

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. УКШЕ и А. И. ЛЕВИН

**О СОВМЕСТНОМ ВЫДЕЛЕНИИ МЕДИ И ВОДОРОДА  
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 VII 1954)

Исследование механизма электроосаждения металлов сопряжено с рядом трудностей, вызванных изменением поверхности катода в процессе электролиза. Последнее обстоятельство вызывает сомнения в точности определения плотности тока и в применимости метода поляризационных кривых <sup>(1)</sup>. Однако многочисленные экспериментальные факты, полученные за последние годы, показывают, что, по крайней мере для комплексных электролитов, метод поляризационных кривых сохраняет свое значение, так как изменения катодной поверхности при этом незначительны. Об этом говорят как измерения емкости двойного слоя в процессе осаждения <sup>(2)</sup>, так и сравнения результатов исследования поляризации компенсационным методом и с применением осциллографа А. Т. Ваграмяна <sup>(1)</sup>.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования механизма электроосаждения меди из комплексных растворов, основанного на теории совместного разряда О. А. Есина <sup>(3)</sup>. Согласно этой теории, при совместном выделении металла и водорода имеют место следующие закономерности.

1. Общий ток, расходуемый при электровыделении, равен сумме токов, идущих на выделение металла и водорода, т. е.

$$i = i_{\text{Cu}} + i_{\text{H}}. \quad (1)$$

2. Отношение выходов по току металла и водорода равно отношению токов, идущих на их выделение, т. е.

$$\frac{A}{1-A} = \frac{i_{\text{Cu}}}{i_{\text{H}}}, \quad (2)$$

где  $A$  — выход по току металла по отношению к общему выходу. С другой стороны, и для водорода и для выделения металла опытные данные показывают наличие полулогарифмической зависимости между потенциалом осаждения и плотностью тока, а именно:

$$\varphi = a_{\text{H}} - \frac{RT}{\alpha_{\text{H}} F} \lg i_{\text{H}}, \quad (3)$$

$$\varphi = a_{\text{Cu}} - \frac{RT}{\alpha_{\text{Cu}} z_{\text{Cu}} F} \lg i_{\text{Cu}}. \quad (4)$$

На основании этих закономерностей и по уравнению (2) легко получить:

$$\frac{A}{1-A} = \frac{i_{\text{Cu}}}{i_{\text{H}}} = K \cdot 10^{-(\alpha_{\text{Cu}} z_{\text{Cu}} - \alpha_{\text{H}}) \frac{F}{RT} \varphi} \quad (5)$$

или

$$\lg \frac{A}{1-A} = \text{const} + \beta \varphi = \text{const} - 17,24 (\alpha_{\text{Cu}} z_{\text{Cu}} - \alpha_{\text{H}}) \varphi. \quad (6)$$

Анализ приведенных уравнений показывает, что если проводить электролиз при постоянном потенциале и определять зависимость

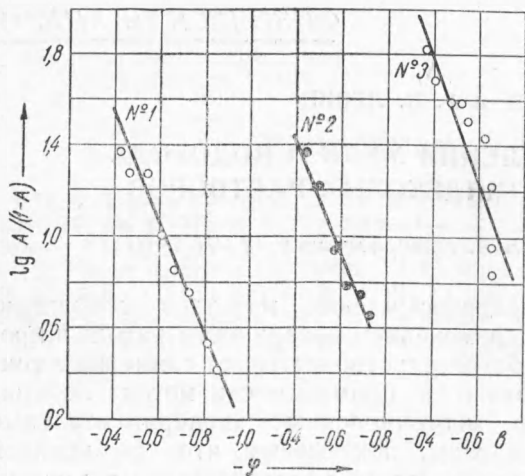


Рис. 1

$\frac{A}{1-A}$  от  $\varphi$ , можно получить надежные данные о кинетике изучаемого процесса, свободные от ошибок, связанных с неточным измерением плотности тока.

При этом, очевидно, использование уравнений (5) и (6) возможно лишь при выполнении следующих условий: а) в изучаемой области потенциалов выход по току металла должен быть меньше единицы и не может быть слишком малым; б) анализу могут быть подвергнуты лишь такие системы, для которых можно пренебречь концентрационной поляризацией

металла или водорода; в) электролиз должен быть стационарным с точки зрения соблюдения постоянства величины катодного потенциала.

Одной из систем, удовлетворяющих перечисленным требованиям, является комплексный медно-пирофосфатный электролит. При осаждении меди из пирофосфатных комплексных растворов мы на основании анализа поляризационных кривых установили наличие поляризации, вызванной замедленным разрядом комплексных анионов  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  (4). При этом, если катодная поляризация не была очень большой, диффузионными затруднениями можно было пренебречь, а осаждение меди протекало с одновременным выделением водорода.

Было интересным исследовать эти электролиты с указанной точки зрения. Результаты такого исследования приводятся ниже.

На рис. 1 приводятся данные по зависимости выхода по току меди от катодного потенциала для растворов: № 1—0,04 мол/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 мол/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; № 2—0,04 мол/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,20 мол/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; № 3—0,05 мол/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,12 мол/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Из рассмотрения этих данных следует, что уравнение (6) в данном случае качественно подтверждается опытом, т. е. во всех трех случаях можно проследить прямолинейную зависимость между потенциалом и величиной  $\lg \frac{A}{1-A}$ . При этом для растворов №№ 1 и 2

$$\lg \frac{A}{1-A} = \text{const} + 2,00 \varphi,$$

а для раствора № 3

$$\lg \frac{A}{1-A} = \text{const} + 1,5 \varphi.$$

Более подробный анализ этих уравнений возможен при сравнении приведенных зависимостей с поляризационными кривыми для соответствующих электролитов. При этом для каждого раствора строились две поляризационные кривые: для металла  $i_{\text{Cu}} = Ai = f_1(\varphi)$  и для водорода  $i_{\text{H}} = (1-A)i = f_2(\varphi)$ . Эти кривые приведены на рис. 2.

Таким образом для первых двух растворов было получено

$$\varphi = a + 1,25 \lg i_{Cu}, \quad \varphi = a_1 + 0,37 \lg i_H.$$

Это означает, что

$$\alpha_{Cu} = \frac{0,029}{1,25} = 0,0231, \quad \alpha_H = \frac{0,058}{0,37} = 0,155$$

и, следовательно, коэффициент наклона для прямых  $\lg \frac{A}{1-A} - \varphi$ , рассчитанный по поляризационным кривым, равен

$$\beta = -17,24(\alpha_{Cu} z_{Cu} - \alpha_H) = +1,88.$$

Таким образом, результаты исследования зависимости выхода по току от потенциала катода достаточно хорошо согласуются с данными обычных поляризационных измерений.

Обращает на себя внимание необычно малое значение коэффициента  $\alpha_H$  (0,155 вместо обычного 0,5). В настоящее время трудно найти объяснение этому факту. Однако следует указать, что подобные же заниженные значения для  $\alpha_H$  отмечались О. А. Есиным и Т. Ф. Беклемышевой для случая совместного выделения кадмия и водорода из цианистых растворов<sup>(5)</sup>.

Поскольку полученные нами результаты указывают на достаточную объективность метода поляризационных кривых при электроосаждении металлов, мы сделали попытку обработать аналогичным образом данные С. Глестона<sup>(6)</sup> по электроосаждению меди из цианистого раствора

0,1 н CuCN + 0,2 н KCN. Были использованы результаты измерений поляризации и выходов по току при интенсивном перемешивании, когда наличием концентрационной поляризации можно пренебречь. Результаты такой обработки представлены на рис. 3, откуда следует, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую

$$\lg \frac{A}{1-A} = \text{const} + 1,67 \varphi.$$

Что касается поляризационных кривых, то разброс точек здесь гораздо больше, но с некоторым приближением можно получить:

$$\varphi = a + 1,28 \lg i_{Cu}, \quad \varphi = a_1 + 0,475 \lg i_H,$$

откуда следует

$$\alpha_{Cu} = \frac{0,058}{1,28} = 0,045, \quad \alpha_H = \frac{0,058}{0,475} = 0,122.$$

Стало быть,

$$\beta = -17,24(\alpha_{Cu} - \alpha_H) = +1,33,$$

т. е. и в данном случае расхождение между данными, полученными из поляризационных кривых и из кривых  $\lg \frac{A}{1-A} = f(\varphi)$ , не очень ве-

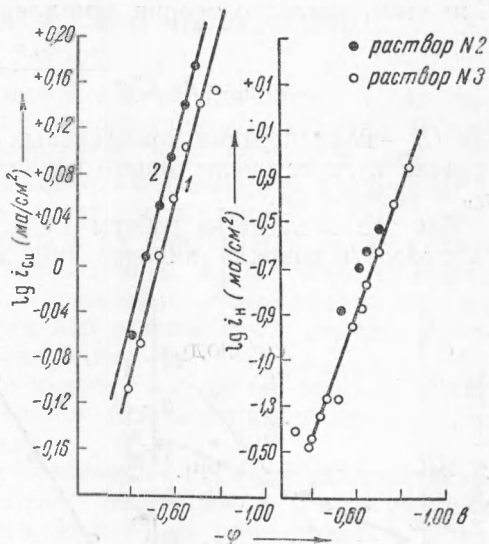


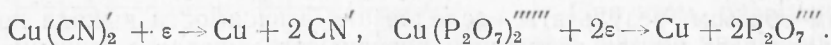
Рис. 2

лико и, вероятно, вызвано тем, что определения выходов по току производились без контроля постоянства катодного потенциала.

Таким образом, настоящее исследование показывает полную возможность применения метода О. А. Есина к изучению кинетики электродных процессов при осаждении металлов из комплексных электролитов, если только соблюдается условие постоянства катодного потенциала.

Недостаточно ясным остается причина весьма завышенного значения коэффициента перед  $\lg i_{Cu}$  (1,28 вместо обычных 0,1—0,2 в).

Последнее может быть связано со следующими обстоятельствами. Известно, что при электроосаждении металлов из комплексных растворов имеет место замедленный разряд анионов <sup>(4)</sup>, например:



При этом, согласно теории замедленного разряда:

$$i_{Cu} = k_{Cu} C_a e^{\frac{-\alpha_{Cu} z_{Cu} F}{RT} \varphi + (\alpha_{Cu} z_{Cu} + z_a) \frac{F}{RT} \psi_1}, \quad (7)$$

где  $C_a$  — концентрация комплексных анионов;  $z_a$  — их заряд;  $\psi_1$  — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода;  $k_{Cu}$  — постоянная.

Как это следует из работы Г. А. Флорианович и А. Н. Фрумкина <sup>(7)</sup>, скорость разряда анионов определяется не только потенциалом катода  $\varphi$ , но и  $\psi_1$ -потенциалом, также зависящим от  $\varphi$ . Возможно, что именно неучет изменения  $\psi_1$ -потенциала в наших расчетах приводит к заниженным значениям  $\alpha_{Cu}$ .

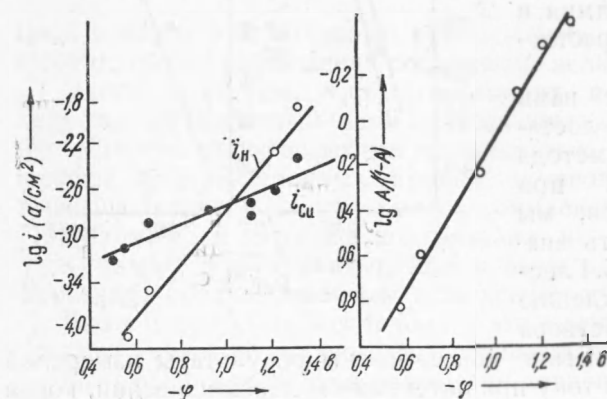


Рис. 3

особенности, связанные со слоевым ростом кристаллов, а следовательно, с изменением фактической активной поверхности с плотностью тока, в случае применения комплексных электролитов не играют такой существенной роли, как, например, при осаждении металлов из концентрированных растворов простых солей <sup>(8)</sup>.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
29 VI 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, М., 1951.
- <sup>2</sup> А. И. Левин, В. Сотникова, ЖОХ, 13, 661 (1943). <sup>3</sup> О. А. Есин, Тр. Уральск. индустр. инст., сборн. 27, Свердловск, 1947, стр. 52.
- <sup>4</sup> А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953); Е. А. Укше, А. И. Левин, ЖФХ, 27, 1396 (1953).
- <sup>5</sup> О. А. Есин, Т. Ф. Беклемышева, ЖОХ, 6, 1602 (1936).
- <sup>6</sup> S. Glasstone, J. Chem. Soc., 702 (1929).
- <sup>7</sup> Г. А. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 80, 907 (1951).
- <sup>8</sup> А. И. Левин, Тр. II всесоюз. конф. по теор. и прикл. электрохим., 1949, стр. 186; Тр. Уральск. индустр. инст., сборн. 27, 1947, стр. 3.