УДК 542.87:546.562

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-61-66

А.Т. Исаханова

Электрохимический синтез хлорида меди (II)

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; A.Isahanova@yandex.ru

Показана возможность электрохимического получения хлорида меди (II) в двухкамерном электролизере с анионитовой мембраной. В электролизер помещали 70 мл раствора хлорида натрия разной концентрации и два электрода на расстоянии 0,5 см друг от друга: медный анод и стальной катод. В анодной камере концентрируется раствор хлорида меди (II) (CuCl_2). В катодной камере происходит выделение водорода, образование и накопление щелочи натрия. Растворы обрабатывались при разных плотностях тока в течение разного времени. Через определенные промежутки времени отбирались пробы для анализа на содержание катионов меди (II). Работа проводилась в стационарном режиме. Найдены оптимальные параметры процесса. Предлагаемый технологический процесс позволяет получить сразу три продукта (CuCl_2 , NaOH , H_2).

Ключевые слова: электролиз, двухкамерный электролизер, хлорид меди (II).

Введение

Соединения меди в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1–5]. В частности, хлорид меди (II) используется в качестве протравы при крашении, катализатора при хлорировании [6], окислении и получении различных органических соединений [7, 8], в производстве печатных плат [9, 10], а также в медицине [11, 12].

Для получения хлорида меди существует множество лабораторных и промышленных способов, однако они требуют высоких температур, токсичных реагентов [13–16]. При этом хлорид меди, полученный известными методами, загрязнен продуктами химических реакций его получения, исходными реагентами. Среди известных методов получения различных химических соединений электрохимические методы являются незаменимыми для получения чистых и сверхчистых соединений [17–21]. Хлорид меди (II), используемый при каталитическом получении органических соединений, требует особой чистоты. Исходя из этого, разработка способов получения чистого хлорида меди (II) является актуальной проблемой. В данной работе рассмотрен способ получения хлорида меди (II) с использованием электрохимического метода с применением двухкамерного электролизера с анионитовой мембраной с одновременным получением гидроксида натрия и водорода.

Методика эксперимента

Для выполнения экспериментальных исследований использовали двухкамерный электролизер, разделенный анионитовой мембраной (МА) на катодную и анодную камеры. Материалом анода служила медная пластинка, материалом катода – стальная. Объем каждой ячейки электролизера составлял 70 мл. В катодную камеру помещали раствор хлорида натрия с различной концентрацией от 0,1 до 4,3 М (25%-ный раствор). Анодную камеру заполняли дистиллированной водой или 0,01 М раствором CuCl_2 . Концентрацию хлорида меди оценивали с использованием методов йодометрического титрования и фотометрического определения на спектрофотометре SPECORD

210-Analitik Jena (Германия) по методике, приведенной в работе [22]. Количественное содержание образующегося гидроксида натрия определяли титрованием соляной кислотой с известной концентрацией в присутствии фенолфталеина. Пробы для анализа отбирали через определенные промежутки времени.

Результаты и их обсуждение

При протекании процесса электролиза с использованием медного анода в двухкамерном электролизере происходит растворение меди с образованием ионов Cu^{2+} через предварительное образование ионов Cu^+ [23–25].

Процесс электролиза сопровождается переносом через анионитовую мембрану в анодную камеру хлорид-ионов, которые принимают участие в образовании CuCl_2 . В анодной камере концентрируется раствор хлорида меди (II). При этом образующийся хлорид меди не имеет примесей.

В катодной камере происходит выделение водорода и образование и накопление щелочи натрия. При этом выделяющийся водород собирается в отдельный резервуар, и его можно использовать в качестве искусственного топлива [8].

Ионы натрия совместно с гидроксильными ионами в катодной камере образуют гидроксид натрия. Схема протекающих процессов при получении CuCl_2 приведена на рис. 1.

Рис. 1. Схема процесса электрохимического получения сверхчистого хлорида меди (II) в двухкамерном электролизере

Нами были исследованы зависимости выхода CuCl_2 , NaOH от плотности тока, времени обработки, природы анолита. В случае если в катодную камеру помещали 0,1 М раствор NaCl , а в анодную камеру наливали дистиллированную воду, при прове-

дении электролиза медный анод растворялся с небольшой скоростью и накопление хлорида меди (II) происходило очень медленно. Напряжение на электролизере до накопления хлорида меди (II) в растворе имело высокое значение и, следовательно, приводило к большому расходу электроэнергии. Выход по току при этом составлял всего 4,8 %.

Рис. 2. Зависимость выхода по току CuCl_2 от плотности тока ($t = 10$ мин, $V = 70$ мл, $0,1 \text{ M NaCl}$).

Исходя из этого для увеличения электропроводности в анодную камеру помещали разбавленный раствор хлорида меди ($0,01 \text{ M}$). Электролиз в обоих случаях проводили при плотности тока $0,014 \text{ A/cm}^2$ и длительности электролиза 30 минут. Выход по току во втором случае составлял 74,6 %. Для уменьшения расхода электроэнергии во всех последующих исследованиях в качестве анолита был использован $0,01 \text{ M}$ раствор хлорида меди (II). Исследование зависимости выхода по току CuCl_2 от плотности тока показало, что максимальный выход наблюдается при плотности тока равной $0,019 \text{ A/cm}^2$ при продолжительности электролиза 10 мин (рис. 2).

Нами также была изучена зависимость выхода продукта от продолжительности электролиза при плотности тока $0,014 \text{ A/cm}^2$. Данные приведены для двух способов, в первом случае катодная камера была заполнена раствором $0,1 \text{ M NaCl}$, во втором случае – $4,3 \text{ M NaCl}$.

Полученные данные приведены на рис. 3.

Рис. 3. Зависимость выхода по току CuCl_2 от времени электролиза ($i = 0,014 \text{ А/см}^2$; $V = 70 \text{ мл}$, 1 – $0,1 \text{ М NaCl}$; 2 – $4,3 \text{ М NaCl}$)

Из рис. 3 видно, что наибольший выход (75 %) достигается при проведении процесса в течение 15–20 минут при плотности тока $0,014 \text{ А/см}^2$ для случая, когда катодная камера заполнена $0,1 \text{ М NaCl}$. Далее при увеличении времени электролиза происходит уменьшение выхода по току хлорида меди (II), которое объясняется тем, что у поверхности анода, где концентрация ионов меди выше, чем в объеме раствора, хлорид меди выпадает в осадок. Кристаллизация солей в прианодном пространстве ведет к частичной солевой пассивации анода, что создает неравномерность в его растворении и обуславливает возрастание поляризации. В случае второй кривой, где в катодной камере находится $4,3 \text{ М NaCl}$, солевая пассивация анода наступает раньше, поэтому выходы по току уменьшаются.

Нами также исследована зависимость выхода по току NaOH от продолжительности электролиза, от концентрации NaCl в катодной камере, от плотности тока, от времени обработки (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость выхода по току NaOH от продолжительности электролиза ($C_{\text{NaCl}} = 25 \text{ \%}$; $i = 0,014 \text{ А/см}^2$, $V = 70 \text{ мл}$)

t, мин.	10	15	20	30	60
ВТ, %	44,40	85,36	90,30	93,83	99,01

Как видно из табл. 1, с увеличением времени обработки раствора увеличивается выход по току щелочи натрия, и через 60 минут достигает максимального значения (99,01 %). Выход по току гидроксида натрия в катодной камере также увеличивается с ростом концентрации хлорида натрия. Максимальный выход при длительности электролиза 30 минут наблюдался для $4,3 \text{ М}$ раствора хлорида натрия в качестве католита и составлял 93,8 %. Для $0,1 \text{ М}$ раствора хлорида натрия выход по току составлял 76,67 %. Увеличение выхода по току гидроксида натрия связано с увеличением концентрации ионов натрия в растворе, участвующих в последующем образовании щелочи. Увеличение плотности тока не приводит к существенному изменению выхода по току гидроксида натрия. Изучение зависимости выхода по току NaOH от плотности тока показало, что максимальный выход NaOH наблюдается при плотности тока $0,019 \text{ А/см}^2$.

Таким образом, предлагаемый технологический процесс позволяет получить сразу три продукта: CuCl_2 , NaOH , H_2 . Оптимальные параметры электрохимического процесса следующие: плотность тока $0,019 \text{ А/см}^2$, при продолжительности процесса от 10 до 30 минут, выход по току составляет 90–99 % соответственно.

Литература

1. *Tsung-Hsuan Tsai, Tse-Wei Chen, Shen-Ming Chen, Kuo-Chiang Lin* A Study of Copper (II) Hexacyanoferrate-PEDOT Films and Their Sensitivity for Ascorbic Acid and Acetaminophen // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – V. 6. – P. 2058–2071.
2. *Chen X., Jia L., Wang Y., Song L., Zhu Y., Liu W., Zhong Z., Su F.* Solvothermal synthesis of CuCl microcrystals with different morphologies as copper-based catalysts for dimethyldichlorosilane synthesis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 404. – P. 16–23 doi: 10.1016/j.jcis.2013.04.028.
3. *Агеева С.В., Ксандров Н.В., Ожогина О.Р.* Модификация активного угля хлоридом меди (II) для увеличения его адсорбционной емкости по аммиаку // *Современные проблемы науки и образования.* – 2013. – № 3. – С. 446–447.
4. *Гришина Е.П., Кудрякова Н.А., Пименова А.М.* Электрохимическое осаждение меди на титан и тантал из низкотемпературного расплава бромид 1-бутил-3-метилимидазолия-бромид меди (II) // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2010. – Т. 53, № 7. – С. 97–100.
5. *Xiaogang Wen, Weixin Zhang, and Shihe Yang.* Solution Phase Synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Nanoribbons by Coordination Self-Assembly Using Cu_2S Nanowires as Precursors // *Nano Letters.* – 2002. – V. 2, № 12. – P. 1397–1401.
6. *Jae-Yong R., James A.M., Chu B.* Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-p-dioxin vapor by copper (II) chloride // *Chemosphere.* – 2003. – V. 51. – P. 1031–1039.
7. *Jianbo Wang, Chao Zhang, Zhaohui Qu, Yihua Hou, Bei Chen, Peng Wu.* Copper (II) Chloride Dihydrate: A Catalytic Agent or the Deprotection of Tetrahydropyranyl Ethers (THPEthers) and 1-Ethoxyethyl Ethers (EEEthers) // *J. Chem. Research (S).* – 1999. – P. 294–295.
8. *Claas H. Hovelmann, Jan Streuff, Lydia Brelot, Kilian Muniz.* Direct synthesis of bicyclic guanidines through unprecedented palladium (II) catalysed diamination with copper chloride as oxidant // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 2334–2336.
9. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. – Минск: Современная школа. – 2005. – С. 141.
10. *Смертина Т.* Эффективное повышение качества травления // *Технология в электронной промышленности.* – 2005. – № 1. – С. 38–44.
11. *Лидин Р.А.* Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
12. *Зайцев В.А., Крылова Н.А.* Промышленная экология. – М.: Министерство образования РФ. – 2002. – С. 120–121.
13. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.
14. *Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б.* Электрохимическая технология неорганических веществ и химических источников тока. – М.: Высш. школа, 1980. – 423 с.
15. *Прикладная электрохимия / под ред. А.Л. Ротиняна.* – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
16. *Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Барауэра.* – М.: Мир, 1985. – 392 с.
17. *Баешов А., Баешова А.К.* Электрохимические способы получения неорганических веществ. – LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – С. 13–21.
18. *Миомандр Ф., Садки С., Одобер П., Меалле-Рено Р.* Электрохимия. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.

19. Будников Ю.Г., Грязнова Т.В., Краснов С.А., Магдеев И.М., Синяшин О.Г. Создание экологически безопасных и наукоемких электрохимических технологий // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 159–164.
20. Исаханова А.Т., Керимова С.Р. Электрокоагуляционная очистка природных вод от мышьяка // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2015. – Т. 30, вып. 1. – С. 93–98.
21. Исаханова А.Т., Алиев З.М. Утилизация соединений мышьяка из природных вод электролизом раствора хлорида кальция // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2016. – Т. 31, вып. 1. – С. 93–97.
22. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т. 1. – С. 578–579.
23. Bacarella A.L., Griess Jr. J.C. The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 2S ~ and 17S~ // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V. 120, № 4. – P. 459–465.
24. Wayne Suggs D., Allen J. Bard Scanning Tunneling Microscopic Study with Atomic Resolution of the Dissolution of Cu (100) Electrodes in Aqueous Chloride Media // *J. Phys. Chem.* – 1995. – № 99. – P. 8349–8355.
25. El-Sayed M. Sherif. Electrochemical and Gravimetric Study on the Corrosion and Corrosion Inhibition of Pure Copper in Sodium Chloride Solutions by Two Azole Derivatives // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – № 7. – P. 1482–1495.

Поступила в редакцию 22 января 2017 г.

UDC 542.87:546.562

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-61-66

Electrochemical synthesis of copper (II) chloride

A.T. Isakhanova

*Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyev st., 43a;
A.Isahanova@yandex.ru*

The possibility of electrochemical synthesis of copper (II) chloride in a two-chamber electrolysis cell with the anion exchange membrane is studied. The electrolytic cell was placed 70 ml of different concentrations of sodium chloride and two electrodes at a distance of 0.5 cm from each other: copper anode and steel cathode. In the anode chamber solution of copper chloride (II) (CuCl_2) is concentrated. In the cathode chamber hydrogen evolution, formation and accumulation of sodium hydroxide occur. The solutions were treated with different current densities for different times. At certain intervals samples were taken for analysis of copper cation (II). The synthesis was carried out in a stationary mode. The optimum process parameters were obtained. The proposed process allows to obtain three products (CuCl_2 , NaOH , H_2).

Keywords: *electrolysis, synthesis, two-chamber electrolysis cell, copper (II) chloride.*

Received 22 January, 2017