

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН, Е. А. УКШЕ и Н. С. БРЫЛИНА

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЯДА МЕДИ  
ИЗ ПИРОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 XI 1952)*

Механизм катодного осаждения металлов из растворов их комплексных солей относится к числу наиболее интересных проблем теоретической электрохимии. По этому вопросу было высказано несколько различных точек зрения. Ряд авторов придерживается мнения, что в комплексных электролитах происходит разряд сложных катионов. Так например, Глесстон<sup>(1)</sup> высказал предположение о существовании комплексных катионов типа  $\text{Cu}_2(\text{CN})^+$ ,  $\text{Ag}_2(\text{CN})^+$ . Это позволило Глазунову<sup>(2)</sup> и О. Кудра<sup>(3)</sup> выдвинуть гипотезу, что катодное осаждение металлов из комплексных растворов является вторичным процессом. Вторая точка зрения исходит из предположения о предварительной диссоциации комплексов.

Несколько иное направление в решении поставленного вопроса принято авторами, рассматривающими возможность непосредственного разряда комплексных анионов типа  $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$ <sup>(4)</sup>. К сожалению, до настоящего времени ни одна из высказанных гипотез не получила достаточного экспериментального подтверждения. Можно лишь заметить, что исследования Н. Н. Балашовой и А. Т. Ваграмяна<sup>(5)</sup>, так же как и некоторые элементарные расчеты, заставляют усомниться в справедливости первых двух предположений.

В настоящем исследовании делается попытка экспериментального изучения механизма электроосаждения меди на медном электроде из комплексных пирофосфатных электролитов. В одной из предыдущих работ, разбирая особенности катодного процесса в комплексных растворах, мы пришли к выводу об отсутствии принципиальной разницы между комплексными и гидратированными ионами<sup>(6)</sup>. Эта мысль была подтверждена соответствующими экспериментами по электролизу очень разбавленных растворов простых солей меди и находится в согласии с теорией комплексных соединений<sup>(7)</sup>. Комплексообразование, повидимому, лишь снижает активность центрального иона (меди), разряд же как комплексного, так и простого гидратированного иона сводится к переходу центрального иона из одной потенциальной ямы в другую — из комплекса или гидрата в металлическую решетку. Природа аддендов в комплексе влияет, повидимому, в первую очередь на условия доставки комплекса к катодной поверхности.

На первый взгляд может показаться, что вероятность разряда анионов на катоде очень мала. Однако такая возможность была показана расчетным путем В. Г. Левичем<sup>(8)</sup> и экспериментально Т. А. Крюковой<sup>(9)</sup>, А. Н. Фрумкиным, Г. М. Флорианович и др.<sup>(10, 16)</sup> при

изучении восстановления ионов  $S_2O_8^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $PtCl_6^{2-}$  на ртутном, кадмиевом и свинцовом катодах. Следуя по этому пути, мы воспользовались результатами исследования А. Н. Фрумкина, А. Т. Крюковой и Г. М. Флорианович, нашедших, что при электровосстановлении анионов на кривых ток — потенциал наблюдается минимум, причем спад тока начинается вблизи точки нулевого заряда.

Как известно, нулевой потенциал меди определен лишь очень приближенно и по литературным данным лежит вблизи  $-0,04$  в по водородной шкале потенциалов (12). С другой стороны, разность потенциалов нулевого заряда двух металлов по А. Н. Фрумкину должна равняться их контактному потенциалу с поправкой на разность скачков потенциала, вызванных ориентацией

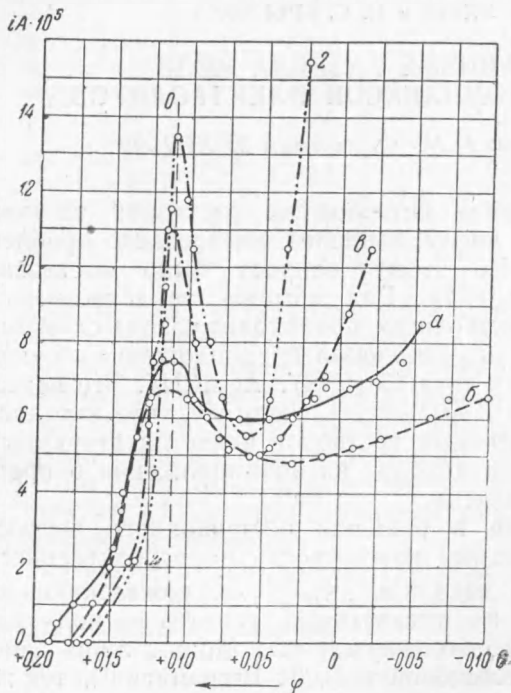


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворах:  $a$  —  $CuSO_4$  0,0115 M,  $Na_4P_2O_7$  0,0160 M;  $b$  —  $CuSO_4$  0,00580 M,  $Na_4P_2O_7$  0,008 M;  $в$  —  $CuSO_4$  0,02 M,  $Na_4P_2O_7$  0,03 M;  $z$  —  $CuSO_4$  0,03 M,  $Na_4P_2O_7$  0,05 M

прочен, чем, например, цианистый, и потому в его растворах легче получить достаточно положительный равновесный потенциал для того, чтобы поляризация сопровождалась переменной знака заряда электронной поверхности.

Состав пирофосфатных комплексов и их заряд зависит от условий и может меняться. Наиболее вероятным является (14, 15) присутствие в растворе ионов  $Cu(P_2O_7)^{2-}$  и  $Cu(P_2O_7)_2^{4-}$ . Высокий отрицательный заряд этих ионов должен, очевидно, облегчать обнаружение искомого эффекта. Поляризация при осаждении меди из растворов пирофосфата была изучена в последнее время С. В. Горбачевым и А. В. Измайловым (11), применявшими, однако, более высокие концентрации электролита, при которых описанные ниже явления не наблюдаются.

Наши измерения производились прямым компенсационным методом, причем сила тока регистрировалась миллиамперметром чувствитель-

рителя (до 0,1 в). Так как контактный потенциал для пары металлов равен разности работ выхода электрона (13), то можно написать:  $\varphi_{0Hg} - \varphi_{0Cu} = W_{eHg} - W_{eCu}$  и, стало быть, потенциал нулевого заряда меди лежит вблизи  $\varphi_{0Cu} \cong -0,21 - 4,52 + +5,24 = +0,51$  в.

Результат этот, однако, не является особенно надежным вследствие ненадежности значения  $W_{eCu}$  для меди.

Для проведения измерений мы выбрали пирофосфатную медную комплексную соль. Ее преимущества очевидны — она не ядовита и потому очень удобна в работе, легко может быть очищена от посторонних примесей, достаточно устойчива и хорошо растворима. Кроме того, как по нашим исследованиям, так и по данным других авторов (14, 15), пирофосфатный комплекс меди гораздо менее

ностью  $1^\circ = 19^{-5}a$ . В этих условиях, хотя точки на поляризационных кривых оказывались недостаточно воспроизводимыми, все же форма кривых, а также потенциалы и плотности тока, при которых происходили резкие перегибы, сохранялись строго постоянными при проведении нескольких независимых измерений.

Результаты исследования представлено на рис. 1, 2 и 3, анализ которых показывает, что:

1. При достижении потенциала  $+0,11$  в во всех электролитах имеет место спад тока, сопровождающийся ростом поляризации.

2. Максимальный ток, при котором начинается спад, возрастает с ростом концентрации  $\text{CuSO}_4$  и с уменьшением концентрации  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , т. е. с уменьшением отношения  $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] / [\text{Cu}^{2+}]$ .

3. После достижения некоторого минимального значения ток снова начинает возрастать, причем ширина провала (см. рис. 1 и 2) уменьшается с ростом концентрации  $\text{CuSO}_4$  и с уменьшением концентрации  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Отмеченные явления, повидимому, являются следствием перехода поляризационной кривой через нулевую точку, которая в исследуемом растворе для медного электрода лежит приблизительно при  $+0,11$  в. В пользу такого вывода говорит тот факт, что потенциал точки максимума поляризационных кривых не зависит от концентрации меди и пирофосфата. Если же концентрация пирофосфата столь велика, что равновесный потенциал медного электрода лежит отрицательнее, чем  $+0,11$  в, то поляризационная кривая не дает никаких перегибов (см. рис. 3).

В электролитах очень разбавленных и содержащих небольшой избыток пирофосфата спад тока также отсутствует. Такой результат можно предвидеть, если учесть, что в этих условиях концентрации комплексных и гидратированных ионов меди сравнимы по величине и становится возможным разряд катионов.

Максимальный ток, очевидно, должен расти с ростом концентрации меди. С другой стороны, уменьшение концентрации пирофосфата, видимо, облегчает доставку катионов к катоду и также приводит к увеличению максимального тока.

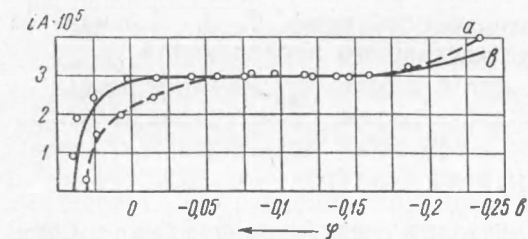


Рис. 3. Поляризационные кривые при наличии большого избытка пирофосфата натрия в растворах: *a* —  $\text{CuSO}_4$   $0,0075$  М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $0,0450$  М; *b* —  $\text{CuSO}_4$   $0,0050$  М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $0,030$  М

Уменьшение отношения  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7] / [\text{CuSO}_4]$  в определенном интервале плотностей тока (до  $i_{\text{макс}}$ ) приводит к росту поляризации, т. е. величины:  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_{i=0}$ . Это же явление мы наблюдали и для более концентрированных растворов. Оно легко объясняется на основа-

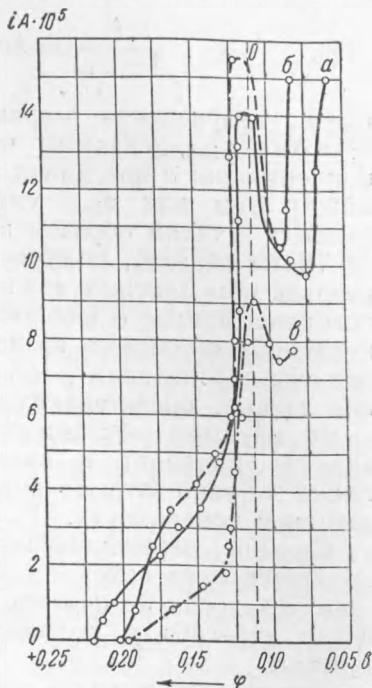


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворах: *a* —  $\text{CuSO}_4$   $0,01$  М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $\sim 0,01$  М; *b* —  $\text{CuSO}_4$   $0,02$  М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $\sim 0,02$  М; *c* —  $\text{CuSO}_4$   $0,005$  М,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $\sim 0,005$  М

нии теории замедленного разряда, если предположить возможность непосредственного разряда комплексов на катоде. В самом деле, из уравнения катодной поляризации

$$\frac{i}{1 - i/i_{пр}} = kc \exp \frac{\alpha F}{RT} \left[ -\varphi_i + \frac{n_a + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right],$$

где  $n_a$  — зарядность разряжающихся анионов,  $c$  — их концентрация,  $\varphi_i = \Delta\varphi + \varphi_{i=0}$ , следует, что при постоянной скорости процесса  $i$  и концентрации  $c$  потенциал разряда  $\varphi_i$  остается примерно постоянным, между тем как  $\varphi_{i=0}$  уменьшается с уменьшением концентрации адденда и таким образом величина  $\Delta\varphi$  должна возрастать.

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность разряда комплексных анионов при электроосаждении. Остается невыясненным вопрос о влиянии концентрационных изменений на ширину и глубину «провалов» на поляризационной кривой. Они, повидимому, связаны с условиями доставки комплексных ионов к катоду. Сравнение данных, представленных на рис. 3, с остальными экспериментальными кривыми показывает, что наличие большого избытка ионов адденда приводит к снижению предельного тока, что, вероятно, также вызвано затруднениями при доставке токопроводящих ионов к катодной поверхности.

Сильное перемешивание, а также изменение температуры на  $5^\circ$  практически не изменяет полученных результатов. Замена  $\text{CuSO}_4$  на  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , если не считать незначительного сдвига (на 0,01 в) потенциала перегиба в положительную сторону, также не меняет общей картины.

Попытки обнаружить аналогичный эффект в других комплексных растворах ( $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{H}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ;  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) не дали положительных результатов. Наоборот, прибавление достаточных количеств лимоннокислого натрия к медно-пирофосфатному комплексному раствору выравнивает поляризационную кривую. Это, повидимому, объясняется тем, что в перечисленных растворах разряжаются комплексы типа  $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$  и т. п., отрицательный заряд которых невелик или равен нулю. Появление же незаряженных комплексов типа  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в пирофосфатном растворе предотвращается благодаря их плохой растворимости.

Таким образом, проведенные измерения подтверждают отсутствие принципиальной разницы в электрохимических свойствах гидратированных и комплексных ионов.

В заключение выражаем благодарность проф. Б. Н. Кабанову за обсуждение исходных положений настоящего исследования.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
22 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Glasstone, J. Chem. Soc. (London), 708 (1929). <sup>2</sup> A. Glasunov, Chem. Listy, 34, 2 (1940). <sup>3</sup> О. К. Кудра, ЖФХ, 9, 286 (1937); 7, 147 (1928). <sup>4</sup> А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, 1951. <sup>5</sup> Н. Н. Балашова, А. Т. Ваграмян, Рефераты докладов на совещании по электрохимии, 1950, стр. 55. <sup>6</sup> А. И. Левин, Тр. 2-й всец. конфер. по теоретич. и прикл. электрохимии, Киев, 1949, стр. 186. <sup>7</sup> К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, 1952. <sup>8</sup> В. Г. Левич, ДАН, 67, 309 (1949). <sup>9</sup> Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949). <sup>10</sup> А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951). <sup>11</sup> С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ, 26, 399 (1952). <sup>12</sup> Справочник химика, 3, 1952, стр. 591. <sup>13</sup> Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, 1949. <sup>14</sup> E. I. Onstott, N. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 72, 4724 (1950). <sup>15</sup> L. B. Rogers, C. A. Reynolds, *ibid.*, 71, 2081 (1949). <sup>16</sup> Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581 (1952).