

ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ДВУХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

А. Левин и В. Сотникова

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова, Свердловск

Совместный разряд ионов широко распространен в электрохимической технологии. Почти во всех электрохимических процессах при получении того или иного вещества на электроде, наряду с желаемым ионом, разряжается один или несколько сопутствующих ему сортов других ионов. Так, например, при электроэкстракции цинка совместно с ионами цинка на катоде выделяются ионы водорода; при электрорафинировании меди, наряду с разрядом ионов двухвалентной меди до металла, происходит их катодное восстановление до одновалентных ионов; при никелировании выделяется водород; при получении хлора и щелочей на аноде совместно с ионом хлора разряжается ион гидроксила, а также ионы гипохлорита и хлората и т. п.

Во всех вышеперечисленных случаях совместный разряд является нежелательным явлением, так как уменьшает выход по току получаемого продукта и увеличивает расход электрической энергии.

С другой стороны, существует целый ряд электрохимических производств, ставящих своей целью одновременный разряд нескольких сортов ионов в определенном, заранее рассчитанном соотношении, например, при получении всевозможных сплавов. В этом случае совместный разряд является необходимой составной частью технологического процесса и задача заключается в выборе таких условий электролиза, при которых ионы разряжаются в желаемом соотношении.

Однако, несмотря на широкое распространение явлений совместного разряда, современные теории электродной поляризации концентрируют свое внимание главным образом на процессах разряда отдельных ионов (H^+ , Cl^- , Me^+ и т. п.).

Если оставить в стороне вопрос о распределении электронов между различными сортами разрядившихся ионов, как совершенно неясный, то, как видно из приведенных примеров, рассмотрение хотя бы качественных зависимостей между заданной плотностью тока и господствующими электродными потенциалами, в случае совместного разряда двух и более ионов, представляет несомненный интерес. Такое исследование позволяет получить более определенные данные о характере электродной поляризации, сопровождающей каждый из совместно разряжающихся ионов. Примером этого может служить разобранный нами ранее случай совместного разряда ионов цинка и водорода¹.

В настоящей работе делается попытка рассмотреть некоторые особенности и сравнить поляризационные кривые процессов совместного осаждения двух металлов из растворов их роданистых и цианистых комплексных солей.

В качестве объекта исследования выбрана латунь—сплав меди и цинка².

В области проведения эксперимента были предприняты меры для осуществления более чистых условий опыта: тщательная очистка исходных реактивов, работа с электролизером, исключаям сопркосновение резиновых и корковых деталей с электролитом (рис. 1), инертная атмосфера внутри прибора и т. п.

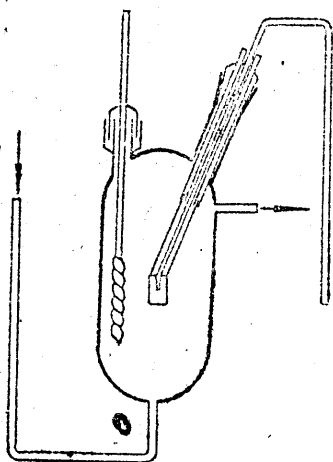


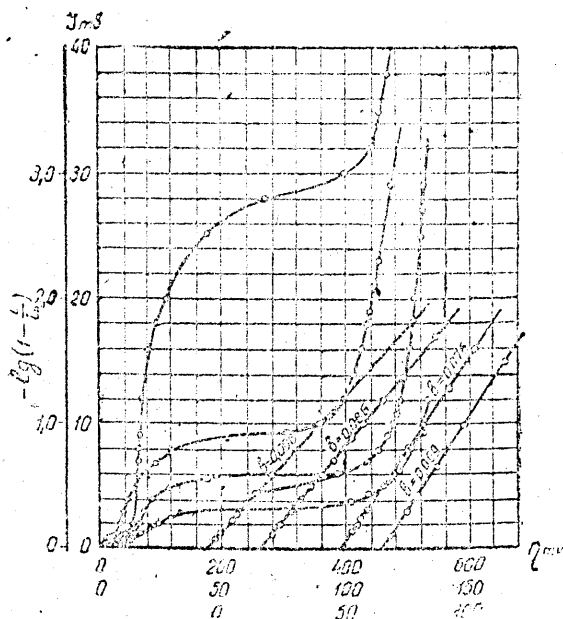
Рис. 1

Применение прямого компенсационного метода для снятия поляризационных кривых (с гарантированным потенциометром типа „РАПС“ и зеркальным гальванометром, как нульинструментом) было вполне надежным приемом для испытанных растворов с большой электропроводностью³.

Для суждения об изменениях истинной поверхности электрода в процессе снятия $\eta - i$ кривых был применен осциллографический метод измерения емкости двойного слоя, устанавливающегося на границе электрод — электролит⁴.

Поляризация при латунировании из роданистых комплексных электролитов

Растворы готовились из химически чистых $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4CNS , NaOH и NaHSO_3 (последний брался в качестве восстановителя). На рис. 2 представлена серия кривых потен-

Рис. 2. Зависимость поляризации от содержания в растворе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

- Раствор: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 20 г/л; NH_4CNS 225 г/л; NaHSO_3 10 г/л; NaOH 5 г/л; $i_n = 25$ мА.
- Раствор: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 г/л; NH_4CNS 225 г/л; NaHSO_3 10 г/л; NaOH 5 г/л; $i_n = 8$ мА.
- Раствор: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5 г/л; NH_4CNS 225 г/л; NaHSO_3 10 г/л; NaOH 5 г/л; $i_n = 5,5$ мА.
- Раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2,5 г/л; NH_4CNS 225 г/л; NaHSO_3 10 г/л; NaOH 5 г/л; $i_n = 1,9$ мА.

циал—плотность тока, полученных из растворов, содержащих одинаковое количество комплексообразователя и уксуснокислого цинка при различном содержании уксуснокислой меди. Как следует из рис. 2 и табл. 1, кривые имеют три явно выраженные ветви: плавные и

ТАБЛИЦА 1

Раст- творы (г/л)	Cu (CH ₃ COO) ₂ —20 Zn (CH ₃ COO) ₂ —10 NaHSO ₃ —10 NaOH —10 NH ₄ CNS —225		Cu(CH ₃ COO) ₂ —10 Zn(CH ₃ COO) ₂ —10 NaHSO ₃ —10 NaOH —10 NH ₄ CNS —225		Cu (CH ₃ COO) ₂ — 5 Zn (CH ₃ COO) ₂ —10 NaHSO ₃ —10 NaOH —10 NH ₄ CNS —225		Cu (CH ₃ COO) ₂ —2,5 Zn (CH ₃ COO) ₂ —10 NaHSO ₃ —10 NaOH —10 NH ₄ CNS —225	
	η мВ	$-\lg(1-i/25)$	η мВ	$-\lg(1-i/8)$	η мВ	$-\lg(1-i/5,5)$	η мВ	$-\lg(1-i/1,9)$
0,25	—	—	—	—	1,0	0,121	2,0	—
0,50	35,5	0,009	14,0	0,028	43,0	0,043	5,0	0,061
1,25	—	—	—	—	56,0	0,112	70,0	0,173
1,50	—	—	23,5	0,090	58,5	0,138	74,0	0,218
1,75	—	—	—	—	61,5	0,176	80,0	0,325
2,00	46,0	0,036	27,0	0,125	63,5	0,197	89,0	0,678
2,50	—	—	30,0	0,162	69,5	0,264	114,0	1,108
2,75	—	—	—	—	—	—	141,0	—
3,00	47,5	0,086	33,5	0,204	75,0	0,343	313,0	—
4,00	49,0	0,076	43,0	0,301	93,0	0,564	445,0	—
5,00	51,5	0,097	53,5	0,426	122,0	1,046	475,0	—
6,00	54,5	0,119	67,0	0,602	387,0	—	493,0	—
8,00	59,0	0,168	142,0	—	457,0	—	512,0	—
10,00	64,0	0,222	364,0	—	478,0	—	525,0	—
15,00	79,0	0,398	423,0	—	503,0	—	—	—
20,00	109,0	0,699	445,0	—	516,0	—	—	—
30,00	418,0	—	—	—	—	—	—	—
40,00	482,0	—	—	—	—	—	—	—

сравнительно небольшие изменения потенциала в первом участке кривой; резкий скачок потенциала (200—300 мВ) во втором участке и снова незначительные изменения потенциала в третьей ветви кривой.

Как выяснилось из анализа осадков и измерений выходов по току, в диапазоне первой ветви кривой осаждается только медь. Резкий скачок потенциала соответствует предельной плотности тока для разряда медных ионов ($i_{\text{пр}}$). Выше предельной плотности тока происходит совместный разряд Cu, Zn и H₂, характеризующийся очень отрицательными значениями потенциалов (около 1,2 В). При этом, чем меньше в растворе ионов (Cu²⁺), тем при более отрицательном потенциале идет осаждение ее и, соответственно, тем быстрее на-

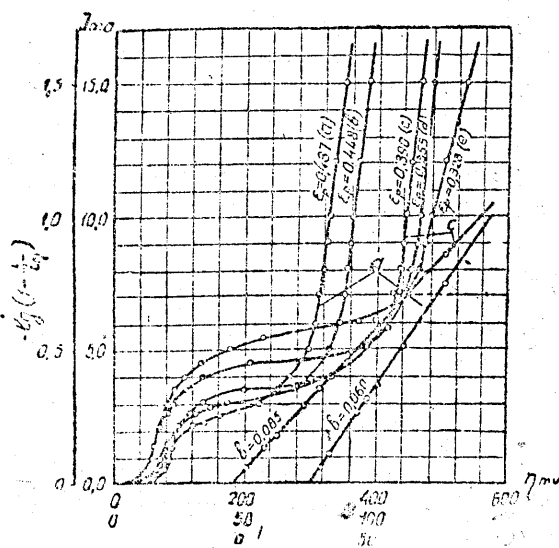


Рис. 3.

- а) Раствор: 5 г/л Cu(CH₃COO)₂; 5 г/л Zn(CH₃COO)₂; 800 г/л NH₄CNS; 5 г/л NaHSO₃; 5 г/л NaOH;
 б) Раствор: 5 г/л Cu(CH₃COO)₂; 5 г/л Zn(CH₃COO)₂; 585 г/л NH₄CNS; 5 г/л NaHSO₃; 5 г/л NaOH;
 в) Раствор: 5 г/л Cu(CH₃COO)₂; 5 г/л Zn(CH₃COO)₂; 450 г/л NH₄CNS; 5 г/л NaHSO₃; 5 г/л NaOH;
 г) Раствор: 5 г/л Cu(CH₃COO)₂; 5 г/л Zn(CH₃COO)₂; 338 г/л NH₄CNS; 5 г/л NaHSO₃; 5 г/л NaOH;
 е) Раствор: 5 г/л Cu(CH₃COO)₂; 5 г/л Zn(CH₃COO)₂; 180 г/л NH₄CNS; 5 г/л NaHSO₃; 5 г/л NaOH без размешивания

ступают для этого процесса предельные условия. Напротив, увеличение содержания меди в растворе ведет к расширению области разряда ее. Так, в растворе, содержащем 10 г/л $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 20 г/л $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, соотношение между основными компонентами таково, что здесь преимущественно имеет место процесс: $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$. Далее было исследовано влияние изменения концентрации комплексообразователя на величину и характер поляризации. Как следует из рис. 3, с увеличением концентрации комплексообразователя (с 180 до 800 г/л NH_4CNS) плотности тока, соответствующие предельным условиям ($i_{\text{пр}}$), пропорционально снижаются. При этом скачок потенциала, характеризующий $i_{\text{пр}}$, также уменьшается.

Такая зависимость $i-\eta$ от концентрации комплексообразователя может быть объяснена тем, что с увеличением количества его сближаются потенциалы осаждения Cu и Zn .

То обстоятельство, что от равновесного потенциала к потенциалу в первой точке (при малой силе тока) также наблюдается некоторый скачок, может быть объяснено перезарядкой ионов меди.

Следует заметить, что последний процесс также зависит от концентрации NH_4CNS в растворе. Анализ первого участка кривой $\eta-i$ показал, что данные его вполне удовлетворительно согласуются с уравнением концентрационной поляризации. С увеличением содержания роданистого аммония угол наклона $\eta/\lg\left(1-\frac{i}{i_{\text{пр}}}\right)$ в уравнении

$$\eta = \frac{RT}{nF} \lg\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right)$$
 уменьшается и при содержании комплексообразователя в пределах 600—800 г/л он составляет $\approx 0,058$. Очевидно, что отмеченная раньше⁵ зависимость величины предлогарифмического коэффициента в уравнении концентрационной поляризации от количества комплексообразователя в растворе (в данном случае NH_4CNS) наблюдается и здесь.

Что касается третьего участка кривой (выше первой предельной), то анализ его представлял большие трудности, вследствие течения здесь одновременно трех процессов: разряда ионов меди, цинка и водорода.

Кроме того, несмотря на значительное увеличение силы тока, пропускаемого через ванну, достичь явно выраженных предельных для разряда латуни условий не удалось. Последнее затруднение может быть объяснено незаметным переходом поляризационной кривой от участка ее, характеризующего совместный разряд трех ионов (Zn^+ , Cu^+ , H^+), к участку, где для металлических ионов наступают уже предельные условия, где выделяется главным образом водород.

Цианистый бинарный электролит

Как показали опыты, равновесные потенциалы в цианистых растворах значительно (на 300—400 mV) отрицательнее, чем в роданистых электролитах. В то же время диапазон плотностей тока, при которых происходит осаждение латуни, относительно возрастает (за счет уменьшения, почти исчезновения области разряда одной меди). Эта особенность, повидимому, может быть объяснена большей прочностью цианистого бинарного комплекса по сравнению с роданистым.

Более полную картину дали опыты с растворами, содержащими медный и цинковый комплекс в отдельности. Первоначально была приготовлена ванна состава: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 40,0 г/л, NaCN — 20 г/л, Na_2SO_4 — 40 г/л, Na_2CO_3 — 20 г/л. Электролиз проводился при комнатной температуре с различным перемешиванием. Как следует из дан-

ных табл. 2 и рис 4, кривые потенциал—плотность тока также состоят из трех ветвей. Анализ осадка и измерения выходов по току показали, что в первых участках кривых $\eta-i$ происходит разряд Cu -ионов с выходами по току, приведенными в табл. 3. Низкие вы-

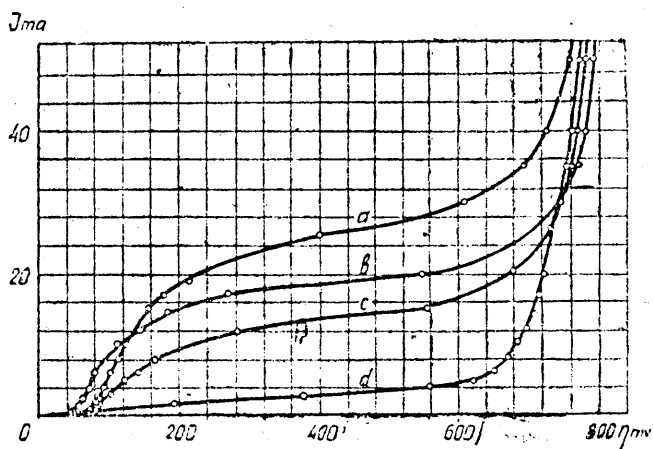


Рис. 4.

Раствор: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 40 г/л; NaCN 20 г/л; Na_2SO_4 40 г/л;
 Na_2CO_3 20 г/л.

- a) Перемешивание интенсивное (18 V) $\text{вр} = 0,390$ V
- b) Перемешивание среднее (17 V) $\text{вр} = 0,405$ V
- c) Перемешивание слабое (11 V) $\text{вр} = 0,397$ V
- d) Без перемешивания $\text{вр} = 0,410$ V

ТАБЛИЦА 2

i mA	a	b	c	d
Поляризация— η mV				
0,5	101,0	75,0	93,0	91,0
1,0	102,0	77,0	96,0	129,0
2,0	104,0	80,5	—	235,0
3,0	106,5	82,0	120,0	391,0
5,0	112,0	93,0	143,0	637,0
7,0	126,0	111,0	175,0	688,0
10,0	146,0	138,0	224,0	707,0
15,0	176,0	200,0	578,0	731,0
20,0	235,0	571,0	698,0	743,0
25,0	420,0	710,0	743,0	757,0
30,0	650,0	760,0	765,0	766,0
35,0	710,0	790,0	776,0	776,0
40,0	740,0	801,0	783,0	786,0
60,0	770,0	818,0	804,0	813,0
80,0	796,0	831,0	824,0	834,0
100,0	817,0	840,0	839,0	850,0

хода металла при малых i_k объясняются как коррозией меди, которая в избытке свободного цианида оказалась очень значительной, так и совместным с медью выделением водорода.

Скачок потенциала, следующий за областью наиболее высоких выходов по току, соответствует, очевидно, предельной для разряда Cu -ионов плотности тока. Ветвь поляризационной кривой, следующая за $i_{\text{пр}}$, охватывает область совместного выделения меди и водорода. Как следует из табл. 3, вы-

хода по току здесь с повышением плотности тока понижаются (69,0; 58,7% и т. д.).

Явно выраженная зависимость величины предельной плотности тока для Cu от перемешивания (см. рис. 4) указывает на то обстоятельство, что поляризация здесь в значительной своей части обусловлена концентрационными явлениями, что полностью согласуется с выводами О. А. Есина и Е. А. Алфимовой⁶.

В дальнейших опытах поляризационные кривые были получены для раствора, содержащего только один уксуснокислый цинк, к которому впоследствии добавлялась уксуснокислая медь сначала в незначительных по отношению к цинку, затем в соизмеримых количествах, примерно соответствующих тем, которые обычно применяются

при латунировании. Одновременно с введением $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ приходилось добавлять и NaCN в размерах, обеспечивающих связывание меди в комплексе.

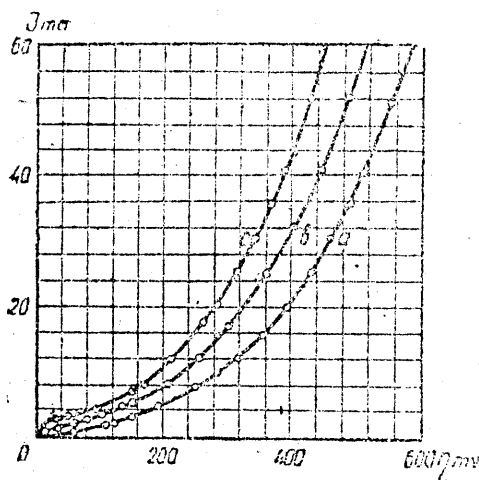


Рис. 5

температуре электролита. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ поляризация закономерно уменьшается, что следует, повидимому, отнести за счет имеющей здесь место деполаризации.

По характеру кривые $\eta - i$ латунирования не отличаются от таковых для случая осаждения одного цинка (кривая а), за тем исключением, что при наличии в растворе ионов Cu^+ в начале поляризационной кривой имеется явно выраженный участок, характеризующий процесс $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$. Участок этот, однако, во всех случаях очень мал, так как предельные для ионов Cu^+ условия наступают быстро.

Проведенное исследование электродных процессов при совместном осаждении двух металлических ионов позволяет заключить: несмотря на то, что цинк и медь сильно отличаются друг от друга по их равновесным потенциалам, работа, необходимая для их совместного катодного выделения, уменьшается за счет энергии образования твердых растворов и химических соединений. Иначе говоря, деполаризация у этих металлов способствует их совместному разряду.

Однако гальваническое латунирование в приемлемой для гальваностегии форме может быть осуществлено только при условии введения ионов меди и цинка в состав их устойчивых комплексных соединений⁷.

Сравнение хода поляризационных кривых для процесса совместного разряда меди и цинка из растворов их комплексных роданистых и цианистых солей показывает, что в первом случае (из роданистых растворов) ветвь кривой, соответствующая осаждению меди, значительно более выявлена. Это соответствует тому экспериментальному факту, наблюдаемому нами ранее, что при электролизе некоторых бинарных электролитов, пригодных для гальванического латунирования (например, тиосульфатных и роданистых), имеет место значительный диапазон плотности тока, при которых на катоде идет процесс осаждения одной меди.

Как известно, в цианистых ваннах, наоборот, при самых малых плотностях тока начинается совместное осаждение меди и цинка с образованием латуни.

Наконец, из анализа поляризационных кривых для роданистых

ТАБЛИЦА 3

Зависимость выхода по току меди от плотности тока при электролизе цианистых растворов

i mA	D_k a/dm ²	η выход по току %
1,5	0,02	25,0
3,0	0,043	75,0
5,0	0,070	97,4
7,0	0,10	97,0
10,0	0,143	100
15,0	0,214	100
25,0	0,357	69
50,0	0,714	58,7

На рис. 5 приведены поляризационные кривые, снятые при одинаковом перемешивании и

бинарных электролитов следует, что присутствие ионов цинка не сказывается на характере электродной поляризации меди. Попрежнему, как и для растворов, содержащих одну комплексную медь, поляризация зависит главным образом от концентрационных изменений, происходящих в прикатодном слое.

ВЫВОДЫ

1. Сделана попытка изучения катодной поляризации при совместном выделении двух металлических ионов из растворов комплексных солей.

2. Показано, что действительное изменение катодной поляризации в основном охватывается уравнением:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_{пр.}} \right),$$

т. е. носит концентрационный характер.

3. Соотношение, в котором происходит разряд отдельных ионов из бинарных электролитов, зависит от многих факторов и, в первую очередь, от устойчивости комплексных соединений, а также от поляризации и деполяризации, сопровождающих процесс.

ELECTRODE POLARIZATION IN THE JOINT PRECIPITATION OF TWO METALS FROM SOLUTIONS OF THEIR COMPLEX SALTS

A. Levin and V. Sotnikova

Summary

1. An attempt has been made of studying the cathode polarisation in the joint separation of two metal ions from solutions of complex salts.

2. It has been demonstrated that the actual change in cathode polarization is essentially described by the equation:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_{lim.}} \right),$$

i. e. has a concentrational character.

3. The ratio at which the decomposition of separate ions takes place from binary electrolytes depends on many factors and, first of all, on the stability of complex compounds as well as on the polarization and depolarization accompanying the process.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Есин и А. Левин. ЖОХ, 6, 1532 (1936). — 2. А. Левин. Ж. Пр. хим. (в печати). — 3. А. Левин. Исследование электродных процессов при осаждении металлов из растворов их простых солей, Кандидатская диссертация, Свердловск (1936). — 4. А. Левин и В. Сотникова. ЖОХ, 13, 661 (1943). — 5. А. Левин. ЖФХ, 15, 7—8, 948 (1941). — 6. О. Есин и Е. Алфимова. ЖФХ, 8, 137 (1936); см. также О. Essin и. Mataurew. Z. phys. Chem., A, 174, 384 (1935). — 7. А. Левин. Электродные процессы при осаждении металлов из растворов их комплексных солей, Диссертация, Свердловск (1942).

Поступило в Редакцию
8 февраля 1943 г.