

ӘОК 546.56; 541.13; 621.352.1/6

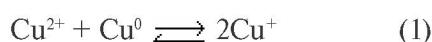
Ә.Б. БАЕШОВ, А.М. САРТЖАН, А.Қ. БАЕШОВА

## ҚУРАМЫНДА МЫС (II) ИОНДАРЫ БАР ТҮЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ МЫС-ГРАФИТ ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Құрамында мыс (II) иондары бар түз қышқылы ерітіндісіндегі мыс-графит гальваникалық жұбының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Мыс-графит гальваникалық жұбында электродтар арасында 268–382 мВ шамасында ЭҚҚ пайда болады және, сәйкесінше, эксперимент жағдайларына байланысты 7,2–97,2 мА шамасында ток күші байқалады. Қарастырылып отырған жағдайда мыс электроды бір валентті мыс хлоридін түзе екпінді ерітіндігі анықталды.

Мыс иондарын тотықсыздандыру процесі – гидрометаллугия және гальванотехника өндірістерінде кеңінен қолданылады. Әдетте бұл процесстерді іске асыруда күкірт қышқылы, цианидті және пирофосфатты электролиттер қолданылады. Катодты тұнбалардың сапасының нашар болуына байланысты және аралық өнімдер ретінде бір валентті мыс иондарының түзілуіне байланысты, хлоридті электролиттер қолданыс тауып жүрген жок. Бірақ «тотықсыздандырылған» селенат және теллурат иондарын элементті сelenге және теллурға дейін тотықсыздандыруды хлорид ерітінділеріндегі бір валентті мыс иондары тотықсыздандырылған-катализатор ролін атқаратыны белгілі [1]. Сол себепті түз қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондарының тотықсыздануын, мыс электродының тотығуын зерттеудің және бұл процесстердің зандалықтарын анықтаудың теориялық және практикалық маңызы өте зор.

Әдебиеттен белгілі, егер мыс (II) иондары бар түз қышқылы ерітіндісіне мыс электродын салса, электродты токпен поляризациялаған кездің өзінде, төменгі реакция бойынша мыстың еруі іске асырылады [2]:



Бұл реакция тепе-тендік орнағанға дейін онға қарай жүреді және тепе-тендік константасы мына тендеумен аныкталады:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \quad (2)$$

Купроиондар концентрациясының мөлшері және (1) реакция жылдамдығының мәні, ерітіндідегі екі валентті мыс иондарының мөршеріне және температураға тәуелді. Жоғарыда көрсетілген (1) реакцияның түз және күкірт қышқылы

ерітінділерінде онға және солға жүру мүмкіншіліктері бірнеше ғылыми жұмыстарда қарастырылған [2–6].

Мыс электродын екі валентті мыс иондары бар түз қышқылы ерітіндісіне салып поляризациялағанда, электрод бетінде төмендегі реакциялар орын алады:



Әдеби мәліметтерге сүйенер болсак, хлоридті электролиттерде мыс иондары әртүрлі комплексті қосылыстар түзе алады [6]. Хлор иондарының концентрациясы 1 н-дан аз болғанда  $\text{CuCl}_2^-$  анион түрінде, ал одан жоғары концентрацияларда негізінен  $\text{CuCl}_3^{2-}$  – комплекс түрінде болатындығы көрсетілген. Мыс иондарының  $\text{CuCl}_3^{2-}$  – комплекс аниондарын түзетіндігі туралы да мәліметтер бар. Хлор иондарының артық мөлшері болғанда, мыс иондары негізінен  $\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$  – комплекс түрінде болады деп есептелеіп жүр.

Біз бұл ұсынылып отырған жұмыста құрамында мыс (II) иондары бар түз қышқылы ерітіндісіндегі мыс-графит гальваникалық жұбындағы орын алатын электрохимиялық құбылыстарды анықтауға зер салдық.

Әдеби деректер бойынша, мыс электроды анодты еру кезінде, ол ерітіндіге бір валентті ион түрінде өтеді, ал мыс (II) иондары катодты тотықсызданданды да, ол металл күйіне дейін тотықсызданданудан бұрын оның аралық бір валентті иондары түзіледі [2].

Бұл ұсынылып отырған зерттеуде мыс-графит жұбындағы мыстың еру зандалықтарын, бұл электродтар арасындағы электрқозғаушы күштердің (ЭҚҚ), тізбектен өтетін токтардың туындауын және олардың мөлшерлерін анықтауды мақсат еттік.

Зерттеулер 50 мл шыны стаканда жүргізілді. Мыс электродының тазалығы – 99,99%, беттік ауданы – 74,92мм<sup>2</sup>. Эксперимент жүргізу үшін тәмендегідей қондырығы жинақталды (1-сурет).

Зерттеулерде, тұз қышқылды мыс (II) ертіндісінде, мыс-графит жұбында пайда болатын электр козғауышы күш ток мөлшері және мыс электродының еру жылдамдығының әртүрлі параметрлерге тәуелділігі анықталды.

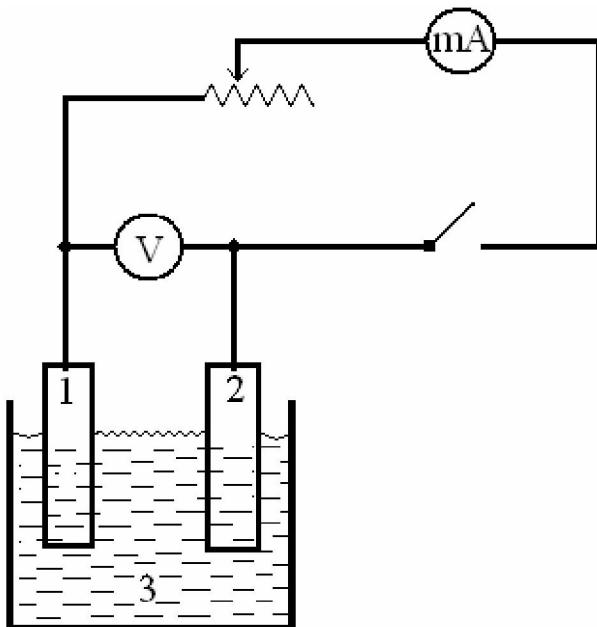
Алғашқыда құрамында 20 г/л мыс (II) иондары бар 1 М тұз қышқылы ертіндісіне жалғыз мыс электродын салғанда оның темпратураға байланысты 1-ші реакция бойынша еруі зерттелінді. Кестеден көрініп түрғандай, ертінді температурасының жоғарылауы, мыс электродының еру жылдымдығының мардымды өсіреді. Анализ нәтижелері, мыс электродының мыс (I) хлоридін түзе еритіндігін көрсетеді.

Егер мыс (II) хлориді ертіндісіне мыс және графит электродтарын салсақ, екі электрод арасында белгілі бір козғауыш күш пайда болады, ал микроамперметр арқылы коссақ, тізбектен ток өтетініне көз жеткізуге болады. Бұл кезде демек мыс-графит гальваникалық жұбында, мыс электродының еру жылдамдығы құрт жоғарылады. 2 және 3-суреттерде мыс-графит гальваникалық жұбы микроамперметрмен түйікталған кезіндегі мыс электродының тұз қышқылы және мыс (II) иондары концентрацияларына байланысты еру жылдамдықтары көрсетілген.

Тұз қышқылдының және мыс иондарының концентрациясының жоғарылауы гальваникалық жұптағы мыс электродының еру жылдамдығының өсіреді. Бұл құбылысты мыс (II) иондарының концентрацияларының өсуіне байланысты 1-ші реакциядағы тепе-тендіктің онға ығысуымен және тұз қышқылдының концентрацияларының өсуіне байланысты хлорид комплекстерінің түзілуімен түсіндіруге болады.

Келесі зерттеулер мыс-графит гальваникалық жұбындағы мыс электродының еру жылдамдығы ертінді температурасының жоғарылауына байланысты есетіндігін көрсетеді (4-сурет).

Құрамында әртүрлі мөлшерде мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ертіндісіне мыс және графит электродтарын салғанда олардың арасында



1-сурет. Мыс-графит жұбындағы электрохимиялық құбылыстарды зерттеуге арналған қондырығы:  
1 – мыс электроды, 2 – графит электроды, 3 – құрамында мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ертіндісі

электркозғауыш күш (ЭКК) пайда болады. Мысалы құрамында 5,10 және 15 г/л мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ертіндісінде электродтар арасындағы ЭКК алғашқыда сәйкесінше 382, 300, 268 мВ мәндеріне тең. Уақыт өткен сайын ЭКК мөлшері біртіндеп тәмендейді (5-сурет).

Бұл құбылысты былай түсіндіруге болады:

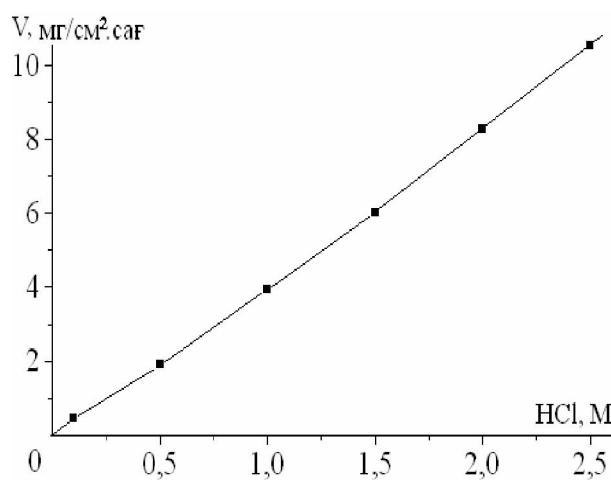
Оз иондары бар ертіндігі салынған мыс, бірінші текті электродка жатады, олардың потенциалы Cu<sup>0</sup>-Cu (II) жүйесі негізінде анықталады. Сонда оның стандартты жағдайдағы мәні E<sup>0</sup>(Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>2+</sup>) = +0,337 В-қа тең. Соңғы стандартты жағдайдағы мәні E<sup>0</sup><sub>Cu(II)-Cu(I)</sub> = +0,538 В-қа тең болады.

Теориялық түрғыда мыс және графит электродтары арасында мынадай ЭКК пайда болуы керек:  
ЭКК = 0,538 - 0,337 = 0,201 В

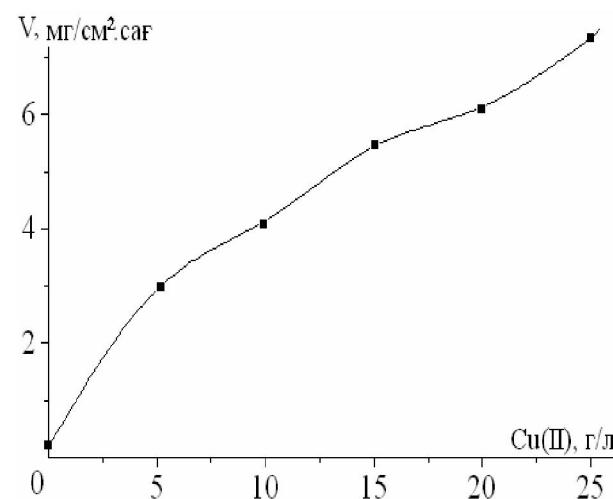
Электродтарды ертіндігі салғанда алғашкы кезде бір валентті мыс иондарының концентра-

Кесте. Құрамында 20 мг/л мыс (II) иондары бар 1 М тұз қышқылы ертіндісінде мыс электродының температурасы еру жылдамдығының өзгеруі

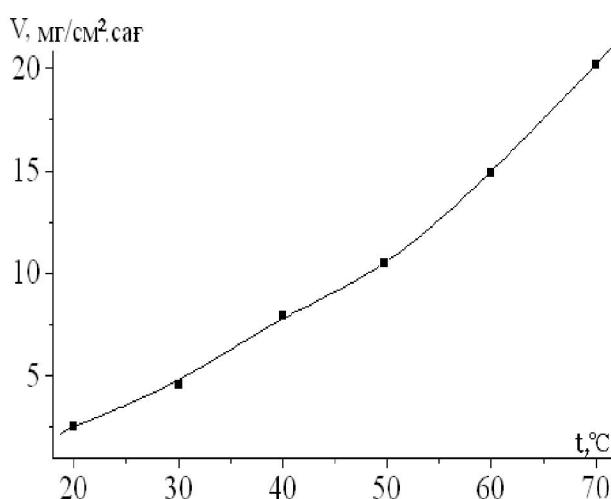
t, °C	20	30	40	50	60	70
V, мг/см <sup>2</sup> .сағ	2,523	4,588	7,968	10,216	14,907	20,186



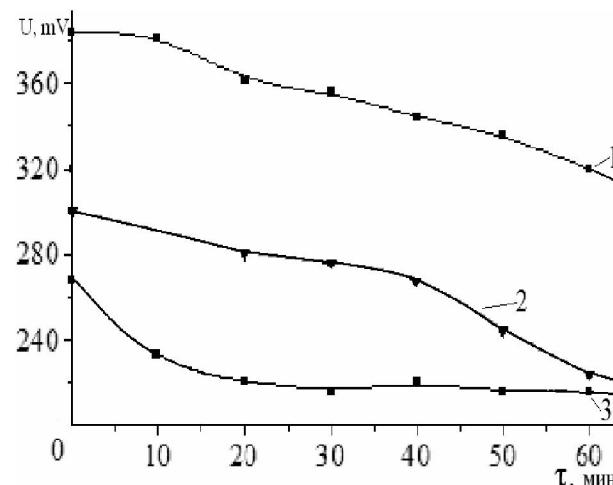
2-сурет. Сыртқы тізбекте түйікталған мыс-графит гальваникалық жұбындағы мыс электродының еруіне түз қышқылы концентрациясының әсері: Cu(II)-10 г/л,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  минут



3-сурет. 1М түз қышқылы ерітіндісінде мыс-графит гальваникалық жұбындағы мыс электродының еру жылдамдығына мыс (II) иондарының әсері:  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  минут



4-сурет. 1М түз қышқылы ерітіндісіндегі мыс-графит гальваникалық жұбындағы мыс электродының температурага байланысты еруі: HCl-1 М;  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  минут



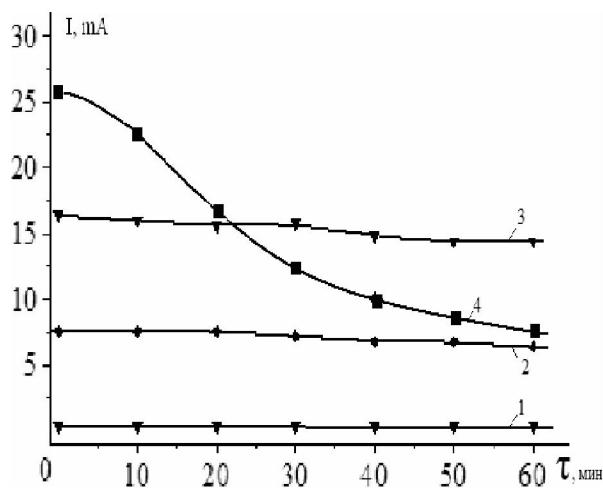
5-сурет. Құрамында әртүрлі мөлшерде мыс (II) иондары бар мыс-графит гальваникалық жұбындағы электр қозгаушы күшінің уақытқа тәуелділігі: Cu(II), г/л; 1-5; 2-10; 3-15, HCl-1 м;  $t = 20^\circ\text{C}$

циясы нөлге жақын. Ал уақыт өткен сайын олардың концентрациясы біртіндең көбейіп, графит электродындағы потенциал Нернст тендеуі негізінде төмендей бастайды. Нәтижесінде мыс-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚҚ мәні де төмендеп, теориялық мәніне жақындей түседі.

Түз қышқылды мыс (II) хлориді ерітіндісіне мыс және графит электродтарын салсақ, оларды тікелей микроамперметр арқылы жалғағанда, электродтар аралығында ток пайда болатындығы анықталды. Эксперимент нәтижелері тізбектен өтетін ток мөлшері, ерітіндідегі мыс (II) иондарының концентрациясы және ерітінді темпера-

турасына тәуелділігін көрсетеді (6-және 7-суреттер).

Ерітіндіде мыс (II) иондары болмағанда тізбектен өтетін токтың мөлшері өте аз (6-сурет, 1-қисық). Мыс (II) иондарының концентрациясының өсуі тізбектегі ток күшінің өсуіне әкеледі. Мысалы, мыс (II) иондарының концентрациялары 5, 10 және 15 г/л болғанда, тікелей жалғаған амперметрдегі ток мөлшері, сәйкесінше, 7,2; 18,1; және 24,9 мА-тән. Мыс (II) иондарының концентрациялары 5; 10 г/л болғанда, тізбектен өтетін ток мәні 60 минут аралығында өзгермейді, ал мыс (II) иондарының концентрациясы 15 г/л болған



6-сурет. Құрамында әртүрлі мөлшерде мыс (II) иондары бар мыс-графит гальваникалық жұбындағы ток мөлшерінің уақытқа тәуелділігі:  $\text{Cu(II)}$ , г/л; 1 – 0.0; 2 – 5.0; 3 – 10.0; 4 – 15.0,  $\text{HCl}$ -1 м;  $t = 20^\circ\text{C}$

кезде ток мәндерінің біртіндеп тәмендеуі байқалды (6-сурет, 4- қисық).

Ерітінді температурасының жоғарылауы гальваникалық жұпты амперметрге тікелей жалғағанда ток мөлшерін мардымды өсіреді және уақыт өткен сайын біртіндеп тәмендетеді (7-сурет).

Зерттеу нәтижелері гальваникалық жұпты қоскан кездегі алынған ток мөлшері 20, 30, 40,  $70^\circ\text{C}$  температурада, сөйкесінше, 27,1; 52,2 және 97,2 mA-ге тең.

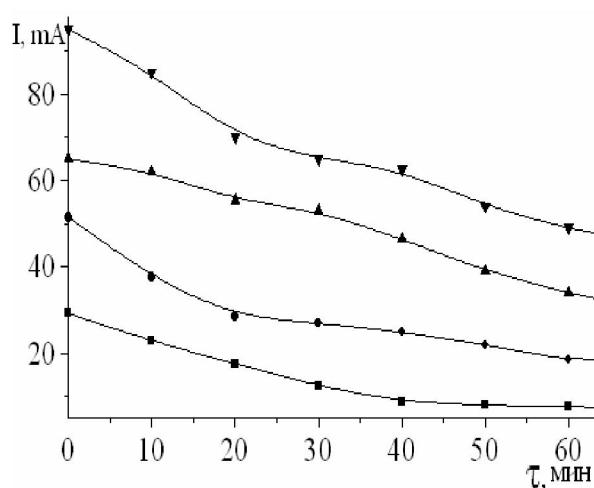
Қорыта айтқанда, мыс электродының мыс (II) хлориді ерітіндісінде еруі мыс-графит гальваникалық жұбы түзілу нәтижесінде күрт өседі. Бұл гальваникалық жұпты электрохимиялық ток көзі ретінде пайдалануға болады. Мыс электродының мыс (II) хлориді ерітіндісінде, ерітіндігে салынған графит электродына тікелей жалғасу арқылы бір валентті мыс хлоридін алуға болады және бұл кезде бұл ионның түзілу жылдамдығы мардымды өседі.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Баешов А., Кожаков Б.Е., Букетов Е.А. Электрохимическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте. ДАН СССР. 1984. Т.278. №3. С. 646-649.

2. Баймаков Ю.В., Журик А.М. Электрохимия в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1963. 616 с.

3. Баешов А., Макаров Г.В., Букетов Е.А. О механизме ионизации меди в системе  $\text{Cu}-\text{Cu(II)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . В кн.: «Физико-химическое изучение систем с участием элементов первой группы». Алма-Ата: Наука, 1974, С. 9-12.



7-сурет. 1 М тұз қышқылы ерітіндісіндегі мыс-графит гальваникалық жұбындағы ток мөлшерінің температурасына тәуелділігі:  $t^\circ\text{C}$ ; 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 70 ( $\text{Cu(II)}$ -10 г/л,  $t = 30$  минут).

4. Баешов А., Макаров Г.В., Букетов Е.А. Исследование процесса ионизации меди в сернокислом растворе // Ж. Прикл. химии, 1975. №9. С. 1896-1898.

5. Букетов Е.А., Макаров Г.В., Баешов А., и др. Об электрохимическом поведении меди в сернокислых растворах // Тезисы докладов XI-Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: , Наука, 1975. №3. С. 235.

6. Астахова Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах. Ж. прикл. химии. 1971. №2. С. 363-370.

#### Резюме

Исследовано электрохимическое поведение медного электрода в паре с графитом солянокислого растворе меди (II). В гальванической паре медь-графит между электродами формируется электродвижущая сила (ЭДС) величиной 268-382 мВ и возникает ток короткого замыкания в пределах 7,2 – 97,2 мА в зависимости от условий эксперимента. Установлено, что при этом медный электрод интенсивно растворяется с образованием хлорида одновалентной меди.

#### Resume

The electrochemical behaviour of a copper electrode in muriatic solution of copper (II) is investigated when the second electrode of galvanic pair was graphite electrode. In galvanic copper-graphite pair between electrodes electromotive power of size 268-382 mV are formed and current of short circuit within 7,2 – 97,2 mA depending on experimental conditions. Is arised thus electrode is dissolved with formation of chloride of monovalent copper.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
г. Алматы

18.09.2010 ж. түсті