

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. Левин и О. Есин

I. Введение

Начиная с 1930 г., теория электродной поляризации сделала ряд больших успехов, в особенности благодаря работам Фольмера,¹ акад. Фрумкина,² Герни,³ Поляни⁴ и др. Вопрос о замедленном разряде ионов был количественно проанализирован с весьма разнообразных точек зрения: электронного перехода (Туннель-эффект), протонного перехода, строения двойного слоя и т. п.⁵ Были сделаны попытки (требующие однако уточнений) рассмотреть возможные формы зависимости сверхнапряжения металлов от плотности тока в случаях, когда оно обусловлено замедленным построением кристаллической решетки металла.⁶ Экспериментальная проверка этих теорий проводилась, однако, главным образом на разряде ионов водорода и лишь в небольшой мере на осаждении некоторых металлов из водных растворов.⁷ Что касается разряда металлических ионов из неводных растворов, то здесь современные теории электродной поляризации не нашли почти никакого отражения.

В ряде работ, посвященных электродным процессам в неводных растворах, сделанных школой акад. Плотникова,⁸ Р. Мюллером,⁹ Изгарышевым,¹⁰ В. С. Финкельштейном и др., имеются указания на наличие при осаждении металлов из неводных растворов более или менее значительной поляризации, а в некоторых случаях даже деполаризации (большие остаточные токи).

В этих работах однако изучению подвергались либо только суммарные кривые для катодного и анодного процессов (напряжение разложения), либо давался лишь качественный анализ кривых потенциал — плотность тока для отдельного электродного процесса, и только в работе С. Левиной и М. Зильберфарб¹¹ была сделана проверка современных теорий электродной поляризации на разряде ионов водорода (на ртутном катоде из растворов HCl в метиловом спирте), показавшая приложимость теории замедленного разряда к данному случаю.

Настоящая работа была предпринята с целью пополнить экспериментальный материал по катодной поляризации при осаждении металлов из неводных растворов.

II. Условия проведения опытов

Для суждения о характере катодной поляризации при осаждении металлов из неводных растворов были засняты кривые потенциал — плотность тока для разряда ионов дву- и одновалентной меди, ионов серебра и цинка.

Электролизером служил стеклянный сосуд, изображенный на рис. 1, емкостью около 200 мл. Для избежания изменения средней концентрации электролита в течение электролиза (вследствие сравнительно небольшой емкости сосуда), платиновые аноды, перед каждой серией опытов электролитически покрывались плотным слоем металла, характер поляризации которого изучался. Поверхность анодов составляла $1,6 \times 1,1$ см². Для предотвращения сгущения силовых линий и возможного роста дендритов на краях катоды делались несколько больших размеров. Катоды в опытах с медью и серебром изготавливались из пластинок соответствующих металлов; в опытах же с цинком платиновый катод предварительно покрыв-

вался слоем электролитически осажденного цинка. Подвод тока к двум анодам осуществлялся через отводные стеклянные трубки, наполненные ртутью. Электролизер плотно закрывался притертой стеклянной пробкой. Толстая платиновая проволока (диаметром в 2 мм), к которой подвешивался катод, служила своеобразной пружиной, прижимающей катод к концу электролитического ключа, жидкостно, соединяющего поляризуемый электрод с электродом сравнения. Этим значительно снижались ошибки, связанные с измерением омического падения напряжения между концом ключа и поверхностью катода. Второй конец электрического ключа (вытянутый в капилляр) помещался в стеклянном шарике вне сосуда. Шарик, наполненный электролитом, служил таким образом промежуточным сосудом, в который через ртутный затвор вводился капилляр электрода сравнения. В большинстве случаев электродом сравнения являлся тот же металл, погруженный в тот же раствор, что и подвергавшийся электролизу. Это позволяло избежать влияния диффузионных потенциалов. В электролизер через ртутный затвор вводилась стеклянная, винтообразная мешалка, число оборотов которой поддерживалось постоянным. Кроме того, в течение опыта через электролит пропусклся ток осушенного водорода, полученного электролизом раствора едкого кали [с добавкой $\text{Ba}(\text{OH})_2$] в приборе типа Рэдэ.¹²

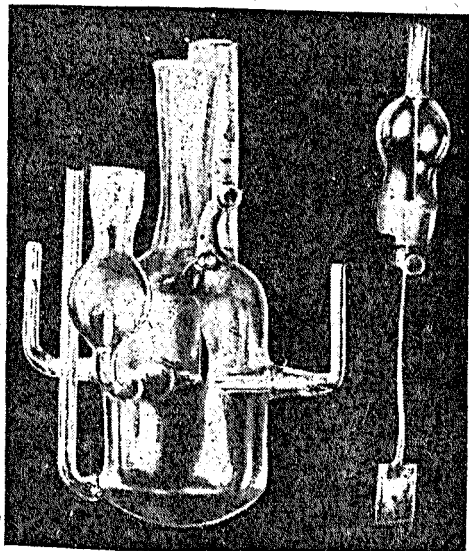


Рис. 1.

В тех случаях, когда одновременно со снятием кривых потенциал — плотность тока определялись выходы по току металла, в цепь включался медный кулонометр.

Вся система (электролизер, электроды сравнения и пр.) помещалась в достаточно емкий водяной термостат с автоматической регулировкой температуры (толуоловый терморегулятор).

Измерение катодного потенциала в растворах с достаточно большой электропроводностью (например соли меди в формамиде, в присутствии свободной муравьиной кислоты) осуществлялось применением прямого компенсационного метода (кэмбриджский потенциометр, а впоследствии системы „Рапс“) с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента. В ряде других случаев (растворы солей цинка и серебра в пиридине) применялся катодный потенциометр, дававший большую чувствительность для растворов с большим внутренним сопротивлением. В этой схеме был принят так называемый нулевой метод, при котором сохраняется величина анодного тока ламп, а вызванное неизвестным сопротивлением отклонение в цепи сетки компенсируется потенциометром, находящимся также в этой цепи. Усилительная установка была собрана по схеме однолампового потенциометра, описанной Ф. Мюллером.¹³ Изменения в ней касались лишь некоторой переделки предсеточной части и числа параллельно включенных ламп (рис. 2). Особое внимание при сборке схемы было обращено на константы (пропайка их) и изоляцию. Измерения производились спустя полчаса после включения радио-схемы.

По литературным данным наибольшее применение в качестве растворителей при осаждении металлов нашли формамид, пиридин и ацетон. Однако в литературе имеются указания, что в условиях электролитического получения некоторых металлов ацетон, как растворитель, нестойк.¹⁴ Из трех перечисленных растворителей нами были применены, главным образом, формамид и пиридин.

Исходные реактивы брались химически чистыми. Сульфат меди, кроме того, несколько раз перекристаллизовывался и затем обезвоживался. Азотнокислое серебро (препарат Кальбаума) перед употреблением сплавлялся. Иодистый цинк осторожно обезвоживался. Формамид сушился плавленным сульфатом натрия, а затем подвергался фракционной перегонке (при 20 мм ртутного столба). Примененная в опытах с медью ледяная муравьиная кислота

предварительно обезвоживалась пятиокисью фосфора, затем перегонялась. Пиридин был получен дробной перегонкой, после продолжительного настаивания с едким калием и длительного кипячения с обратным холодильником.

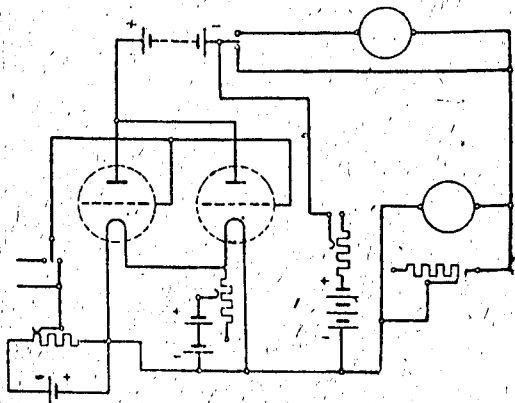


Рис. 2.

III. Результаты измерений

А. Поляризация при разряде купри-ионов

Характер катодной поляризации при разряде двувалентных ионов меди изучался в ряде растворов сернокислой меди в формамиде в присутствии свободной муравьиной кислоты.

Катодом служила пластина из электролитической меди толщиной 2 мм и рабочей поверхностью в 7,5 см². Роллером¹⁵ было указано на наличие коррозии металлических электродов в формамиде при электролизе их хлористых солей. Коррозия была констатирована так же и другими исследователями.¹⁶ При исключении же влияния кислорода воздуха коррозию можно было свести к минимуму.

Возможность образования одновалентных ионов и их последующего окисления кислородом воздуха также требовала герметически закрытого электролизера (водородная атмосфера). Кроме того, необходимая для равновесия с купри-ионами концентрация купри-ионов создавалась пропусканием небольших токов (2 миллиампера) через аппарат до измерений. Электродом сравнения служила электролитическая медь, погруженная в тот же раствор, что и подвергавшийся электролизу.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Вид кривой потенциал — плотность тока, отвечающей значениям табл. 1, дан на рис. 3.

Полученная экспериментально величина катодной поляризации является, вообще говоря, суммой концентрационной и химической поляризации:

$$E = E_k + E_x \quad (1)$$

Для того, чтобы установить, имеет ли место при разряде купри-ионов из растворов в формамиде химическая поляризация, была подсчитана величина концентрационной поляризации по обычной формуле:

$$E_k = \frac{RT}{0,4343 \cdot nF} \log \left(1 - \frac{D}{D_{np}} \right) \quad (2)$$

Как показывают табл. 1 и 2, в этих случаях кроме концентрационной поля-

ТАБЛИЦА 1

Раствор: 0,05 н. $\text{CuSO}_4 + 5\%$ HCOOH в формамиде; $t = 25^\circ$; предельная плотность тока $D_{\text{пр}} = 20$ м. амп/см²

Плотность тока $D \frac{\text{амп}}{\text{см}^2} \cdot 10^3$	Катодная поляризация E вольт 10^3	Концентрационная поляризация $E_{\text{к}}$ вольт 10^3	Химическая поляризация $E_{\text{х}}$ 10^3	$\frac{1}{E_{\text{х}}}$ вольт
1,33	12,0	0,9	11,1	90,1
2,00	16,0	1,4	14,6	68,5
2,66	20,0	1,9	18,1	55,2
3,33	23,0	2,4	20,6	48,5
4,00	26,9	2,9	24,0	41,7
4,66	29,5	3,5	26,0	38,5
5,33	32,5	4,0	28,5	35,1
6,00	35,3	4,6	30,7	32,6
6,66	39,6	5,3	34,3	29,1
8,00	47,1	6,6	40,5	27,4
9,33	58,5	8,2	50,3	19,9
10,66	72,5	9,9	62,6	16,0
12,00	97,0	11,9	85,2	11,7
13,33	114,0	14,3	99,8	10,0
14,66	160,0	17,2	142,9	7,0
16,00	172,0	21,0	151,0	6,6
17,33	292,0	26,2	266,0	3,7

ТАБЛИЦА 2

Раствор: 0,1 н. $\text{CuSO}_4 + 15\%$ HCOOH в формамиде; $t = 25^\circ$; $D_{\text{пр}} = 36,5$ м. амп/см²

D амп/см ² · 10 ³	Катодная поляризация E вольт · 10 ³	Концентрация поляризации $E_{\text{к}}$ вольт · 10 ³	Химическая поляризация $E_{\text{х}}$ вольт · 10 ³	$\frac{1}{E_{\text{х}}}$ вольт
2,7	11,4	1,0	10,4	96,0
4,0	13,2	1,3	11,9	84,0
5,3	16,3	2,0	14,3	70,0
6,7	18,8	2,6	16,2	61,6
8,0	22,0	3,3	18,7	53,4
9,3	24,0	3,8	20,2	49,5
10,7	25,4	4,5	20,9	47,8
12,0	26,6	5,1	21,5	46,5
13,3	30,8	5,9	24,9	40,0
14,7	35,1	6,6	28,5	32,6
16,0	39,8	7,4	32,4	30,9
17,3	43,0	8,3	34,7	28,6
18,7	48,8	9,5	39,3	25,4
20,0	52,4	10,2	42,2	23,5
21,3	59,3	11,3	48,0	20,9
22,6	63,5	12,8	50,7	19,7
24,0	69,6	13,8	55,8	18,0
25,3	75,0	15,3	59,7	16,7
26,7	82,0	16,9	65,4	15,3
28,0	89,2	18,5	70,7	14,1
29,3	118,9	21,0	97,9	10,2
30,7	145,6	23,6	122,0	8,2

ризации имеется также довольно значительная химическая. Графическая проверка различного рода форм зависимостей химической поляризации от плотности тока:

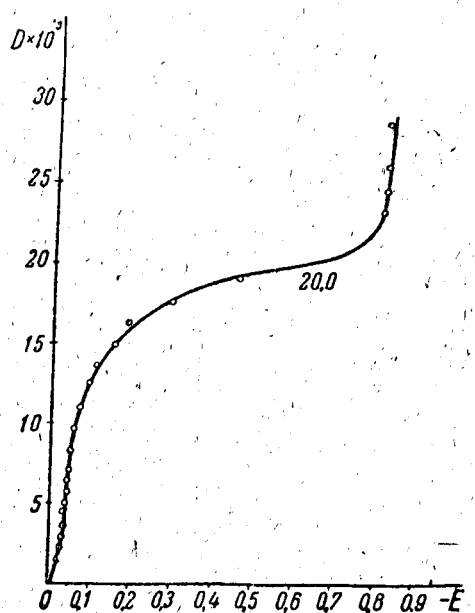


Рис. 3.

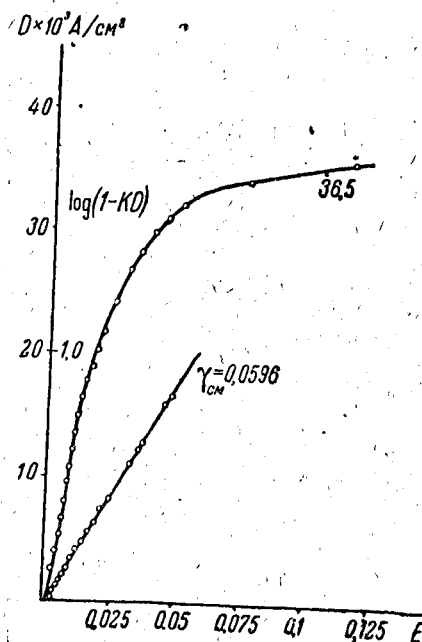


Рис. 5.

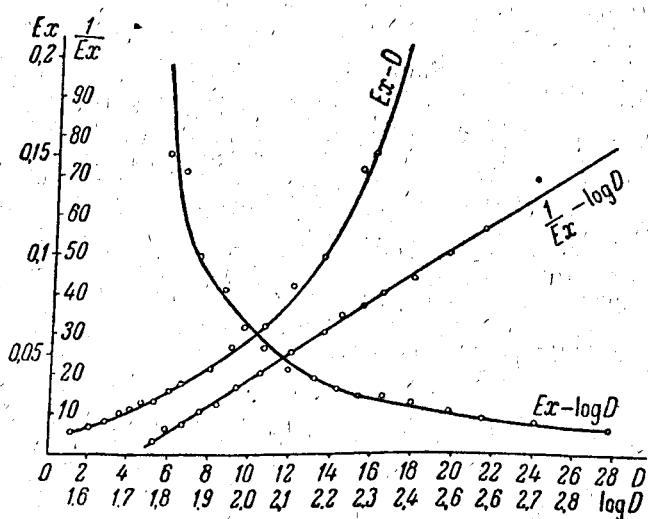


Рис. 4.

$$E_x = k_1 D, \quad (3)$$

$$E_x = a + k_1 \log D \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_x} = a + k_1 \log D \quad (5)$$

$$\frac{1}{E_x^2} = a + k'_1 \log D, \quad (6)$$

предложенных Эрдей-Груз и Фольмером, показала, что в рассматриваемом случае наиболее удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными уравнение (5), выведенное в предположении, что причиной поляризации является замедленность образования двумерных зародышей кристалла.

Для иллюстрации приложимости этих зависимостей к полученным результатам приводим рис. 4, отвечающий табл. 1.

Необходимо отметить, что подобные же результаты были получены нами ранее¹⁷ для химической поляризации при разряде купри-ионов из водных растворов сульфата меди.

Б. Поляризация при разряде купри-ионов

В этом случае изучался 0,01 н. раствор CuCl в формамиде в присутствии свободной муравьиной кислоты. Медь из этих растворов осаждалась плотным мелкозернистым слоем и только при плотностях тока, близких к предельным, появлялись дендриты. Изучение выходов по току показало, что здесь действительно имеет место разряд одновалентных ионов меди.

Как показывает табл. 3 и рис. 5, в этом случае вся поляризация имеет только концентрационный характер, т. е. целиком укладывается в уравнение (2).

ТАБЛИЦА 3

0,01 н. раствор CuCl в формамиде +
+ 5% НСООН ; $t = 25^\circ$; $D_{\text{пр}} = 36,5$ м. амп/см²

J м. а.	$D \cdot 10^3 \frac{\text{амп.}}{\text{см}^2}$	E экспер.	E_k вычисл.
2	2,66	0,0020	0,0020
3	4,00	0,0027	0,0025
4	5,33	0,0055	0,0041
5	6,66	0,0060	0,0052
6	8,60	0,0067	0,0066
7	9,33	0,0074	0,0076
8	10,66	0,0091	0,0089
9	12,00	0,0103	0,0103
10	13,33	0,0119	0,0118
11	14,66	0,0133	0,0132
12	16,00	0,0154	0,0159
13	17,33	0,0172	0,0166
14	18,66	0,0200	0,0191
15	20,00	0,0209	0,0204
16	21,33	0,0240	0,0226
18	24,00	0,0280	0,0274
20	26,66	0,0340	0,0338
21	28,00	0,0373	0,0369
22	29,33	0,0420	0,0420
23	30,68	0,0455	0,0472
24	32,0	0,0565	0,0580

Здесь, как и в случае разряда купри-ионов, имеет место полная аналогия с водными растворами, где, как показывают опыты Глесстона,¹⁸ осаждение меди (Cu^+) из растворов даже комплексных цианистых солей сопровождается только концентрационной поляризацией.

В. Поляризация при осаждении серебра

Характер катодной поляризации при разряде ионов серебра изучался в растворе 0,1 н. AgNO_3 в пиридине. Для того чтобы свести к минимуму восстановление (и помутнение) раствора, последний готовился перед самым опытом, а электролизер защищался от света. Катодом служила серебряная пластинка с рабочей поверхностью $6,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения являлось серебро, погруженное в тот же раствор. Выходы по току неопределялись, так как в работе Сперанского и Гольдберга¹⁹ было найдено, что они почти такие же, что и в водных растворах. Результаты измерений даны в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

0,1 н. AgNO_3 в пиридине; $t = 25^\circ$ $D_{\text{пр}} = 14 \text{ м. амп/см}^2$

$D \cdot 10^3 \frac{\text{амп.}}{\text{см}^2}$	E вольт	E_k вольт	E_x вольт	$\frac{1}{E_x}$	$\frac{1}{E_x^2}$
4,62	0,0346	0,0004	0,0342	29,2	854,9
6,15	0,0368	0,0006	0,0362	27,9	763,0
7,70	0,0380	0,0007	0,0373	27,3	718,7
9,23	0,0388	0,0009	0,0379	26,4	696,2
10,80	0,0396	0,0010	0,0386	25,9	671
12,30	0,0402	0,0012	0,0390	25,6	657,4
13,80	0,0406	0,0013	0,0393	25,4	647,5
15,4	0,0410	0,0015	0,0395	25,0	640,9
23,8	0,0438	0,0024	0,0414	24,1	583,4
30,8	0,0454	0,0032	0,0422	23,8	561,5
38,5	0,0468	0,0042	0,0426	23,4	551,0
46,1	0,0480	0,0052	0,0428	23,3	546,0
53,8	0,0500	0,0063	0,0437	22,9	527,0
61,53	0,0514	0,0075	0,0439	22,8	519,0
100,70	0,0612	0,0162	0,0450	22,2	493,8
107,70	0,0646	0,0189	0,0457	21,9	473,8
115,40	0,0702	0,0225	0,0477	21,0	439,5
123,00	0,0750	0,0273	0,0477	20,9	439,5

Как видно из табл. 4, в случае осаждения серебра наряду с концентрационной поляризацией имеется также и химическая, которая, как показывает графическая проверка, укладывается в ту же зависимость, что и при разряде купри-ионов из формамида. Необходимо однако отметить, что абсолютная величина E_x для серебра значительно меньше, чем для меди. На рис. 6 и 7 даны: кривая потенциал—плотность тока при осаждении А и результаты графической проверки уравнений химической поляризации.

Г. Поляризация при осаждении цинка

Были сняты кривые потенциал—плотность тока для трех растворов в пиридине, различных по концентрации иодистого цинка (0,05 н., 0,2 н. и 0,5 н.).

Одновременно с измерением катодного потенциала определялись выходы по току цинка. Электродом сравнения служило серебро, погруженное в раствор AgNO_3 .

в пиридине. Смещению раствора цинка и серебра препятствовало то обстоятельство, что капилляры электролитических ключей были забиты на концах стеклянной ватой. Диффузионный потенциал был по видимому небольшим, так как подвижности ионов близки. Специальными опытами было установлено, что коррозия цинка в этих растворах очень мала (около $0,005 \text{ мг. в час. с см}^2$), выходы по току цинка были около 100% , за исключением очень малых плотностей тока. Предельная плотность тока была экспериментально найдена только для $0,05 \text{ н. раствора}$.

Для других растворов она подсчитывалась в предположении прямой пропорциональности брутто концентрации иодистого цинка. Одна из полученных кривых приведена на рис. 8.

Графическое построение зависимости ϵ от $\log \left(1 - \frac{D}{D_{\text{пр}}}\right)$ показало для всех растворов прямолинейную зависимость с угловым коэффициентом

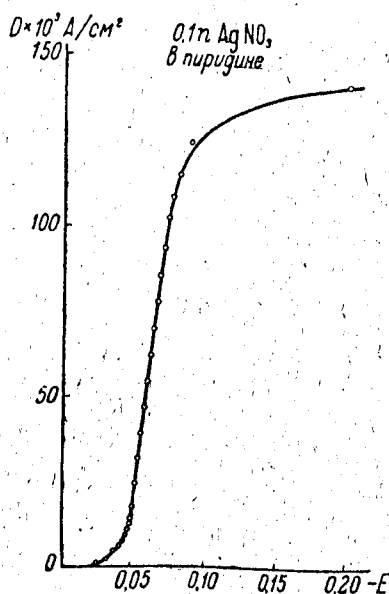


Рис. 6.

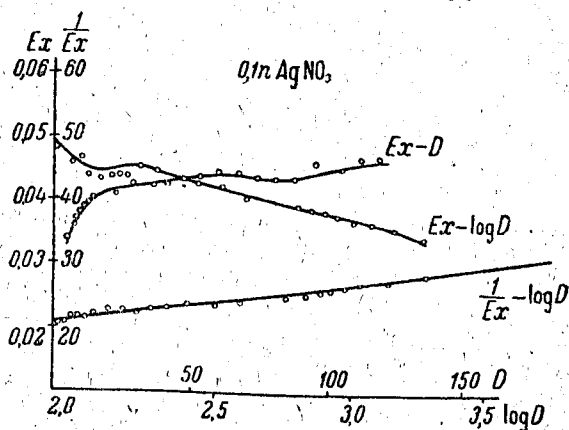


Рис. 7.

отвечающим концентрационной поляризации (т. е. $0,03$). Однако разность между катодным потенциалом и величиной концентрационной поляризации, подсчитанной по уравнению (2), не давала величины потенциала, измеренного при плотности тока, равной нулю (E_p). Отклонение составляло приблизительно 20 милливольт.

В табл. 5 сведены экспериментальные данные, и результаты таких подсчетов для одного из растворов ($0,2 \text{ н. ZnJ}_2$ в пиридине). Таким образом в этом случае были получены результаты, аналогичные водным растворам,²⁰ т. е. заставляющие предполагать наличие только концентрационной поляризации.

Д. „Сверхполяризация“ при малых плотностях тока

При изучении катодной поляризации при осаждении меди из водных растворов нами было отмечено существование своеобразной начальной поляризации при небольших плотностях тока. После включения тока электродный потенциал быстро достигал некоторого значения потенциала, а затем с течением времени поляризация несколько снижалась и наконец оставалась постоянной, не зависящей от времени.²¹ Подробнее это явление было изучено нами позднее в другой работе,²² где и дана литературная сводка по этому вопросу. Здесь целесообразно лишь отметить, что подобную же сверхполяризацию наблюдали Аллманд и Кокс²³ при осаждении цинка из водных растворов.

Для выяснения вопроса о наличии сверхполяризации при осаждении металлов из неводных растворов нами были засняты кривые поляризации — время для разряда

ионов цинка на цинковом катоде из растворов ZnJ_2 в пиридине и ZnCl_2 в ацетоне. В обоих случаях было обнаружено присутствие максимума. Сказанное можно иллюстрировать рис. 9.

ТАБЛИЦА 5

Раствор: 0,2 н. ZnJ_2 в пиридине; $t = 25^\circ$
 $E_p = 1,22$; $D_{\text{пр}} = 80 \cdot 10^3$ амп/см²

$D \cdot 10^3$ амп/см ²	E вольт	$E_k 10^3$ вольт	$E - E_k$
3,57	1,220	0,6	1,22
7,14	1,234	1,2	1,233
10,71	1,238	1,9	1,236
14,30	1,239	2,5	1,236
17,87	1,240	3,2	1,240
21,44	1,246	4,0	1,242
25,01	1,247	4,6	1,242
28,60	1,247	5,7	1,242
32,17	1,248	6,6	1,241
35,70	1,248	7,4	1,247
39,17	1,249	8,4	1,247
42,86	1,252	9,3	1,242
46,43	1,253	10,9	1,242
50,00	1,254	12,7	1,241
53,57	1,255	14,3	1,240
57,14	1,255	16,2	1,238
60,71	1,255	18,4	1,237
64,28	1,256	21,0	1,235
67,85	1,258	24,4	1,234
71,43	1,260	28,9	1,231

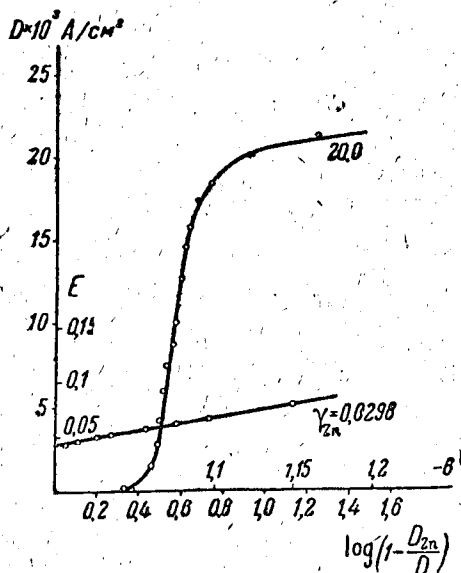


Рис. 8.

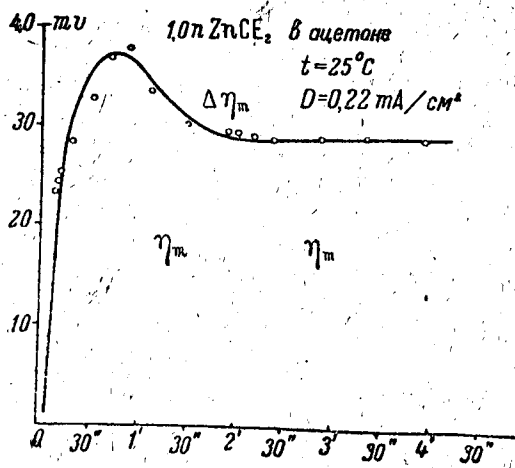


Рис. 9.

Таким образом характер изменения поляризации со временем в органических растворителях (по крайней мере в данном случае) аналогичен водным растворам.

Выводы

1. Сняты кривые потенциал—плотность тока для осаждения меди (двухвалентной) из растворов ее простых солей (CuSO_4 и CuCl_2) в формамиде, серебра (AgNO_3) и цинка (ZnJ_2) из растворов в пиридине.

2. Анализ полученных результатов показывает, что разряд купри-ионов, а также вероятно серебра, сопровождается химической поляризацией, подчиняющейся уравнению, выведенному Эрдей-Груз и Фольмером в предположении замедленного роста двумерных зародышей кристалла. При разряде же купри-ионов и цинка имеет место, повидимому, только концентрационная поляризация.

3. Кривые изменения катодной поляризации со временем, полученные для растворов солей цинка (ZnJ_2 и ZnCl_2) в пиридине и ацетоне, имеют максимумы, указывающие на наличие своеобразной поляризации при малых плотностях тока, констатированной ранее для водных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz und Volmer, Z. phys. chem. (A), 156, 209 (1930).—2. A. Frumkin, Z. phys. chem. (A) 164, 121 (1933).—3. R. Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) 134, 137 (1931).—4. M. Polangi, Acta phys.-chim. 2, 505 (1935).—5. См. например Butler, Proc. Roy. Soc. (A), 157, 423 (1936), где сделана попытка сравнения точек зрения Gurney und Polangi.—6. Erdey-Griez und Volmer, Z. phys. chem. (A), 157, 165 (1931).—7. Erdey-Griez, Z. phys. chem. (A) 172, 157 (1935); Essin und Matanzew, Z. phys. chem. (A), 174, 384 (1935). Есин и А. Левин, Ж.О.Х. 5, 1302 (1935).—8. См. например „Сборник трудов I Всесоюзной Конф. по неводным растворам.“ Киев (1935).—9. См. например R. Müller, „Elektrochemie d. nichtwässriger Lösungen, Stuttgart, 1923.—10. Н. Изгарышев, „Исследования в области электродных процессов. М. 1914, где автор приходит к выводу, что поляризация при осаждении Ag, Cu, Cd, Zn и Ni из растворов в метиловом алкоголе даже больше, чем из водных растворов, и обязана замедленной десольватации ионов.—11. S. Lewina und M. Silberfarb, Acta physico-chim., 4, 275 (1936).—12. Е. Ангерер, Лабораторная техника, 72, 1934. М.—13. F. Müller, Z. El. ch. 36, 923 (1930).—14. См. напр. Levi und Voghera, Gaz. chim. Ital. 35, 277 (1905).—15. Roller, Z. El. ch. 16, 419 (1910).—16. Intem and Andrieth, Trans. Am. El. Soc. 50, 2693 (1930).—17. О. Есин и А. Левин, Ж.О.Х. 5, 1302 (1935).—18. S. Glasstone, J. chem. Soc. 1928, 691; 1930, 1237; О. Есин и А. Матанцев, Ж. Физ. Х. 8, 327 (1936).—19. Сперанский и Гольдберг, Ж.Р.Х.О. 32, 797 (1900).—20. О. Есин и А. Левин, Ж.О.Х. 6, 1539 (1936).—21. О. Есин и А. Левин, Ж.О.Х. 5, 1302 (1935).—22. О. Есин, А. Антропов и А. Левин, работа находится в печати.—23. Allmand and Cocks, Proc. Roy. Soc. (A), No. 760, 259 (1926).

Поступило в Редакцию
15 января 1936 г.