комплексных анионов меди: CuCy'_2 и CuCy''_3 , а также той или иной концентрации ионов Cu' . Соотношение концентраций этих ионов, естественно, будет меняться с составом растворов и может быть таково, что в катодном балансе, при соответствующих условиях, переносом или разрядом некоторых из них можно, без большой ошибки, пренебречь. Так например, для электролита $0,1 \text{ M } [\text{CuCy}, 1,5 \text{ KCy}]$ были составлены два баланса: первый при допущении существования только ионов CuCy'_2 и Cu' и второй, в предположении наличия лишь ионов CuCy'_2 и CuCy''_3 . Как показали соответствующие расчеты, второе предположение приводит к абсурдным результатам при анализе кривых потенциал—плотность тока. Поэтому необходимо принять, что при соотношении $\text{KCy} : \text{CuCy}$, равном 1,5, заметных количеств аниона CuCy''_3 еще не образуется, и основная масса избыточного KCy (0,5) находится в виде ионов K^+ и Cu' . При таком допущении у катода происходят следующие изменения:



где n_1 — число переноса иона CuCy_2' , n_2 — число переноса иона Cy' , A — выход по току меди и x — часть тока, переносимая ионами комплексной соли (величину ее можно, в первом приближении, считать равной отношению концентрации комплексной соли к сумме концентраций KCuCy_2 и KCy , т. е. в нашем случае $x=0,67$; числа переноса так же, как и ранее, полагаем равными 0,5). Допуская, что и в этом случае имеет место только концентрационная поляризация, получим

$$E_k = E_k' + E_k'' = \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 - \frac{(A+xn_1)\partial D}{\Delta F [\text{CuCy}_2']_0} \right\} - \frac{2RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{(2A+xn_2-n_2)}{\Delta F [\text{Cy}']_0} \right\},$$

где

$$D_{np} = \frac{\Delta F [\text{CuCy}_2']_0}{\partial (A+xn_1)}.$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 E = E_p + E_k' + E_k'' = E_p + 0,0596 \lg \left(1 - \frac{D}{D_{np}} \right) - \\
 - 0,119 \lg \left(1 + \frac{(2A+xn_2-n_2) [\text{CuCy}_2']_0 D}{(A+xn_1) [\text{Cy}']_0 D_{np}} \right) \dots \dots \dots (3)
 \end{aligned}$$

Расчетами, аналогичными приведенным для цинка, были получены соответствующие значения E_k' , E_p и $\lg(1+B)$, которые, наряду с экспериментальными данными, сведены в табл. 4.

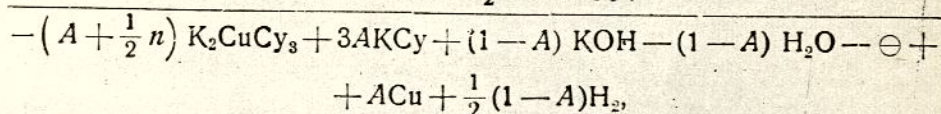
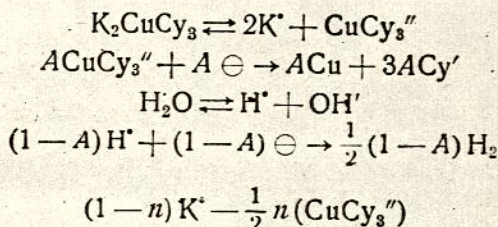
ТАБЛИЦА 4

0,1 M $[\text{CuCy} \cdot 1,5 \text{KCy}]$; $t = 25^\circ\text{C}$; перемешивание

D mA/cm ²	100% A	$D \cdot A$	D_{np}	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1+B)$
0,5	85,1	0,42	7,1	-0,313	-0,002	-0,311	0,073
1,0	89,3	0,89	6,8	-0,323	-0,004	-0,319	0,142
2,0	91,2	1,82	6,7	-0,338	-0,009	-0,329	0,254
3,0	94,1	2,90	6,6	-0,352	-0,016	-0,336	0,347
4,0	95,8	3,83	6,5	-0,378	-0,024	-0,354	0,426
5,0	94,4	4,72	6,5	-0,398	-0,037	-0,361	0,484
6,0	96,5	5,79	6,5	-0,436	-0,066	-0,370	0,545
7,0	94,8	6,60	—	-0,553	—	—	—
8,0	93,4	7,47	—	-0,580	—	—	—
9,0	90,5	8,15	—	-0,596	—	—	—
10,0	80,4	8,04	—	-0,592	—	—	—
							$(E_p)_{cp} = -0,301$

Как видно из рис. 5 и табл. 4, между величинами $E - E_k'$ и $\lg(1+B)$ имеет место прямолинейная зависимость, с угловым

коэффициентом (0,117), хорошо согласующимся с требуемым по уравнению (3). Для растворов, содержащих больший избыток цианистого калия: $[\text{CuCy}_2, 2\text{KCy}]$, ни допущение существования только ионов CuCy_2 и Cu' , ни только ионов CuCu'_2 и CuCu''_3 не дали положительных результатов при анализе кривых потенциал—плотность тока. Здесь оставалось принять, что основная масса анионов находится лишь в форме CuCu''_3 . Исходя из этого предположения, имеем:



откуда

$$\begin{aligned} E - E_p = E_k \Rightarrow E_k' + E_k'' = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{D}{D_{np}}\right) - \\ - \frac{3RT}{F} \ln \left(1 + \frac{3\text{A}[\text{CuCu}_3'']_0 D}{\left(\text{A} + \frac{1}{2}n\right)[\text{Cy}'] D_{np}}\right), \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

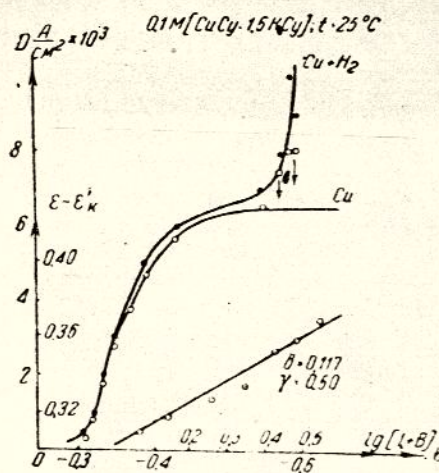


Рис. 5.

где

$$D_{np} = \frac{\Delta F [\text{CuCu}_3'']_0}{\left(\text{A} + \frac{1}{2}n\right) \delta}$$

Вследствие того, что концентрация избыточных ионов Cu' в исследуемых растворах относительно мала, расчеты проводились двояко: в одном случае во втором логарифме уравнения (4) пренебрегалось единицей, в другом случае она принималась во внимание:

Оба способа дали весьма близкие результаты.

Требуемая уравнением (4) прямолинейная зависимость между величинами $E - E_k'$ и $\lg(1 + B)$ действительно имеет место в обоих этих случаях, как это видно из рис. 6 и 7, построенных по данным

соответствующих таблиц (5 и 6). Угловые коэффициенты (0,18 и 0,20) также согласуются с теоретическим (0,18). Сравнение величин равновесных потенциалов, подсчитанных из соотношения

$$E_p = E - E_k' - E_k''$$

с измеренными С. Глестоном, дает следующее: равновесный потенциал для раствора $0,1 \text{ M } [\text{CuCy}_2 \cdot 2,024 \text{ KCy}]$, равный $-0,418$, находится

ТАБЛИЦА 5

0,1 М [CuCv·2,024КСу]; $t = 25^\circ\text{C}$; перемешивание

D	$A \cdot 100\%$	$A \cdot D$	D_{np}	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1+B)$
0,4	57,1	0,23	2,08	-0,648	-0,005	-0,643	1,248
0,6	55,5	0,33	2,12	-0,668	-0,008	-0,660	1,405
0,8	77,5	0,62	1,67	-0,740	-0,017	-0,723	1,665
1,0	81,8	0,82	1,60	-0,763	-0,025	-0,738	1,783
1,2	77,0	0,93	1,67	-0,780	-0,032	-0,748	1,836
1,5	89,1	1,33	—	-1,032	—	—	—
2,2	72,7	1,60	—	-1,100	—	—	—
2,4	70,1	1,70	—	-1,150	—	—	—
							$(E_p)_{cp} = -0,418$

ТАБЛИЦА 6

0,07 М [CuCu·2,026КСу]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемешивание

D	$A \cdot 100\%$	$A \cdot D$	D_{np}	E	E_k'	$E - E_k'$	$\lg(1+B)$
0,3	40,0	0,12	1,11	-0,872	-0,008	-0,264	1,159
0,35	46,0	0,16	1,02	-0,895	-0,011	-0,884	1,278
0,4	48,0	0,19	0,99	-0,916	-0,013	-0,903	1,351
0,45	52,5	0,24	0,93	-0,933	-0,017	-0,916	1,439
0,5	53,7	0,27	0,92	-0,950	-0,020	-0,930	1,490
0,6	61,6	0,37	0,84	-0,985	-0,032	-0,953	1,623
0,8	65,5	0,52	—	-1,131	—	—	—
1,0	67,1	0,67	—	-1,158	—	—	—
1,5	75,8	0,11	—	-1,176	—	—	—
							$(E_p)_{cp} = -0,658$

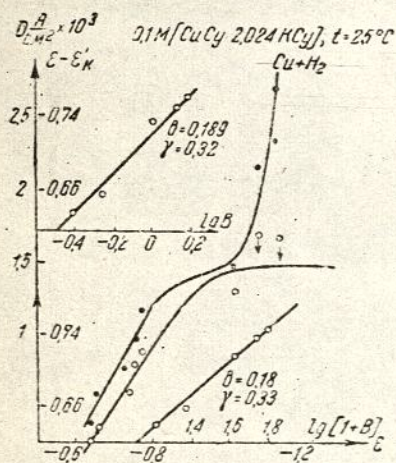


Рис. 6.

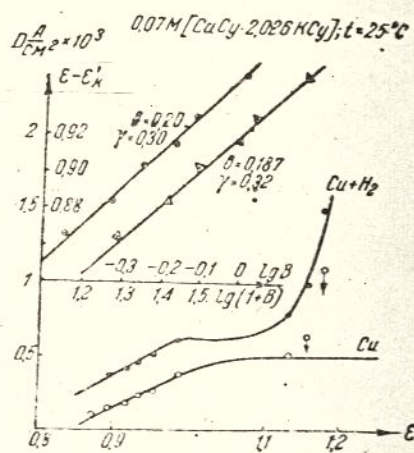


Рис. 7.

в согласии со значением, указанным Глесстоном для раствора 0,1 М [CuCu·2КСу] и равным — 0,40, особенно, если иметь в виду некото-

рый избыток цианистого калия в нашем электролите. Значение E_p для 0,1 М [CuCu · 1,5 KСy], равное — 0,301, лежит между величинами, найденными С. Глестоном для растворов 0,1 М [CuCu · KСy] и 0,1 М [CuCu · 2 KСy], равными, соответственно, — 0,22 и — 0,40. Таким образом, осаждение меди, как и осаждение цинка, из растворов комплексных цианидов сопровождается только концентрационной поляризацией.

Выводы

1. Построен ряд кривых потенциал—плотность тока для растворов, содержащих различные концентрации K_2ZnCu_4 , а также для растворов цианистой меди с различным соотношением цианида калия: [CuCu · 1,5 KСy] и [CuCu · 2 KСy]. Наряду с измерением катодных потенциалов определялись выходы по току металлов.

2. Анализ полученных результатов показывает, что осаждение этих металлов протекает без какой-либо заметной химической поляризации. Изменение катодного потенциала с плотностью тока подчиняется уравнению концентрационной поляризации, полученному при учете количества соосаждающегося водорода, аккумуляции ионов циана у катода и существования двух форм комплексных анионов у меди.

Свердловск
Уральский физико-
технический институт
(б. Уралфизхим)
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
14 февраля 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer, Sow. Phys., 4, 358, 1933.
2. S. Glasstone, J. chem. Soc., London, 1929, 690; 1930, 1237.
3. T. Erdey — Gruz, Z. physik. Chem., (A) 172, 157, 1935.
4. O. Essin u. A. Matanzew, Z. physik. Chem., (A), 174, 384, 1935.
5. Michaelis und Fujita, Biochem. Z., 142, 398, 1923.
6. R. Dickenson, J. Am. Chem. Soc., 44, 774, 1922.
7. Spitzer, Z. Elektrochem. 11, 345, 1905.