

СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД НА КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЦИНКА

О. Есин и А. Балабай

Согласно общей теории совместного разряда различных сортов ионов, развитой ранее¹ и проверенной на результатах ряда экспериментальных работ², отношение выходов по току для любых двух (из любого числа) совместно разряжающихся ионов в случае необратимого электролиза может быть представлено уравнением, которое в нашем частном случае (совместного разряда ионов Zn^{++} и H^{+}) напишется так:

$$\frac{A_{Zn}}{A_H} = \frac{C_{Zn} f_{Zn}^0 \left(\frac{f'_{Zn}}{f_{Zn}^0} e^{-\alpha_{Zn}} - \frac{\Phi'_{Zn}}{\Phi_{Zn}^0} \right) \left(a_H \Phi'_H e^{+\beta_H} + d_H f'_H e^{-\alpha_H} \right)}{C_H f_H^0 \left(\frac{f'_H}{f_H^0} e^{-\alpha_H} - \frac{\Phi'_H}{\Phi_H^0} \right) \left(a_{Zn} \Phi'_{Zn} e^{+\beta_{Zn}} + b_{Zn} f'_{Zn} e^{-\alpha_{Zn}} \right)}, \quad (1)$$

где A — выход по току соответствующего продукта, C — брутто концентрация ионов, f^0 — их коэффициент активности во всей массе электролита, f' — то же b при электродном слое, Φ^0 — произведение константы пропорциональности между электролитической упругостью растворения и концентрацией соответствующего осаждающегося вещества на его коэффициент активности, Φ' — то же для границы электрод — электролит, константы же a и b суть коэффициенты в зависимостях между величинами электролитической упругости растворения и концентрации ионов, с одной стороны, и плотностью тока — с другой. Через α_i и β_i обозначено:

$$\alpha_i = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_i) n_i F}{RT}, \quad \beta_i = \frac{\varepsilon_i n_i F}{RT}, \quad (2)$$

где ε — потенциал, господствующий на электроде при заданных условиях совместного разряда, ε_i — обратимый потенциал, а n_i — валентность ионов, i — сорта, $F = 96500$, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

При рассмотрении конкретного случая совместного разряда ионов Zn^{++} и H^{+} из водных растворов их сульфатов необходимо учесть следующие дополнительные соотношения:

1. Так как цинк осаждается практически в виде отдельной от H_2 твердой фазы и электролитическая упругость растворения его почти не меняется с плотностью тока (т. е. почти вся поляризация при разряде ионов Zn^{++} сводится к концентрационной), то, очевидно, что

$$\Phi'_{Zn} = \Phi_{Zn}^0 = \text{const. и } a_{Zn} = 0.$$

2. Так как взаимодействие между молекулами газообразного водорода (H_2) незначительное, то можно считать коэффициент актив-

ности H_2 независимым от концентрации водорода и равным единице. Так как, с другой стороны, при нормальных условиях ($P_{H_2} = 1 \text{ ат}$, $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ и $c_{H^+}f_{H^+} = 1$) $\epsilon_H = 0$, то и константа пропорциональности между электролитической упругостью растворения и давлением H_2 тоже равна единице.

Следовательно:

$$\Phi'_H = \Phi^\circ_H = 1.$$

3. Так как на катоде разряжаются лишь два сорта ионов, то согласно закону Фарадея:

$$A_{Zn} + A_H = 1.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (1), заменяя в нем α и β из уравнения (2) и имея в виду, что

$$e^{+\beta_H} = C_{H^+} f_{H^+}^\circ \quad (\text{так как } \epsilon_H = 0 + \frac{RT}{F} \ln f_{H^+}^\circ C_{H^+}),$$

получим:

$$\frac{1 - A_{Zn}}{A_{Zn}} = \frac{C_{Zn} f_{Zn}^\circ}{b_{Zn} f_{Zn}} \frac{\left(\frac{f_{Zn}}{f_{Zn}^\circ} e^{-\frac{\epsilon_{Zn} 2F}{RT}} \cdot e^{+\frac{\epsilon_{Zn} 2F}{RT}} \right) \left(a_H + b_H f_{H^+}^\circ e^{-\frac{\epsilon_F}{RT}} \right)}{\left(\frac{f_H}{f_H^\circ} C_{H^+} f_{H^+}^\circ e^{-\frac{\epsilon_F}{RT}} - 1 \right)} \quad (3)$$

Рассмотрим теперь, какова будет зависимость выхода по току цинка от концентрации ионов H^+ , если концентрация ионов Zn^{++} , плотность тока и температура электролита поддерживаются постоянными, т. е. получим из общего уравнения (3) частную зависимость. Эта зависимость сильно упростится, если мы ограничимся рассмотрением выходов по току цинка, равных и больших 0,5 (50%). В этом случае господствующий на электроде потенциал ϵ определяется в основном ионами цинка и при наших условиях постоянства концентрации ионов Zn^{++} , плотности тока и температуры будет величиной постоянной, как это видно из рис. 1. Действительно, пока D_H лежит при заданной плотности тока ниже D_{Zn} (или в крайнем случае равна ей), т. е. пока

$$A_{Zn} = \frac{D_{Zn}}{D_{Zn} + D_H} \geq 0,5,$$

господствующий потенциал определяется кривой для цинка, и так как концентрация последнего, плотность тока и температура постоянны, то и ϵ постоянен при любой C_H , лежащей ниже D_{Zn} .

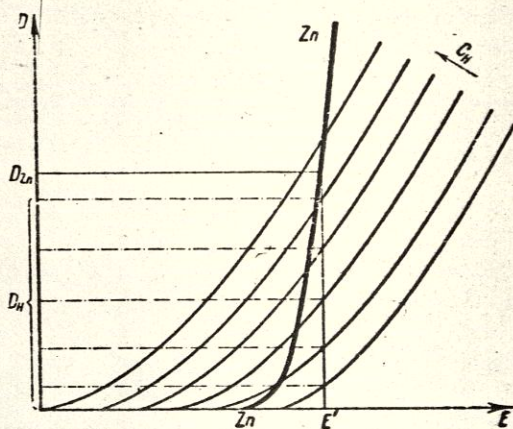


Рис. 1.

Соответствующие опыты определения потенциала, господствующего на катоде при совместном разряде ионов Zn^{++} и H^+ , проведенные нами с помощью прямого компенсационного метода в условиях электролиза, данных в работе П. Рентгена и Х. Хогеля³, подтверждают это положение, как это видно из нижеследующих табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 1

Состав электролита в г/л		ϵ_h в В при плотностях тока в А/м ²				
Zn (метал.)	H ₂ SO ₄ (своб.)	250	750	1250	2000	3000
20,8	52	-0,91	-0,96	-0,98	-0,97	-1,0
21,7	163	-0,92	-0,95	-0,97	-0,98	-1,0
20,8	251	-0,92	-0,97	-0,99	-0,99	-1,0
21,0	367	-0,92	-0,95	-0,97	-0,98	-1,0
Среднее		-0,92	-0,96	-0,98	-0,98	-1,0

ТАБЛИЦА 2

Состав электролита в г/л		ϵ_h в В при плотностях тока в А/м ²				
Zn (метал.)	H ₂ SO ₄ (своб.)	250	750	1250	2000	3000
80,1	53	-0,87	-0,89	-0,99	-0,91	-0,93
76,8	166	-0,87	-0,89	-0,90	-0,92	-0,93
78,4	260	—	-0,89	-0,91	-0,92	-0,93
79,7	358	-0,86	-0,88	-0,90	-0,91	—
Среднее		-0,87	-0,89	-0,90	-0,91	-0,93

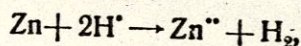
Если мы теперь в первом приближении примем величины f'_{Zn} , f_{Zn}^0 , f_H и f_H^0 за постоянные, то уравнение (3) для рассматриваемого случая постоянства концентрации ионов Zn^{++} , плотности тока и температуры примет вид:

$$\frac{A_{Zn}}{1 - A_{Zn}} = \frac{K'}{K''C_H - K'''}.$$

(так как кроме C_H все остальные величины в этом случае постоянны). Преобразуя последнее выражение получим:

$$A_{Zn} = \frac{\frac{K'}{K''}}{C_H + \frac{K' - K'''}{K''}} = \frac{K_1}{K_2 + C_H}.$$

Так как, однако, в процессе электролиза катодный цинк подвергается коррозии⁴:



то выход его по току будет меньше на величину, пропорциональную скорости коррозии, которую можно считать (при постоянстве концентрации ионов Zn^{++} , температуры и плотности тока) пропорциональной

квадрату концентрации ионов водорода. Таким образом окончательно искомая зависимость A_{Zn} от C_{H^+} при постоянных C_{Zn} , D_k и T_H напишется:

$$A_{Zn} = \frac{K_1}{K_2 + C_{H^+}} - K_3 C_{H^+}^2. \quad (4)$$

Справедливость уравнения (4) была проверена на экспериментальном материале, данном в работе П. Рентгена и Х. Хогеля ⁶. В табл. 3, 4 и 5 дана сводка результатов этой проверки. Соответствующие экспериментальные точки были взяты из графиков цитированной работы; по трем из них определялись константы K_1 , K_2 и K_3 . Концентрация ионов H^+ , данная в таблицах, точно так же как и в работе П. Рентгена и Х. Хогеля ³, в граммах H_2SO_4 при подстановке в уравнение (4) пересчитывалась на *грамм-эквивалент/литр*.

ТАБЛИЦА 3

Во всех опытах $D_{Zn} = 80 \text{ г Zn/л}$

C_{H^+} в г $H_2SO_4/л$	A_{Zn} в % при плотностях тока в $A/м^2$									
	250		750		1250		2000		3000	
	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.
50	99,0	99,0	97,8	97,6	97,0	97,0	96,4	96,7	96,2	96,2
100	97,5	97,5	96,6	96,5	96,0	95,8	95,7	95,7	95,5	95,4
150	95,5	95,4	95,1	95,0	94,7	94,7	94,7	94,6	94,6	94,6
200	93,0	93,0	93,6	93,6	93,8	93,4	93,8	93,5	93,8	93,6
250	89,9	89,9	92,1	92,1	92,6	92,1	92,8	92,2	92,8	92,5
300	86,4	86,4	90,6	90,6	91,0	90,9	91,4	91,0	91,7	91,5
350	82,4	82,4	88,9	89,0	89,4	89,4	89,8	89,6	90,1	90,2
400	78,0	78,0	—	—	—	—	88,0	88,0	—	—

ТАБЛИЦА 4

Во всех опытах $C_{Zn} = 50 \text{ г Zn/л}$

C_{H^+} в г $H_2SO_4/л$	A_{Zn} в % при плотностях тока в $A/м^2$									
	250		750		1250		2000		3000	
	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.
50	98,0	98,0	96,0	96,3	95,0	95,6	93,3	94,3	92,1	92,5
100	96,0	95,8	93,6	94,0	92,6	93,1	90,7	91,8	89,7	90,0
150	93,5	93,5	91,3	91,8	89,9	90,7	88,2	89,6	87,3	88,1
200	—	—	89,2	90,7	88,0	88,4	86,2	87,1	85,0	86,0
250	87,9	88,1	87,5	87,7	86,3	86,2	84,6	84,9	83,8	84,1
300	84,4	84,9	85,7	85,8	84,8	84,2	83,0	82,8	82,0	82,2
350	81,0	81,2	84,0	84,0	83,0	82,2	81,6	80,9	80,4	80,4
400	—	—	82,3	82,3	—	—	—	—	79,0	78,7

Как видно из приведенных таблиц, уравнение (4) вполне удовлетворительно согласуется с данными опытов. Таким образом предположенная ранее общая теория совместного разряда подтверждается экспериментальным материалом и в этом случае, как и в ряде других.

Необходимо еще отметить следующее обстоятельство. При выводе общего уравнения совместного разряда для любых сортов ионов был принят общий эмпирический вид для зависимости электролитической упругости растворения и концентрации ионов в приэлектродном слое от плотности тока ¹:

$$\begin{aligned} P' &= P_0 \pm a_1 D \pm a_2 D^2 \pm \dots \\ C &= C_0 \mp b_1 D \mp b_2 D^2 \mp \dots \end{aligned}$$

Это было вызвано общностью поставленной задачи, с одной стороны, и недостаточной математической разработанностью общей теории электролитической поляризации — с другой. Поскольку, однако, каждый из наших сортов ионов имеет свой специфический, определяющий скорость его разряда вид поляризации, и так как теория сверхнапряжения водорода сделала в последнее время значительные успехи, то нам кажется целесообразным показать здесь, что применение наиболее близко согласующейся с экспериментом теории Эрдей-Груца и Фольмера ⁵, вытекающей, как это показал Герней ⁶, из положений квантовой механики, приводит нас к тому же виду уравнения для совместного разряда ионов Zn^{++} и H^{+} , как и уравнение (4), с той лишь разницей, что коэффициенты K_1 , K_2 и K_3 будут иметь другое выражение.

ТАБЛИЦА 5
Во всех опытах $C_{Zn} = 20 \text{ г Zn/л}$

$C_{H^{+}}$ в г $H_2SO_4/л$	A_{Zn} в % при плотностях тока в A/cm^2							
	250		750		1250		3000	
	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.	Найд.	Вычисл.
50	94,1	93,1	89,9	89,9	87,7	86,2	80,2	80,0
100	91,0	90,0	84,0	84,5	82,0	81,1	75,3	74,8
150	86,2	86,0	79,7	79,7	78,0	76,6	70,9	70,3
200	—	—	75,5	75,4	72,6	72,6	66,6	66,3
250	77,1	77,0	71,8	71,6	69,3	69,0	62,9	62,7
300	71,8	71,8	68,1	68,1	65,4	65,6	59,8	59,6
350	66,0	66,0	65,0	65,0	62,0	62,7	56,7	56,7
400	—	—	—	—	60,0	60,0	—	—

Согласно этой теории плотность тока, которая может быть получена при разряде ионов водорода, если на электроде господствует потенциал ϵ , выражается следующим уравнением:

$$D_H = K_4 C_{He}^{-\frac{\epsilon F_2}{RT}} - K_5 P_{He}^{+\frac{\epsilon F_2}{RT}} \quad (5)$$

Соответствующее выражение для разряда ионов цинка может быть написано следующим образом:

$$D_{Zn} = K_6 C_{Zn}^{++} - K_7 e^{+\frac{\epsilon 2F}{RT}} \quad (6)$$

(так как $\epsilon = \epsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln (C_{Zn} - b_{Zn} D_{Zn}) f_{Zn}$, если, как и ранее, считать, что поляризация при разряде ионов Zn^{++} обязана лишь изменению их концентрации в приэлектродном слое).

Отношение выходов по току будет, следовательно, равно:

$$\frac{A_{Zn}}{A_H} = \frac{A_{Zn}}{1 - A_{Zn}} = \frac{D_{Zn}}{D_H} = \frac{K_6 C_{Zn} - K_7 e^{+\frac{\epsilon F_2}{RT}}}{K_4 C_{He}^{-\frac{\epsilon F_2}{RT}} - K_5 P_{He}^{+\frac{\epsilon F_2}{RT}}} \quad (7)$$

При условии постоянства C_{Zn} , T и D_k , а также при $A_{Zn} \geq 0,5$ все величины уравнения (7) кроме C_H постоянны и, следовательно,

$$\frac{A_{Zn}}{1 - A_{Zn}} = \frac{K'}{K''C_H - K'''} ,$$

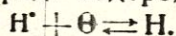
откуда

$$A_{Zn} = \frac{\frac{K'}{K''}}{C_H - \frac{K' - K'''}{K''}} = \frac{K'}{K_2 + C_H} . \quad (7a)$$

Учтя еще коррозию цинка, мы получим уравнение, тождественное по виду с уравнением (4):

$$A_{Zn} = \frac{K'}{K_2 + C_H} - K_3 C_H^2 . \quad (7b)$$

Уравнение (5) было получено при учете скоростей как прямой, так и обратной реакции разряда водородных ионов:



Как было показано ранее, учет скорости обратной реакции дает не только более точное выражение для величины сверхнапряжения водорода, но и позволяет на основе теории Эрдей-Груц и Фольмера объяснить своеобразное влияние концентрации ионов H^+ на сверхнапряжение водорода в согласии с работами акад. А. Н. Фрумкина⁸. Если же принять во внимание лишь скорость прямой реакции ($H^+ + \Theta \rightarrow H$), как это обычно делают при выводе эмпирического уравнения Тафеля⁹ ($\eta = a + b \lg D$), то константа K''' в уравнение (7a) исчезает, и получается уравнение вида:

$$A_{Zn} = \frac{K_1}{K_1 + C_H} - K_3 C_H , \quad (8)$$

где $K_2 = K_1$. Как показывает табл. 6, константы K_1 и K_2 , полученные из опыта, весьма близки между собою (но не равны), т. е. с известным приближением можно считать K''' , а тем самым и скорость обратной реакции, весьма малой и пользоваться, таким образом уравнением (8).

ТАБЛИЦА 6

Плотность тока в А/м ²	250	750	1250	2000	3000
Концентрация Zn ⁺⁺ в электролите					
$C_{Zn} = 80 \text{ г Zn/l}$	$K_1 = 134,6$ $K_2 = 134,6$ $K_3 = 0,00245$	$K_1 = 81,89$ $K_2 = 82,8$ $K_3 = 0,0004$	$K_1 = 96,96$ $K_2 = 98,94$ $K_3 = 0,0004$	$K_1 = 109,4$ $K_2 = 112,0$ $K_3 = 0,00045$	$K_1 = 158,31$ $K_2 = 163,54$ $K_3 = 0,0005$
$C_{Zn} = 50 \text{ г Zn/l}$	$K_1 = 73,26$ $K_2 = 73,85$ $K_3 = 0,0018$	$K_1 = 40,2$ $K_2 = 40,7$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 35,79$ $K_2 = 36,4$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 34,57$ $K_2 = 35,61$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 37,6$ $K_2 = 39,6$ $K_3 = 0,0$
$C_{Zn} = 20 \text{ г Zn/l}$	$K_1 = 32,74$ $K_2 = 33,82$ $K_3 = 0,0027$	$K_1 = 14,4$ $K_2 = 15,0$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 14,07$ $K_2 = 15,3$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 12,06$ $K_2 = 13,6$ $K_3 = 0,0$	$K_1 = 12,0$ $K_2 = 14,0$ $K_3 = 0,0$

Резюме

1. Исходя из общего уравнения совместного разряда различных сортов ионов, была выведена зависимость выхода по току цинка от концентрации ионов водорода в электролите.

2. Полученное уравнение было проверено на экспериментальных данных работы П. Рентгена и Х. Хогеля и показало вполне удовлетворительную сходимость с опытом.

3. Кроме того, установлено, что найденное уравнение может быть точно так же получено, применяя теорию сверхнапряжения водорода Эрдей-Груц и Фольмера.

Электрохимический сектор Уральского физико-химического института („Уралфизхим“).

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Essin, Ztschr. physikal. Chem. 164, 87, 1933; см. также доклад на сессии совета Уральского филиала Академии наук, 1—16 июля 1933 г., Свердловск.
2. P. Sauerwald, Ztschr. anorg. Chem. 111, 243, 1920; W. Greutzfeld, *ibid.* 121, 25, 1922; R. Abegg, Ztschr. Elektrochem. 12, 457, 1905; F. Foerster u. F. Jorrc, Ztschr. anorg. Chem. 25, 158, 1899; О. Essin, 21 Ztschr. Elektrochem. 32, 107, 1927; О., Essin u. E. Alfimowa, Ztschr. physikal. Chem. 162, 44, 1932.
3. P. Röntgen u. H. Högel, Metall u. Erz. 25, 291, 319, 1928.
4. См., например, C. A. Hansen, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 60, 206, 1918.
5. Erdëy-Gruz u. Volmer, Ztschr. physikal. Chem. 150, 209, 1930.
6. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. 134, 137, 1931.
7. С. Essin, Ztschr. physikal. Chem. (в печати).
8. А. Frumkin, Ztschr. physikal. Chem. 164, 121, 1933.
9. J. Tafel, Ztschr. physikal. Chem. 50, 641, 1905; см. также G. Westrip, Journ. Chem. Soc. 125, 1112, 1924.

GEMEINSAME ENTLADUNG AUF DER KATHOD BEI ELEKTROLYS DER Zn

О. Essin u. А. Balabaj

(Zusammenfassung)

1. Aus dem allgemeinen Ausdruck für die gemeinsame Entladung der verschiedenen Ionenarten ausgehend, wurde die Beziehung zwischen der kathodischen Zn-Stromausbeute und H-Ionenkonzentration im Elektrolyten abgeleitet.

2. Die erhaltene Gleichung wurde zu den Versuchen von P. Röntgen und H. Högel angewandt und die Prüfung zeigte die befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

3. Ausserdem wurde gezeigt, dass man dieselbe Beziehung für die Stromausbeute an Zn bei der Anwendung der Überspannungstheorie von Erdëy-Gruz und Volmer erhält.

Отв. редактор Э. В. Шпольский.

Техн. редактор Е. Майзиль.

ГТТИ № 86. Индекс Т-60. Тираж 2000 + 50 отд. отт. Сдано в набор 23/V 1934 г. Подп. в печ. 26/VIII 1934 г. Формат бумаги 72 × 110. Авторск. лист. 12,5. Бум. лист. 4 1/2. Печ. зм. в бум. листе 124300. Заказ № 942. Уполномоч. Главлита № 848101. Выход в свет сентябрь 1934 г.

3-я типография ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.