НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

III. ОБ УСЛОВИЯХ СБЛИЖЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ЗА СЧЕТ ЭНЕРГИИ, ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

Совместное выделение двух металлов может наступить в том случае, когда в результате достижения предельного тока диффузии потенциал для более благородного металла поднимется до значений, соответствующих выделению менее благородного. Однако в этих условиях образуются осадки плохого качества, не представляющие практического интереса.

Обычно сплавы двух или нескольких металлов получаются в процессе соосаждения этих металлов при токах, далеких от предельного. Условиями такого соосаждения являются либо близость равновесных потенциалов этих металлов в данном растворе, либо возможность сближения их в процессе осаждения.

В настоящей работе мы не будем останавливаться на имеющем большое значение для проблемы электроосаждения сплавов методе сближения потенциалов выделения путем введения в раствор специально подобранных в каждом случае комплексообразователей. Эти комплексообразователи могут влиять на процесс двояким образом: во-первых, меняя энергетическое состояние ионов в растворе—его активность, и, во-вторых, оказывая специфическое влияние на кинетику разряда ионов.

В настоящей статье будет рассмотрен вопрос о том, в какой мере сдвиг потенциала разряда ионов, возникающий в результате изменения парциальной молярной энергии компонента при его вхождении в сплав [1], способствует сближению потенциалов их выделения.

Термодинамический анализ вопроса показывает, что, в результате выделения энергии смешения, потенциалы обоих компонентов оказываются смещенными в положительную сторону. В итоге может случиться, что, несмотря на наличие значительного смещения потенциалов выделения каждого компонента, сближения потенциалов не произойдет. Это будет иметь место в том случае, если величина сдвига потенциалов окажется одного и того же порядка для обоих металлов. Более того, в некоторых случаях сдвиг потенциалов выделения может привести даже к некоторому увеличению разницы потенциалов осаждения и потребует принятия добавочных мер для обеспечения возможности совместного выделения металлов.

Удобнее всего рассмотреть связь между смещением потенциалов осаждения металлов за счет энергии взаимодействия и сближением потенциалов, на примере сплавов типа AB, относящихся к числу систем, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов.

На рис. 1 схематически представлено изменение свободной энергии системы $\Delta\Phi$ при образовании сплавов различных концентраций. На том же рисунке представлена зависимость от состава сплава парциальных молярных свободных энергий $\overline{\Phi}_A$ и $\overline{\Phi}_B$ соответственно для компонентов A и B. Предположим, что компонент A более электроотрицателен, чем компонент B, и ионы обоих компонентов одновалентны в данном растворе. В этом случае металл A начинает выделяться в ранее начавший осаждаться компонент B при потенциале, более положительном, чем его равновесный потенциал,

на величину $\overline{\Phi}/nF = Ba'/nF$; сближение потенциалов осаждения оказывается при этом предельным. В том случае, когда компонент А содержится в сплаве уже в значительном количестве, потенциал осаждения компонента В оказывается также смещенным в положительную сторону на величину, пропорциональную изменению парциальной молярной свободной энергии компонента В, равную Φ_B.

На рис. 1 представлен случай соосаждения сплава 20% атомных А и 80% атомных В (точка X). Величина изменения парциальной молярной свободной энергии для компонента А будет равна xa, а для компонента В — xb. Сближение потенциалов осаждения будет пропорционально величине $xa - xb$. Нетрудно заметить, что разность $xa - xb$, а следовательно, и величина сближения потенциалов осаждения уменьшаются с увеличением концентрации компонента А. При составе сплава 50% А и 50% В разность $xa - xb$ становится равной нулю, и, соответственно, сближения потенциалов наблюдаться не будет, хотя энергия смешения для сплава этого состава может быть весьма значительной. Если концентрация электроотрицательного компонента А больше 50%, то, как это видно из приводимой схемы, сдвиг потенциала для электроположительного металла (В) окажется бо́льшим, чем для электроотрицательного компонента (А), и вместо сближения потенциалов будет наблюдаться, наоборот, увеличение разности потенциалов выделения. Следовательно, в данном случае потребуется принимать дополнительные меры (например, добавление комплексообразователя) для сближения потенциалов.

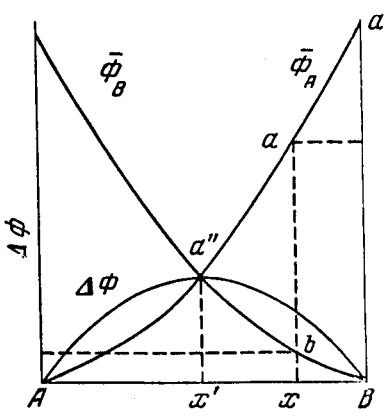


Рис. 1. Зависимость изменения интегральной и парциальных молярных свободных энергий компонентов сплава от концентрации

При переходе к системам с другим характером взаимодействия компонентов (например, с образованием химических соединений) максимум на кривой ΔΦ может быть смещен относительно состава 50% А и 50% В. В этом случае состав сплава, начиная с которого сближение потенциалов наблюдаться уже не будет, также закономерно изменится.

Все сказанное относится к случаю разряда одновалентных ионов металлов, но будет справедливо и в том случае, если ионы компонентов А и В имеют любую, но одинаковую валентность. В том случае, если валентность различна, эффект сближения потенциала осаждения может быть увеличен, или, наоборот, уменьшен. Величина сближения потенциалов осаждения в этом случае может быть выражена в виде $\frac{\overline{\Phi}_A}{n_A F} - \frac{\overline{\Phi}_B}{n_B F} = \Delta E$.

В том случае, если $n_A < n_B$, эффект сближения потенциалов увеличивается, если же $n_A > n_B$, то эффект сближения потенциалов уменьшается и ΔE при большом отличии n_A от n_B может стать отрицательной величиной, т. е. вместо сближения потенциалов произойдет некоторое увеличение разницы в потенциалах осаждения.

Таким образом, используя возможности сближения потенциалов разряда ионов металлов за счет энергии, выделяющейся при смешении сплава, можно получать сплав не выше определенного содержания электроотрицательного компонента.

Из выше сказанного вытекает, что объяснение сближения потенциалов за счет энергии смешения при образовании сплава не может быть применимо к сплавам любого произвольного состава.

На рис. 2 схематически представлены поляризационные кривые для выделения металлов A и B и суммарная кривая для выделения сплава. Сплошными линиями даны кривые без учета смещения потенциалов выделения за счет энергии смешения, пунктирными — поляризационные кривые при наличии сдвига потенциалов разряда компонентов сплава. Поляризационная кривая при наличии взаимодействия компонентов сплава окажется смещенной в положительную сторону (например, для $I = I_p$ на величину, равную $E_p - E_p'$).

Наличие сдвига потенциалов приводит также к перераспределению токов, идущих на разряд тех или иных ионов. Так, если исходить из поляризационных кривых для процессов выделения чистых компонентов, то

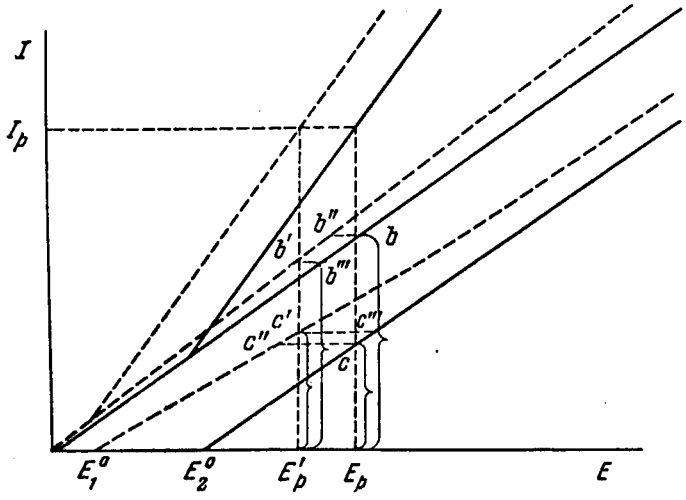


Рис. 2

количества выделяющихся металлов должны быть пропорциональны плотностям токов соответственно $E_p c$ и $E_p b$. Смещение же потенциалов разряда ионов компонентов при их вхождении в сплав приводит к изменению этих соотношений, и количества выделяющихся металлов становятся пропорциональными величинам $E_p' c'$ и $E_p' b'$.

Из схемы рис. 2 видно, что в том случае, когда сближение потенциалов разряда ионов металлов обусловлено энергией смешения, суммарная поляризационная кривая должна всегда лежать в области потенциалов более положительных, чем это соответствует поляризационным кривым, характеризующим процессы разряда ионов с образованием чистых металлов.

Смещение поляризационной кривой при осаждении сплава в область более электроотрицательных потенциалов по сравнению с кривой, полученной суммированием кривых выделения чистых компонентов, и тем более по сравнению с поляризационными кривыми для процессов электроосаждения чистых металлов, указывает на наличие иных причин сближения потенциалов разряда ионов. Такого рода причинами могут оказаться изменение энергетического состояния ионов в растворе, изменение строения двойного слоя, влияющее на кинетику процесса, и т. д. Смещение потенциалов разряда ионов за счет энергии смешения в этом случае, разумеется, также может иметь место, но не оно в подобных случаях определяет сближение потенциалов выделения.

С этой точки зрения, следует признать несостоятельными использованные некоторыми авторами [2] объяснения возможности осаждения латуни из щавелевокислой ванны. В этом случае поляризационная кривая

выделения сплава лежит в области более электроотрицательных значений потенциалов, чем даже поляризационная кривая, характеризующая процесс разряда ионов одного из компонентов, и, следовательно, причину совместного осаждения и смещения потенциала выделения в электроотрицательную сторону следует искать в явлениях другой природы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о соотношении между величинами смещения потенциалов разряда ионов металлов за счет энергии взаимодействия при образовании сплава и сближением потенциалов осаждения металлов.

2. Показано, что даже при наличии значительной энергии взаимодействия и смещения потенциалов выделения металлов в положительную сторону, сближения потенциалов может и не наблюдаться, если величины смещения для обоих компонентов будут одного порядка.

3. На основе рассмотрения зависимости изменения свободной энергии системы при образовании сплава от его состава показано, что энергия взаимодействия может приводить к сближению потенциалов выделения металлов только до определенной концентрации электроотрицательного металла в сплаве.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 30, 515, 1956
2. А. И. Стабровский, Журн. прикл. химии, 24, 471, 1954.