

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. ХЕЙФЕЦ и А. Л. РОТИНЯН

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО РАЗРЯДА ИОНОВ И ТЕОРИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 XI 1951)

Закономерности совместного осаждения на катоде нескольких сортов ионов представляют существенный интерес как в условиях, когда скорости их выделения близки, так и в условиях, когда скорость выделения ионов одного сорта на несколько порядков превосходит скорость осаждения других сортов ионов.

Первый из указанных случаев, имеющий место, например, при осаждении сплавов на катоде или при выделении металла с заметным совыделением водорода, был изучен на основе теории замедленного разряда О. А. Ксиным с сотр. (1⁻⁷). Второй случай до сих пор не был исследован и излагается нами в данной работе.

В настоящее время можно считать установленным (8-11), что разряд металлических ионов даже мало поляризующихся металлов происходит с конечной скоростью. Последнее дает нам основание пользоваться уравнениями теории замедленного разряда в форме, которая была им придана А. Н. Фрумкиным (12, 13).

Для стационарного процесса электролиза можно написать:

$$J_i = J_{0i} C_{ik} \exp \left[- \frac{\alpha_i z_i F}{RT} \left(\varphi - \varphi_i^0 + \frac{\beta_i}{\alpha_i} \psi_1 \right) \right] = K_{gi} (C_i - C_{ik}), \quad (1)$$

где C_i — концентрация ионов примеси i -го сорта в растворе; C_{ik} — то же непосредственно у катода; J_i — плотность тока, идущего на разряд i -й примеси; φ — потенциал электрода; ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода; J_{0i} — ток обмена ионов i -го сорта при активности их в растворе, равной единице; K_{gi} — константа скорости диффузии ионов i -го сорта при данных условиях конвекции; φ_i^0 — стандартный электродный потенциал реакции: ион примеси в растворе \rightleftharpoons ион примеси в решетке металла.

Обозначим $J_{0i} \exp \left[- \frac{\alpha_i z_i F}{RT} \left(\varphi - \varphi_i^0 + \frac{\beta_i}{\alpha_i} \psi_1 \right) \right] = K_{pi}$. В отличие от K_{gi} , K_{pi} будет постоянной величиной лишь при постоянстве φ и ψ_1 .

Решая уравнение (1) относительно C_{ik} и подставив его значение в выражение для скорости процесса, получим

$$J_i = \frac{K_{pi} K_{gi}}{K_{pi} + K_{gi}} C_i. \quad (2)$$

Если выражать плотность тока в грамм-атомах на квадратный сантиметр в секунду, то содержание примеси в осадке в атомных про-

центах будет равно

$$A_i = \frac{100 K_{pi} K_{gi} C_i}{(K_{pi} + K_{gi}) J}; \quad (3)$$

здесь J — общая плотность тока.

Когда порядок величин K_{pi} и K_{gi} резко различен, уравнение (3) значительно упрощается. Для примесей с большим током обмена, образующих с основным металлом твердые растворы в широком интервале концентраций, K_{pi} вследствие малого сопротивления стадии разряда и деполяризации процесса разряда при совместном осаждении ионов в виде сплава (сдвиг φ_i^0 в положительную сторону) оказывается

много больше, чем K_{gi} . В этом случае уравнение (3) примет вид:

$$A_i = \frac{100 K_{gi} C_i}{J}. \quad (4)$$

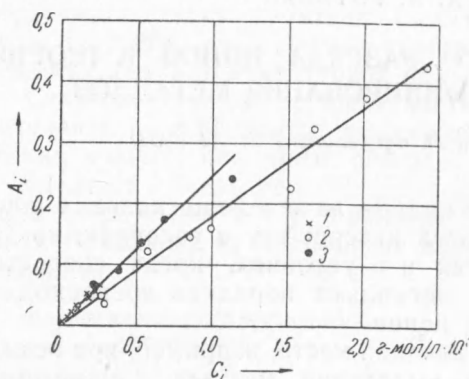


Рис. 1. Влияние концентрации примесей меди (1), кобальта (2) и цинка (3) в электролите при осаждении никеля на содержание этих примесей в катодном осадке. Состав электролита: NiSO_4 1 мол/л, Na_2SO_4 0,35 мол/л, NaCl 0,4 мол/л, H_3BO_3 0,33 мол/л; dH 5,3; $t \sim 55^\circ$. Катодная плотность тока 1,5 а/дм². $Q \sim 60$ мл/а-час

Справедливость уравнения (4) была проверена нами экспериментально на примере включения в никелевый осадок примесей меди, цинка и кобальта, которые обладают большим током обмена, чем никель, что следует как из специальных измерений (8–10), так и из хода поляризационных кривых (14). Результаты проверки приведены на рис. 1 и 2. Кривые 1 и 2 на рис. 2 проведены на основании констант, рассчитанных по данным рис. 1. Из рисунков видно, что экспериментальные данные подтверждают выведенную выше зависимость. Опыты по

проверке зависимости содержания меди в рафинированном никеле от концентрации сульфата никеля в электролите показали, что содержание примеси в осадке практически не зависит от концентрации ионов основного металла в растворе. Последнее понятно и вытекает из уравнения (4), ибо примеси в этом случае разряжаются при предельном токе и скорость разряда их не зависит от потенциала, который изменяется с изменением концентрации основного металла в электролите.

Как мы уже отмечали выше, K_{pi} не является постоянной величиной, а зависит от φ и ψ_1 , поэтому для рассмотрения случая, когда в знаменателе уравнения (2) можно пренебречь K_{pi} по сравнению с K_{gi} , необходима дополнительная расшифровка получающегося уравнения

$$J_i = K_{pi} C_i. \quad (5)$$

Исходя из теории замедленного разряда, можно написать для случая совместного разряда двух ионов при общих потенциалах φ и ψ_1

$$\begin{aligned} -\frac{RT}{\alpha_m z_m F} \ln J_m + \frac{RT}{\alpha_m z_m F} \ln C_m + \frac{RT}{\alpha_m z_m F} \ln J_{0m} + \varphi_m^0 - \frac{\beta_m}{\alpha_m} \psi_1 = \\ = -\frac{RT}{\alpha_i z_i F} \ln J_i + \frac{RT}{\alpha_i z_i F} \ln C_i + \frac{RT}{\alpha_i z_i F} \ln J_{0i} + \varphi_i^0 - \frac{\beta_i}{\alpha_i} \psi_1, \end{aligned} \quad (6)$$

где индексы m относятся к основному металлу, а индексы i — к примеси.

Обозначив

$$B = \frac{J_{0i}}{J_{0M}^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} \exp \left\{ \frac{\alpha_i z_i F}{RT} \left[\varphi_i^0 - \varphi_M^0 + \left(\frac{\beta_M}{\alpha_M} - \frac{\beta_i}{\alpha_i} \right) \psi_1 \right] \right\} \quad (7)$$

и преобразовав уравнение (6), получим для совместного разряда основного металла и одного сорта примеси

$$J_i = \frac{BC_i (J - J_i)^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}}{C_M^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} \quad (8)$$

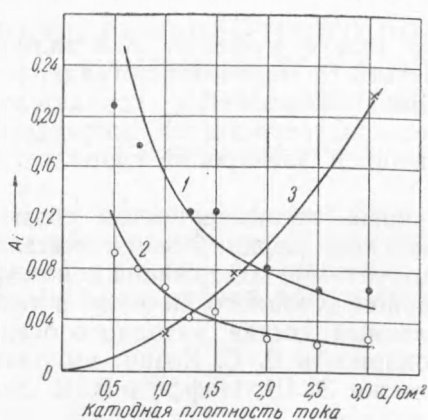


Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание примеси меди (1), кобальта (2) и марганца (3) в катодном осадке при осаждении никеля. Состав электролита: 1 и 2 — NiSO_4 0,86 мол/л, Na_2SO_4 0,82 мол/л, NaCl 0,7 мол/л, H_3BO_3 0,36 мол/л; pH 5,0—5,5; $t \sim 55^\circ$. $Q \sim 60$ мл/а-час. 3 — NiSO_4 0,66 мол/л, Na_2SO_4 0,41 мол/л, NaCl 0,69 мол/л, H_3BO_3 0,42 мол/л; pH 5,0. MnSO_4 $18 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $t \sim 55^\circ$

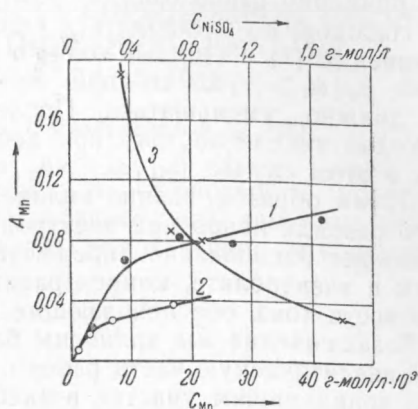


Рис. 3. Влияние концентрации в электролите ионов марганца (1, 2) и ионов никеля (3) на содержание примеси марганца в катодном осадке при электролизе никеля ($t \sim 55^\circ$). Состав электролита: 1 — NiSO_4 0,66 мол/л, Na_2SO_4 0,41 мол/л, NaCl 0,69 мол/л, H_3BO_3 0,43 мол/л; pH 5,0. Концентрация марганца переменная. 2 — NiSO_4 1,0 мол/л, Na_2SO_4 0,41 мол/л, NaCl 0,69 мол/л, H_3BO_3 0,43 мол/л, pH 5,0. Концентрация марганца переменная. 3 — Na_2SO_4 0,41 мол/л, NaCl 0,69 мол/л, H_3BO_3 0,43 мол/л; pH 5,0. MnSO_4 $18 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Концентрация никеля переменная

Содержание примеси A_i определится уравнением:

$$A_i = \frac{100 BC_i (J - J_i)^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}}{C_M^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что в общем случае зависимость между A_i и C_i изображается кривой высшего порядка. В случае рафинирования обычно $J \gg J_i$ и для анализа влияния остальных параметров, кроме C_i , уравнение (9) может быть упрощено:

$$A_i = \frac{100 BC_i J^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M - 1}}{C_M^{\alpha_i z_i / \alpha_M z_M}} \quad (10)$$

Для экспериментальной проверки такого случая, когда скорость включения примеси в основной металл определяется скоростью ее разряда, нами был выбран случай примеси марганца к никелю.

Марганец образует с никелем твердые растворы в более узком интервале концентраций, чем медь, кобальт и цинк⁽¹⁵⁾, и, кроме того, стандартный потенциал его весьма отрицателен ($\varphi_{\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}}^0 = -1,16$ в). Последнее давало основание предполагать, что в данном случае скоростью разряда будет лимитировать скорость осаждения марганца.

Результаты проверки приведены на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что ход кривых зависимостей A_i от C_i (рис. 3, 1 и 2) и A_i от C_m (рис. 3, 3) качественно удовлетворяет уравнениям (9) и (10). Содержание марганца в осадке уменьшается с возрастанием концентрации ионов никеля в растворе. С повышением плотности тока содержание марганца в осадке возрастает (рис. 2, 3), что также следовало ожидать, ибо никель обладает малой величиной коэффициента α . По нашим измерениям, α_{Ni} примерно равно 0,3.

Необходимо остановиться еще на одном моменте. Как видно из уравнений (7) и (10), A_i должно зависеть от величины потенциала ψ_1 . Если $\beta_m/\alpha_m > \beta_i/\alpha_i$, то при адсорбции анионов (ψ_1 отрицательно) A_i должно уменьшаться. Последнее подтверждается возрастанием выходов никеля по току при добавлении в электролит хлоридов, так как в этом случае $\beta_{\text{Ni}}/\alpha_{\text{Ni}} > \beta_m/\alpha_m$.

Таким образом, знание количественных закономерностей совместного разряда ионов при электролитическом рафинировании металлов позволяет рационально определять допустимые содержания ионов примеси в электролите, концентрацию ионов основного металла, а также плотности тока, обеспечивающие желаемый состав катодного осадка.

В заключение мы приносим благодарность Е. С. Козич, выполнившей аналитическую часть работы, а также Э. Ш. Иоффе и В. Я. Зельдес, принимавшим участие в экспериментах.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
и Институт никелевой, кобальтовой
и оловянной промышленности

Поступило
30 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Есин, Zs. phys. Chem., **164**, 87 (1933). ² О. Есин и А. Балабай, ЖФХ, **5**, 802 (1934). ³ О. Есин, ЖФХ, **6**, 795 (1935). ⁴ О. Есин, А. Балабай и А. Матанцев, ЖФХ, **6**, 1074 (1935). ⁵ О. Есин и А. Матанцев, ЖФХ, **8**, 326 (1936). ⁶ О. Есин и Т. Беклемишева, ЖОХ, **6**, 1602 (1936). ⁷ Цинк и кадмий в защите от коррозии, 1941, стр. 24. ⁸ В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, ЖФХ, **13**, 605 (1939). ⁹ В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, ЖФХ, **13**, 805 (1939). ¹⁰ В. А. Юза и Е. С. Копыл, ЖФХ, **14**, 1074 (1940). ¹¹ Н. Б. Мюллер и В. А. Плесков, ДАН, **74**, № 2 (1950). ¹² А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., (A), **164**, 121 (1933). ¹³ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **24**, 244 (1950). ¹⁴ Ф. Ферстер, Elektrochemie wasseriger Lösungen, 1923. ¹⁵ М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1941.