

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН и Е. А. УКШЕ

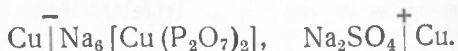
**О КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ В ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ
СЛОЯХ МЕДНОЙ ПИРОФОСФАТНОЙ ВАННЫ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 27 IV 1953)

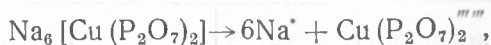
Ранее было показано (1), что в случае электроосаждения меди из комплексных пирофосфатов вблизи точки нулевого заряда при сдвиге потенциала в отрицательную сторону наблюдается своеобразное явление резкого спада поляризующего тока.

Подобный аномальный ход поляризационных кривых, установленный нами на медном катоде, свидетельствовал о том, что в рассматриваемом примере изменение величины i при переходе через нулевую точку связано с восстановлением на катоде сложных пирофосфатных анионов. На вероятность течения реакции восстановления комплексных анионов на катоде неоднократно указывалось в литературе (2, 3). Однако процессы восстановления анионов с одновременной электрокристаллизацией металлов на катоде до последнего времени были изучены совершенно недостаточно. Причиной этому служил ряд специфических затруднений, связанных с особенностями такого процесса.

Некоторый новый материал для выяснения механизма электровосстановления комплексных анионов с выделением металлов может, повидимому, дать рассмотрение электродных процессов в пирофосфатной медной ванне. Последнюю можно представить следующей схемой:



Здесь возможны ионы *

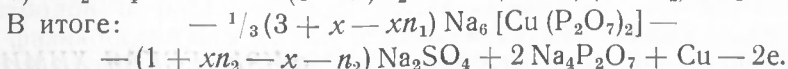
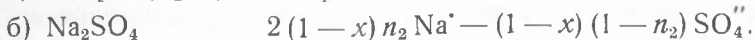
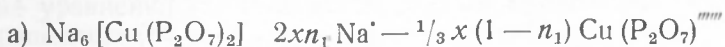


Обозначим через x долю тока, переносимую в растворе ионами соли $\text{Na}_6 [\text{Cu} (\text{P}_2\text{O}_7)_2]$, и через $(1-x)$ — ионами Na_2SO_4 . Пусть, далее, n_1 и n_2 выражают число переноса катионов натрия в этих солях. Тогда, исходя из возможности непосредственного восстановления аниона $\text{Cu} (\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ и пренебрегая разрядом ионов H^+ , получим следующий катодный баланс, устанавливающий, в каком направлении происходят изменения концентраций отдельных веществ в катодите при прохождении тока.

* Указанные ионы не являются единственно возможными продуктами диссоциации; мы здесь ограничиваемся, однако, рассмотрением простейшей схемы.

Разряд ионов: $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{''''} + 2e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{P}_2\text{O}_7^{''''}$.

Перенос тока:



Для оценки полученного результата следует иметь в виду, что величина x может быть рассчитана по электропроводности соответствующих компонентов электролита. Электропроводность растворов сульфата натрия была заимствована нами из литературных данных (4). Электропроводность в системе $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ была определена экспериментально (табл. 1). Нетрудно видеть, что при соотношении

$$\frac{[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]}{[\text{CuSO}_4]} \approx 2$$

она представляет сумму $x_\Sigma = x_1 + x_2$, где x_1 — электропроводность раствора соли $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$; x_2 — электропроводность раствора Na_2SO_4 .

Таблица 1
Электропроводность в системе $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при 20°

CuSO_4 , М/л	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, М/л	x_Σ в Ω^{-1}
0,03	0,06	0,0094
0,04	0,06	0,0083
0,04	0,08	0,0123
0,05	0,06	0,0111
0,05	0,10	0,0153

На основании этого может быть составлена табл. 2, из которой следует, что доля тока x , переносимая в растворе ионами пирофосфатного комплекса меди $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$, равна примерно 0,41. Если далее иметь в виду, что число переноса всех участвующих в процессе ионов близко к 0,5, то легко убедиться при подстановке данных в приведенный выше баланс, что у катода имеет место убыль концентрации $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ и

Na_2SO_4 , в то время как содержание $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ будет непрерывно расти.

Таблица 2

Определение части тока x , переносимой ионами пирофосфатного комплекса меди ($\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$)

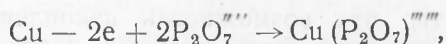
№ растворов	CuSO_4 , М/л	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, М/л	x_Σ	x_1	x_2	$x = \frac{x_1}{x_\Sigma}$
1	0,03	0,06	0,0094	0,0038	0,0056	0,414
2	0,04	0,08	0,0123	0,0049	0,0074	0,395
3	0,05	0,10	0,0153	0,0063	0,0090	0,411
Среднее . .						0,41

Для проверки итоговых данных баланса был применен известный метод Гитторфа (5). Через ячейку с разделенным катодным, анодным и средним пространством, заполненную раствором 0,2 М/л CuSO_4 и 0,434 М/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, пропускался постоянный ток силой 6 ма. Концентрация ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{''''}$ определялась по методике Э. В. Бричке и

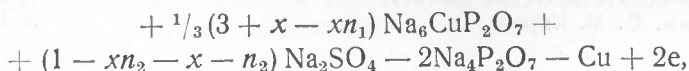
С. С. Драгунова⁽⁶⁾ титрованием пирофосфата кислотой по метилоранжу. В результате электролиза после прохождения 0,015 F было обнаружено: в катодите $C_{P_2O_7}^{''''} = 0,473 \text{ M/l}$; в среднем пространстве $C_{P_2O_7}^{''''} = 0,434 \text{ M/l}$; в анолите $C_{P_2O_7}^{''''} = 0,420 \text{ M/l}$. Таким образом, вытекающее из катодного баланса концентрирование пирофосфата натрия в катодите было подтверждено опытными данными.

Факт повышения концентрации $Na_4P_2O_7$ в прикатодном слое возможен, естественно, при единственном условии, если на катоде будут восстанавливаться анионы $Cu(P_2O_7)_2^{''''}$ по схеме, приведенной в балансе, т. е. с одновременным выделением на катоде меди. Чем выше применяемая плотность тока, тем большие количества пирофосфата натрия будут возникать у катода, что при отсутствии достаточно хорошей циркуляции электролита может привести к кристаллизации пирофосфата натрия. Действительно, образующаяся у катода солевая пленка (рис. 1) препятствует процессу восстановления ионов $Cu(P_2O_7)_2^{''''}$, ведет к порче катодного осадка, к заметному снижению выхода по току меди (рис. 2). Наоборот, циркуляция, помогающая диффузии пополнять убыль за счет основной массы электролита, позволяет увеличить плотность тока. Аналогичное действие оказывает повышение температуры.

Если по аналогии с катодным процессом исходить из возможной реакции окисления на аноде:

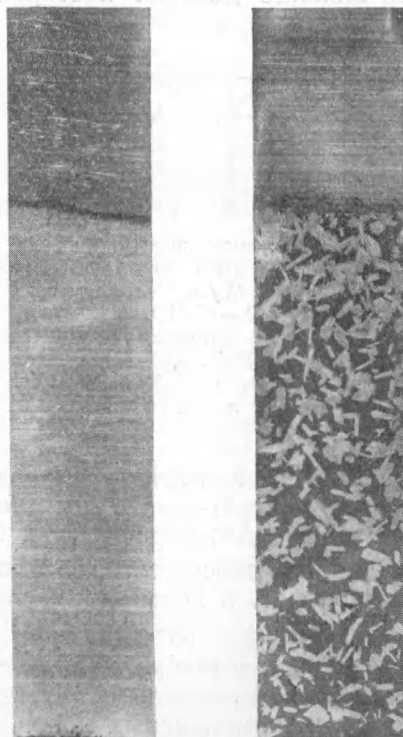


то анодный баланс даст следующие концентрационные изменения в анолите:



откуда следует, что прохождение тока приводит к увеличению концентрации пирофосфатного комплекса меди и сульфата натрия в прианодном слое и к соответствующему уменьшению содержания пирофосфата натрия, что также согласуется с прямыми экспериментальными определениями концентрации $Na_4P_2O_7$ в анолите. Таким образом, установленный эффект повышения концентрации ионов $P_2O_7^{''''}$ у катода необходимо связан с понижением концентрации этих ионов в анолите и с образованием на аноде нерастворимой солевой пленки $Cu_2P_2O_7$, которая будет затруднять ионизацию меди.

В свете представления о непосредственном восстановлении на катоде сложных анионов сказанное позволяет объяснить ряд ранее установленных экспериментальных фактов.



а б

Рис. 1. Катодные осадки, полученные из медно-пирофосфатных электролитов: а — гладкий розовый осадок; б — осадок с «инкрустацией»; светлые пятна — следы кристалликов соли $Na_4P_2O_7$.

Известно, например, что добавление в цианистый (?) или пирофосфатный электролиты, (8) комплексообразующих добавок типа сегнетовой соли или лимоннокислого натрия полностью предотвращает пассивирование анодов, но практически не влияет на катодный процесс. Это явление невозможно было объяснить с точки зрения теории, полагающей, что в катодном процессе принимают участие только так называемые «простые» ионы меди. Исходя из возможности прямого восстановления комплексных анионов, наблюдаемое рядом авторов влияние добавок посторонних комплексообразователей получает

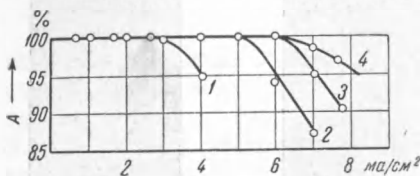


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока в растворах: 1 — CuSO_4 0,20 М/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,50 М/л при 25°; 2 — CuSO_4 0,20 М/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,44 М/л при 25°; 3 — CuSO_4 0,20 М/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,44 М/л при 32,5°; 4 — CuSO_4 0,20 М/л, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,44 М/л при 40°

вполне удовлетворительное объяснение. В самом деле, факт отсутствия влияния подобных добавок на катодный процесс следует из сравнения констант нестойкости их медных комплексов с таковыми для пирофосфатного или цианистого комплексов. Например, для тартратного комплекса $\text{Cu T}'' k_T \approx 6 \cdot 10^{-3}$, а для пирофосфатного $\text{Cu P}_2'''' k_P \approx 10^{-11}$ (9); отсюда отношение концентраций этих комплексов равно:

$$\frac{[\text{Cu P}_2'''']}{[\text{Cu T}'']} = \frac{k_T}{k_P}, \quad \frac{[P_2''']^2}{[T''']^2} = 6 \cdot 10^8 \frac{[P_2''']^2}{[T''']^2}$$

т. е. эти концентрации становятся сравнимыми при условии, если избыток тартрат-иона в десятки миллионов раз превышает концентрацию свободного пирофосфата. Очевидно, что в прикатодном слое это совершенно неосуществимо из-за концентрирования здесь $\text{P}_2\text{O}_7''''$ ионов.

Наоборот, в прианодном слое, вследствие течения реакции окисления с образованием иона $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2''''''$, неизбежно возникает недостаток ионов $\text{P}_2\text{O}_7''''$, и при наличии посторонних комплексообразователей здесь становится возможным интенсивное образование тартратных и тому подобных комплексных ионов, которые разлагаются в глубине раствора. Тартратные, лимоннокислые и другие соли, таким образом, выполняют роль растворителя пассивной пленки на аноде, состоящей из $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

В заключение следует заметить, что возможность накопления комплексообразующих анионов в катодите была впервые показана О. А. Есиным (10), который отметил также, что этот эффект неизбежно должен сказаться на величине электродной поляризации.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
26 IY 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953).
² Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951).
³ А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, 1950.
⁴ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., 1952.
⁵ С. Глесстон, Введение в электрохимию, 1951, стр. 152.
⁶ Э. В. Бричке, С. С. Драгунов, Журн. хим. пром., 4, 49 (1927).
⁷ Г. Т. Бахвалов, ЖПХ, 14, 270 (1941).
⁸ А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, 89, № 3 (1953); В. П. Персиянцева, Канд. диссерт., М., МИЦМИЗ, 1952.
⁹ L. V. Rogers, C. A. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., 71, 2081 (1949); R. N. Sen Sarma, J. Indian Chem. Soc., 27, 443, 683 (1950).
¹⁰ О. А. Есин, Е. А. Алфимова, ЖФХ, 8, 137 (1936).