

СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД ИОНОВ МЕДИ И ВОДОРОДА
ИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЛЕЙ

О. Есин и А. Матанцев

1. Введение

Для того чтобы получить уравнение распределения тока при совместном разряде каких-либо ионов, например меди и водорода из растворов комплексных цианидов, необходимо знать, какими процессами определяются скорости разряда этих ионов, или, другими словами, характер их электродной поляризации¹.

Если в настоящее время можно считать установленным, что сверхнапряжение водорода обусловлено скоростью перехода электрона с катода на ион и подчиняется зависимости, которая в простейшем случае имеет следующий вид²:

$$D_H = k \cdot C_H \cdot e^{\frac{-\eta_H^{EF}}{RT}},$$

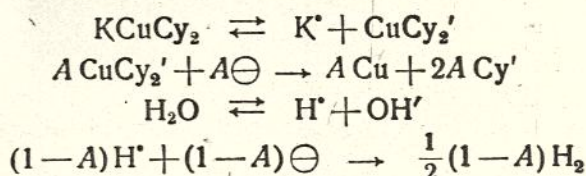
то природа поляризации при осаждении меди из растворов комплексных цианидов еще не вполне выяснена. Так например, по мнению Фольмера³ здесь так же, как и для водорода, следует ожидать замедленный разряд, поскольку, благодаря прочной связи металлического иона в комплексном анионе, необходимая для его разряда энергия активации должна быть значительной. Напротив, С. Глесстон⁴ полагает, что имеющая здесь место поляризация носит исключительно концентрационный характер. Произведенный нами ранее анализ⁵ и пересчет экспериментальных данных Глесстона показали, что в ряде опытов осаждение меди сопровождается только концентрационной поляризацией, в ряде же других экспериментов расчеты указывают даже на существование деполяризации.

Так как, с другой стороны, осаждение меди из растворов простых солей сопровождается значительной химической поляризацией, вызванной замедленным образованием кристаллической решетки⁶, было целесообразно провести ряд измерений, дающих дополнительный материал о характере электродной поляризации при осаждении меди из растворов комплексных цианидов, а также уточнить наши предыдущие выкладки.

2. Уравнение для концентрационной поляризации

Изучение совместного разряда ионов меди и водорода было проведено с растворами различной концентрации цианида меди. При этом отношение $CuCu$ к KCu всегда поддерживалось постоянным и

равным 1 к 1,5. В такого рода растворах согласно кривой электрометрического титрования, полученной Глестеном, следует ожидать наряду с комплексными ионами CuCu'_2 также ту или иную концентрацию ионов CuCu''_3 . Несколько упростив задачу, мы рассмотрели два возможных случая: 1) концентрацией ионов Cu' в переносе тока можно пренебречь, тогда в электролите наряду с ионами K' существуют два комплексных аниона CuCu'_2 и CuCu''_3 , и 2) концентрация одного из комплексных анионов мала, и раствор содержит в основном лишь анионы CuCu'_2 и Cu' . Составленные для первого случая катодный баланс и выражение для концентрационной поляризации не дали удовлетворительных результатов при сопоставлении с экспериментальным материалом. Большее согласие было получено, исходя из второго допущения. В этом случае у катода имеют место следующие концентрационные изменения:



$$\frac{x(1-n_1)\text{K}' - xn_1\text{CuCu}_2' + (1-x)(1-n_2)\text{K}' - (1-x)n_2\text{Cu}' - (A+xn_1)\text{KCuCu}_2 + (2A-n_2+xn_2)\text{KCu} - (1-A)\text{H}_2\text{O} + (1-A)\text{KOH} - \ominus + \text{ACu} + \frac{1}{2}(1-A)\text{H}_2}{}$$

где n_1 и n_2 —числа переноса ионов CuCu_2' и Cu' , принятые в дальнейшем равными приблизительно 0,5, A —выход по току, а x —часть тока, переносимая ионами комплексной соли и равная в первом приближении относительной концентрации комплексной соли, т. е. в нашем случае

$$\frac{1}{1+0,5} = 0,67.$$

Обозначая через Δ —коэффициент диффузии, а через δ —толщину диффузионного слоя, получим следующие выражения для концентраций ионов CuCu'_2 и Cu' у катода:

$$[\text{CuCu}_2']_{\kappa} = [\text{CuCu}_2']_0 - \frac{(A+xn_1)\delta}{\Delta F} D$$

$$[\text{Cu}']_{\kappa} = [\text{Cu}']_0 + \frac{(2A+xn_2-n_2)\delta}{\Delta F} D;$$

откуда величина концентрационной поляризации будет

$$E_{\kappa} = E_{\kappa'} + E_{\kappa''} = \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 - \frac{(A+xn_1)\delta}{\Delta F [\text{CuCu}_2']_0} D \right\} - \frac{2RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{(2A+xn_2-n_2)\delta}{\Delta F [\text{Cu}']_0 D} \right\}, \quad (1)$$

а плотность тока, отвечающая предельным условиям для осаждения меди [т. е. когда $(\text{CuCu}'_2)_0 = 0$],

$$D_{\text{пр}} = \frac{\Delta F [\text{CuCu}_2']_0}{(A+xn_1)\delta}. \quad (2)$$

Полагая, как и ранее, что здесь имеет место лишь концентрационная поляризация, получим при 25° С следующее выражение для катодного потенциала:

$$E = E_p + E_{\kappa'} + E_{\kappa''} = E_p + 0,0596 \lg \left(1 - \frac{D}{D_{\text{пр}}} \right) - 0,119 \lg \left[1 + \frac{(2A + xn_2 - n_2) \cdot [\text{CuCu}_2']_0 D}{(A + xn_1) [\text{Cu}']_0 D_{\text{пр}}} \right]. \quad (3)$$

3. Условия проведения опытов

В качестве электролизера служил стеклянный сосуд (рис. 1) емкостью около 1,5 л, что позволяло считать концентрацию раствора в процессе электролиза практически неизменной. Для обеспечения

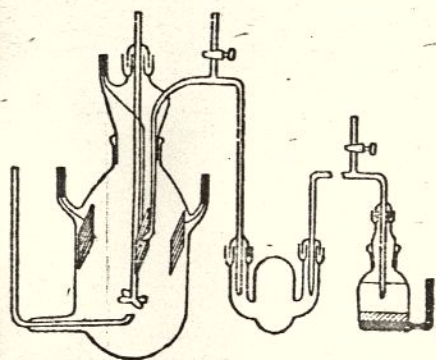


Рис. 1.

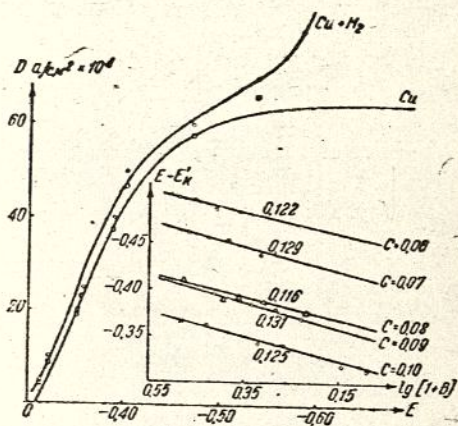


Рис. 2.

инертной атмосферы в аппарат вводился азот, предварительно очищенный. Перемешивание осуществлялось стеклянной мешалкой (на ртутном затворе), число оборотов которой поддерживалось постоянной регулировкой напряжения на моторе. Платиновый катод размерами 4,5 × 3,3 см помещался между двумя анодами (платина) и жидкостно соединялся гебером с электродом сравнения (нормальный каломельный полуэлемент). Диффузионный потенциал элиминировался по методу Михаэлиса⁷ соответствующей системой промежуточных растворов.

Величина катодного потенциала измерялась прямым компенсационным методом (барабанный мостик) с зеркальным гальванометром, как нуль-инструментом. Для определения выходов по току в цепь включался медный кулонометр. Электролизер с катодным ответвлением помещался в водяной термостат с автоматической регулировкой температуры (25°С). Опыты были проведены с растворами 0,1; 0,09; 0,08; 0,07; 0,06; 0,05 и 0,04 М (CuCu, 1,5 КСу), которые готовились по способу Шпитцера⁸ смешением соответствующих количеств химически чистых CuCu и КСу. Состав растворов определялся электроанализом. По полученным экспериментальным данным были построены кривые потенциала плотности тока, одна из которых дана на рис. 2.

4. Характер катодной поляризации меди и водорода
Согласно уравнению (2) предельная плотность тока есть функция концентрации комплексной соли и выхода по току. Обозначая выражение

$$\frac{\Delta F}{8} [\text{CuCu}_2']_0 = a,$$

получим

$$D_{\text{пр}} = \frac{a}{A + x n_1};$$

при этом a можно считать меняющимся прямо пропорционально концентрации. Взяв теперь из рис. 2 величину $D_{\text{пр}}$ для раствора 0,1 М [CuCu, 1,5 KCu], равной $65 \cdot 10^{-4}$ А/см², и соответствующий ей выход по току $A = 0,956$, мы находим a . Пропорциональность a концентрации CuCu'₂ позволяет найти a для всех других растворов, а по ним и соответствующим A —величины $D_{\text{пр}}$ для каждой точки кривых.

Зная $D_{\text{пр}}$, можно подсчитать $E - E'_k$ и величину второго логарифма уравнения (3), который в дальнейшем для краткости обозначен $\lg(1 + B)$.

Полученные, таким образом, расчетные и экспериментальные данные сведены в табл. 1, 2, 3, 4 и 5.

На рис. 2 нанесены значения $E - E'_k$ и $\lg(1 + B)$, взятые из этих таблиц. Как видно из рис. 2, между ними имеет место требуе-

ТАБЛИЦА 1

0,1 М [CuCu, 1,5 KCu]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемеш.; $a = 84$; $E_p = -0,080$

$D \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$	A	E	E'_k	$\lg(1 + B)$	$\lg[(1 - A)D] = \lg D_{\text{пр}}$
5	0,851	-0,313	-0,0021	0,073	-0,125
10	0,895	-0,322	-0,0041	0,141	+0,021
20	0,9470	-0,351	-0,0095	0,261	+0,025
25	0,947	-0,355	-0,0129	0,309	+0,124
40	0,935	-0,387	-0,0245	0,423	+0,415
50	0,944	-0,401	-0,0369	0,483	+0,455
60	0,965	-0,468	—	—	—
70	0,948	-0,535	—	—	—
80	0,934	-0,580	—	—	—

ТАБЛИЦА 2

0,09 М [CuCu, 1,5 KCu]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемеш.; $a = 75,6$; $E_p = -0,346$

D	A	E	E'_k	$\lg(1 + B)$	$\lg[(1 - A)D] = \lg D_{\text{пр}}$
15	0,955	-0,377	-0,0077	0,229	-0,171
20	0,936	-0,392	-0,0106	0,279	+0,107
25	0,940	-0,398	-0,0143	0,330	0,176
35	0,926	-0,419	-0,0227	+0,408	0,413
40	0,921	-0,444	-0,0284	0,443	0,500

ТАБЛИЦА 3

0,08 M [CuCy, 1,5 KCy]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемеш.; $a = 67,2$; $E_p = -0,350$

D	A	E	E_k'	$\lg(1+B)$	$\lg D_n$
15	0,948	-0,382	-0,0087	0,249	-0,108
20	0,923	-0,400	-0,0124	0,305	0,187
25	0,926	-0,407	-0,0153	0,366	0,267
30	0,908	-0,412	-0,0210	0,394	0,441
35	0,906	-0,436	-0,0269	0,433	0,530

ТАБЛИЦА 4

0,07 M [CuCy, 1,5 KCy]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемеш.; $a = 58,8$; $E_p = -0,398$

D	A	E	E_k'	$\lg(1+B)$	$\lg D_n$
15	0,938	-0,417	-0,0101	0,272	-0,031
20	0,901	-0,449	-0,0141	0,314	+0,297
25	0,903	-0,472	-0,0193	0,379	0,386
30	0,893	-0,480	-0,0254	0,424	0,506
35	0,880	-0,493	-0,0338	0,462	0,623

ТАБЛИЦА 5

0,06 M [CuCy, 1,5 KCy]; $t = 25^\circ\text{C}$, перемеш.; $a = 50,4$; $E_p = -0,439$

D	A	E	E_k'	$\lg(1+B)$	$\lg D_n$
20	0,890	-0,500	-0,0174	0,360	0,342
25	0,879	-0,510	-0,0249	0,412	0,481
30	0,862	-0,528	-0,0323	0,455	0,617
35	0,856	-0,536	-0,0383	0,488	0,702

мая уравнением (3) прямолинейная зависимость с угловыми коэффициентами (0,125; 0,131; 0,116; 0,123 и 0,122), весьма близкими к теоретическому (0,119).

Равновесные потенциалы, вычисленные из соотношения

$$E_p = E - E_k' - E_{k''},$$

также не превосходят ожидаемых, если их сравнивать с экспериментально полученными С. Глестеном. Так, E_p для раствора 0,1 M [CuCy, 1,5 KCy] лежит между равновесными потенциалами, найденными Глестеном для растворов 0,1 M [CuCy, KCy] и 0,1 M [CuCy, 2 KCy]. Величины E_p для других растворов, как и следовало ожидать, становятся более электроотрицательными с увеличением разведения.

Таким образом изложенное позволяет думать, что осаждение меди из растворов комплексных цианидов сопровождается только

концентрационной поляризацией, обязанной как уменьшению концентрации иона CuCu'_2 , так и аккумуляции иона Cu' у катода.

Полученные данные позволяют также проверить справедливость уравнения замедленного разряда для совместно выделяющегося с медью водорода

$$E = a - \frac{RT}{\gamma_H \cdot 0,4343} \lg D_H = a - 0,119 \lg D_H; (\gamma_H = 0,5).$$

С этой целью были подсчитаны части общей плотности тока, расходуемые на разряд водорода, т. е.

$$D_H = (1 - A) D,$$

логарифмы которых приведены в таблицах.

Рис. 3 показывает, что между E и $\lg D_H$ действительно существует требуемая прямолинейная зависимость с угловыми коэффициентами

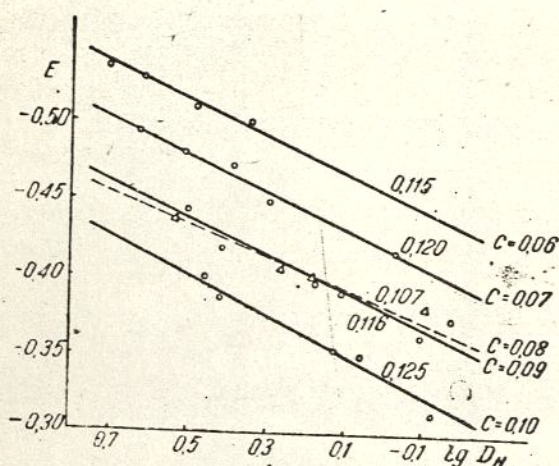


Рис. 3.

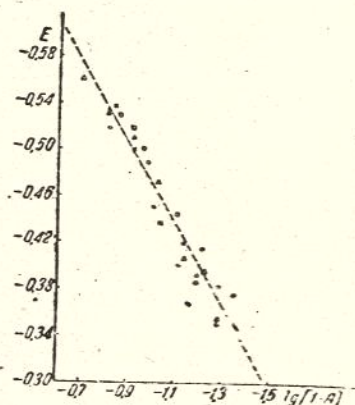


Рис. 4.

(0,125; 0,116; 0,107; 0,119; 0,115), хорошо согласующимися с наблюдаемыми для сверхнапряжения при разряде только водородных ионов (0,119), т. е. неосложненным совместным разрядом каких-либо других ионов.

5. Совместный разряд

Распределение тока между совместно разряжающимися ионами может быть представлено, как известно, следующим соотношением:

$$\frac{A_{\text{Cu}}}{A_H} = \frac{D_{\text{Cu}}}{D_H}.$$

Как показано выше, осаждение меди из растворов комплексных цианидов сопровождается только концентрационной поляризацией, а разряд ионов водорода — сверхнапряжением, обусловленным замедленным переходом электронов. Таким образом характер зависимостей D_H и D_{Cu} от условий электролиза установлен. Однако, так как уравнение (3) не удастся решить относительно D , мы использовали для нахож-

ТАБЛИЦА 6

[CuCu, 1,5 KCu]; 25°С перемешивание

Концентрация в молях КС и Су ₂ на литр	$D_k = 15 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$				$D_k = 20 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$			
	A	lg(1-A)	E	A из ур. (4) $a_1 = 2,94$ $b_1 = -2,43$	A	lg(1-A)	E	A из ур. (4) $a_1 = 2,86$ $b_1 = -2,29$
0,1	0,964	-1,444	-0,349	0,960	0,947	-1,280	-0,351	0,944
0,09	0,955	-1,347	-0,377	0,952	0,936	-1,194	-0,392	0,932
0,08	0,948	-1,284	-0,387	0,949	0,923	-1,113	-0,400	0,928
0,07	0,938	-1,208	-0,417	0,938	0,901	-1,004	-1,449	0,899
0,06	—	—	—	—	0,890	-0,959	-0,500	0,862
0,05	0,895	-0,979	-0,488	0,899	0,847	-0,817	-0,517	0,845
0,04	0,861	-0,857	-0,528	0,866	—	—	—	—

Концентрация в молях КС и Су ₂ на литр	$D_k = 25 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$				$D_k = 35 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$			
	A	lg(1-A)	E	A из ур. (4) $a_1 = 2,88$ $b_1 = -2,34$	A	lg(1-A)	E	A из ур. (4) $a_1 = 2,88$ $b_1 = -2,34$
0,1	0,947	-1,280	-0,355	0,952	—	—	—	—
0,09	0,940	-1,222	-0,398	0,936	0,926	-1,131	-0,419	0,925
0,08	0,926	-1,131	-0,407	0,932	0,906	-1,027	-0,436	0,916
0,07	0,903	-1,013	-0,472	0,895	0,880	-0,921	-0,493	0,877
0,06	0,879	-0,917	-0,510	0,865	0,856	-0,842	-0,536	0,836
0,05	0,845	-0,810	-0,531	0,844	—	—	—	—
0,04	0,800	-0,699	-0,560	0,811	—	—	—	—

Концентрация в молях КС и Су ₂ на литр	$D_k = 40 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$			
	A	lg(1-A)	E	A из ур. (4) $a_1 = 2,79$ $b_1 = -2,31$
0,1	0,935	-1,187	-0,387	0,942
0,09	0,921	-1,102	-0,444	0,917
0,08	0,877	-0,9101	-0,517	0,876
0,07	—	—	—	—
0,06	—	—	—	—
0,05	—	—	—	—
0,04	—	—	—	—

дения распределения тока (т. е. A) уравнение для сверхнапряжения водорода

$$\lg D_H = \lg(1 - A)D = a' - \frac{\gamma_H}{0,0596} \cdot E.$$

Полагая общую катодную плотность тока D постоянной, имеем

$$\lg(1 - A) = a_1 - b_1 E. \quad (4)$$

Уравнение (4) было проверено как графически [прямолинейная зависимость между E и $\lg(1 - A)$], так и аналитически обратным пересчетом выходов по току по заданным E и графически найденными коэффициентами a_1 и b_1 .

В табл. 6 дана сводка результатов проверки. Как видно из табл. 6, между экспериментальными и вычисленными по уравнению (4) выходами по току имеет место удовлетворительная сходимость при практически одних и тех же параметрах a_1 и b_1 (рис. 4). Обращает на себя внимание, однако, то обстоятельство, что полученные значения дают в этом случае для γ_H величины (0,176; 0,171; 0,172; 0,173; 0,166), значительно меньшие, чем обычные (0,5).

Резюме

1. Проведен ряд опытов по изучению совместного разряда ионов меди и водорода из растворов комплексных цианидов состава $[\text{CuCu}, 1,5 \text{ KCy}]$ при различных концентрациях электролита, различных плотностях тока, перемешивании и при температуре 25°C .

2. Анализом кривых потенциал—плотность тока показано, что при осаждении меди из вышеуказанных растворов имеет место лишь концентрационная поляризация, обусловленная уменьшением концентрации комплексной соли и накоплением ионов циана у катода.

3. Установлено, что уравнение распределения тока для совместно разряжающихся ионов водорода и меди удовлетворительно согласуется с полученными экспериментальными данными.

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

Поступило в редакцию
7 марта 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. Есин, Журнал физической химии, 6, 795, 1935; O. Essin, Z. physik. Chem. (A) 171, 341, 1935.
 2. Erdey-Gruz. u. Folmer. Z. physik. Chem. (A) 150, 209, 1930; R. Gurney, Proc. Roy. Soc., 134, 137, 1931; A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) 164, 121, 1933; O. Essin, Z. physik. Chem. (A) 166, 270, 1933; M. Polanyi, Acta Physicochimica 2, 505, 1935.
 3. M. Volmer, Sow-Phys, 4, 358, 1933.
 4. S. Glasston, J. Chem. Soc. London, 1928, 691; 1930, 1237.
 5. O. Essin u. A. Matanzew, Z. physik. Chem., (A) 174, 384, 1935.
 6. О. Есин и А. Левин, Журнал общей химии, 5, 1302, 1935.
-

Отв. редактор Э. В. Шпольский.

Техн. редактор В. Н. Диков.

ОНТИ № 33. Индекс Т-60. Тираж 2675 + 50 отд. отт. Сдано в набор 17/VII-36 г. Подп. в печ. 29/VIII-36 г. Формат бумаги 72×105. Уч.-авт. л. 5. Бум. лист. 4¹³/₁₆ + 1 вкл. Печатн. знаков в бумажн. листе 140 000. Заказ № 1240. Уполном. Главл. № В-45 008. Выход в свет сентябрь 1936 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.