

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИНДИЯ

В. Ф. Козин, И. А. Шека, В. Н. Белинский

При выделении индия из водных растворов галогенидов электролизом (рафинировании, гальваническом покрытии индием) в электродных (катодном и анодном) слоях протекает ряд электрохимических и химических реакций. Кроме разряда ионов индия на катоде и его ионизации на аноде в определенных условиях может проходить взаимодействие ионов одновалентного индия с ионами водорода и галогенида (хлора, брома), находящимися в электролите. Образование ионов одновалентного индия на аноде наблюдалось неоднократно [1, 2]. Известно [3], что в процессе электролитического выделения металлов в приэлектродном анодном и катодном слоях происходит значительные концентрационные изменения водородных ионов, а также ионов выделяемого металла, их состава и степени окисления. В работах [4, 5] было показано, что устойчивость ионов одновалентного индия в водных растворах зависит от концентрации инертных солей, способности к гидратации, температуры и рН среды.

В данной работе исследованы влияние изменения рН приэлектродного слоя в процессе электролиза при различных плотностях тока на образование ионов индия низшей валентности, поляризационные кривые и выход индия по току. Индиевый электролит готовили на трижды дистиллированной воде. Хлористый и бромистый аммоний — марки «ос. ч.»; тригалогениды индия получали растворением индия марки ИН-000 в перегнанных кислотах. Значения рН определяли с помощью рН-метра марки рН-673. Для контроля условий образования моногалогенидов индия в процессе анодного растворения металла в хлоридном и бромидном электролитах использовали потенциостатический метод снятия поляризационных кривых (потенциостат П-5827 М). Поскольку ионы одновалентного индия легко окисляются кислородом воздуха, все исследования проводили в герметической ячейке с пропусканием через электролит очищенного аргона. Концентрацию ионов одновалентного индия, образующихся в приэлектродном слое, определяли переносным зондом путем отсоса порции электролита, обратным титрованием избытка иода тиосульфатом натрия [4]. Для проведения идентификации монобромидов индия, образовавшегося на аноде, осадок промывали спиртом, просушивали и изучали методом рентгенофазового анализа.

Конструкция ячейки приведена на рис. 1. Анодные и катодные пространства разделены стеклянной пористой диафрагмой. Рабочий электрод выполнен из индия, запрессованного во фторопласт с рабочей поверхностью 1 см². В качестве вспомогательного электрода использовали индиевую пластинку с рабочей поверхностью 4 см². Перед опытом исследуемый электрод подвергали электрохимической полировке. Кислотность прикатодного и прианодного слоев (рН_к и рН_а соответственно) измеряли при поляризации по схеме, состоящей из поляризующей и измерительной систем, описанной в работе [3]. Измерительная система рН приэлектродных пространств включает стеклянный электрод, электрод сравнения (насыщенный хлорсеребряный полуэлемент) и микроэлектрод. Величину рН контролировали одновременно в приэлектродном слое и в объеме электролита. Рабочая поверхность микростеклянного электрода находилась в одной плоскости с исследуемым и перемещалась перпендикулярно к поляризованному электроду. Минимальное расстояние между последним и микростеклянным электродом составляло 0,05 мм [3]. Все приводимые в работе величины потенциалов индиевого электрода даны относительно хлорсеребряного электрода. Фон электролита составлял по 35 г/л NH₄Br и NH₄Cl.

Результаты измерений рН прианодных и прикатодных пространств при поляризации индиевых электродов в хлоридных, хлоридно-бромид-

ных и бромидных электролитах представлены на рис. 2. При поляризации электрода в прианодном слое $pH_{s,a}$ вначале понижается от 1,0 до 0,85, однако с увеличением плотности тока смещается в область более высоких значений (рис. 2, *a*). Так, при поляризации индиевого электрода током 20 мА/см^2 pH_s равно 0,95, а при плотности тока 100 мА/см^2 $pH_{s,a}$ прианодного пространства повышается до 1,15. Сместение pH_s в прианодном пространстве в область более высоких значений объясняется образованием ионов одновалентного индия в приэлектродном слое, которые взаимодействуют с ионами водорода, вследствие чего понижается $[H^+]$ в приэлектродном слое [6]. В прикатодном

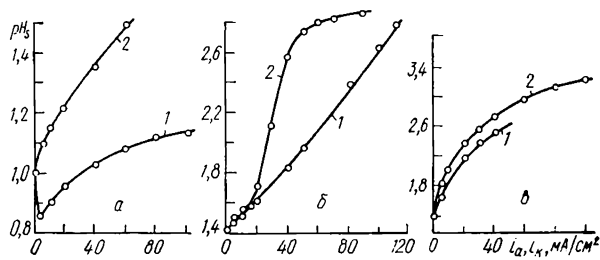
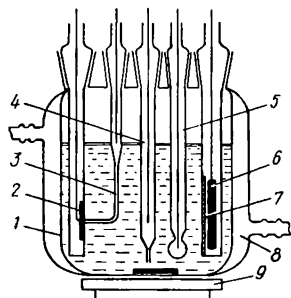


Рис. 1. Реактор для измерения pH_s : 1 — корпус; 2 — катод; 3 — микроэлектрод; 4 — хлорсеребряный электрод; 5 — стеклянный электрод; 6 — анод; 7 — диафрагма; 8 — водяная рубашка; 9 — магнитная мешалка.

Рис. 2. Зависимость pH_s от плотности тока в прианодном (1) и прикатодном (2) слоях при поляризации индия в электролитах, г/л: *a* — 60 InCl_3 + фон, pH_0 1; *б* — 30 InBr_3 + 30 InCl_3 + фон, pH_0 1,4; *в* — 60 InBr_3 + фон, pH_0 1,4. Температура 23° .

слое с увеличением плотности тока $pH_{s,k}$ повышается (рис. 2, *a*, кривая 2). При поляризации электрода током в интервале $6\text{--}60 \text{ мА/см}^2$ pH прикатодного слоя индиевого электрода смещается в область значений от 1,0 до 1,5.

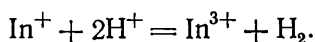
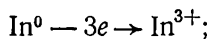
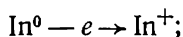
Зависимость pH прианодного слоя от плотности тока для смеси трихлорида и трибромиды индия приведена на рис. 2, *б* (кривая 1). С ростом i_a pH возрастает и смещается в сторону повышенных значений. Так, при поляризации электрода $i_a = 100 \text{ мА/см}^2$ pH возрастает от 1,4 до 2,6. В этих условиях на аноде в смешанных электролитах, так же как и в хлоридных, протекает образование одновалентного индия с последующим взаимодействием с ионами водорода. В смешанных электролитах pH_s прикатодного слоя (рис. 2, *б*, кривая 2) с увеличением i_a от 4 до 20 мА/см^2 плавно повышается. При поляризации i_k от 20 до 55 мА/см^2 следует резкий подъем, который переходит в горизонтальный участок при i_k $60\text{--}85 \text{ мА/см}^2$. Значение pH при этом возрастает от 1,6 до 2,8. Достижение предельного значения pH_s прикатодного слоя обусловлено тем, что при pH выше 2,8 начинается образование основных солей индия. В бромидных электролитах с увеличением плотности тока pH_s прикатодного слоя также смещается в область высоких значений, что указывает на подщелачивание приэлектродного слоя (рис. 2, *в*).

Для выяснения процессов, протекающих в прианодном слое в хлоридном, хлоридно-бромидном и бромидном электролитах, измеряли pH прианодного слоя, определяли концентрацию ионов одновалентного индия в нем обратным титрованием и методом отбора проб, снимали поляризационные кривые и анализировали осадки, образующиеся на аноде в бромидном электролите. Обычно при электролитическом выделении таких металлов, как цинк, кадмий и др., pH_s прианодного слоя подкисляется [3, 7]. Однако при электролитическом выделении индия pH_s прианодного слоя у индиевого анода повышается, причем разность между pH_s и pH_0 в объеме электролита повышается с увеличением плотности тока. Кроме того, химическим анализом установлено,

что в прианодном слое присутствуют ионы одновалентного индия, концентрация которых составляет $2,0 \cdot 10^{-3}$ г·ион/л.

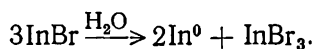
Авторы [8] при электролизе в перхлоратных растворах для низких анодных плотностей тока также наблюдали образование одновалентного индия в прианодном пространстве при растворении амальгамы индия.

При электролизе индиевых растворов на аноде возможно протекание следующих реакций:

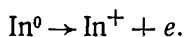


Вследствие последней реакции рН_s прианодного слоя будет повышаться. Взаимодействие ионов одновалентного индия с ионами водорода неоднократно отмечалось в литературе [9, 10].

Исследования поляризации индия в бромидном электролите показали, что, начиная с плотности тока 20 мА/см^2 и выше, на аноде образуется видимый коричневый осадок. Изучение состава последнего микроскопическим и рентгенофазовым методами анализа показало, что это чистый монобромид индия. На дифрактограммах линии, принадлежащие трибромиду или фоновым солям электролита, отсутствуют. С повышением плотности анодного тока увеличивается толщина непроводящей пленки InBr , повышается сопротивление на границе электрод — раствор и резко снижается сила тока в цепи. При прекращении поляризации анода коричневый осадок на аноде разлагается с выделением губчатого металлического индия по реакции

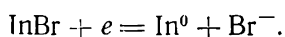


На рис. 3 приведены поляризационные кривые, снятые потенциостатическим методом, из которых видно, что при анодной поляризации индиевого электрода наблюдается смещение потенциала электрода стандартного значения в положительную сторону. Это приводит к увеличению скорости растворения индия. Область потенциалов от -0 до $-0,55 \text{ В}$ (участок кривой АВ) отвечает активному растворению металлического индия по реакции



При достижении потенциала индиевого электрода $-0,55 \text{ В}$ наблюдается резкое падение тока, что вызвано замедлением процесса анодного растворения индия по уравнению (5) вследствие возрастания концентрации ионов In^+ в прианодном слое, и образование на аноде слабо растворимого монобромида индия, блокирующего поверхность электрода. При достижении потенциала электрода, равного $-0,45 \text{ В}$, плотность тока резко падает, что обусловлено замедлением процесса растворения вследствие образования слоя монобромида индия, inhibирующего скорость анодной реакции. Наблюдения показали, что формирование видимого слоя монобромида индия начинается из центра электрода и перемещается к периферии. При завершении формирования сплошного слоя плотность тока падает практически до нуля (так как D на рис. 3, а), следовательно, окисления монобромида индия трибромида индия в этих условиях не происходит.

При катодной поляризации индиевого электрода, покрытого слоем InBr после анодной поляризации, наблюдается вначале резкое возрастание, а затем спад катодного тока, имеющего вид двух пиков. Первый пик соответствует восстановлению монобромида индия, находящегося на поверхности электрода, по реакции



Как видно из рис. 3, б, увеличение скорости развертки от 10 до 40 мВ/с приводит к возрастанию тока катодного восстановления InBr . Потенциал $-0,65$ В относится к восстановлению монобромидов индия по уравнению (6). После восстановления InBr наблюдается восстановление трехвалентного индия из раствора до металлического состояния. Максимум кривой разряда трехвалентного индия незначительно сме-

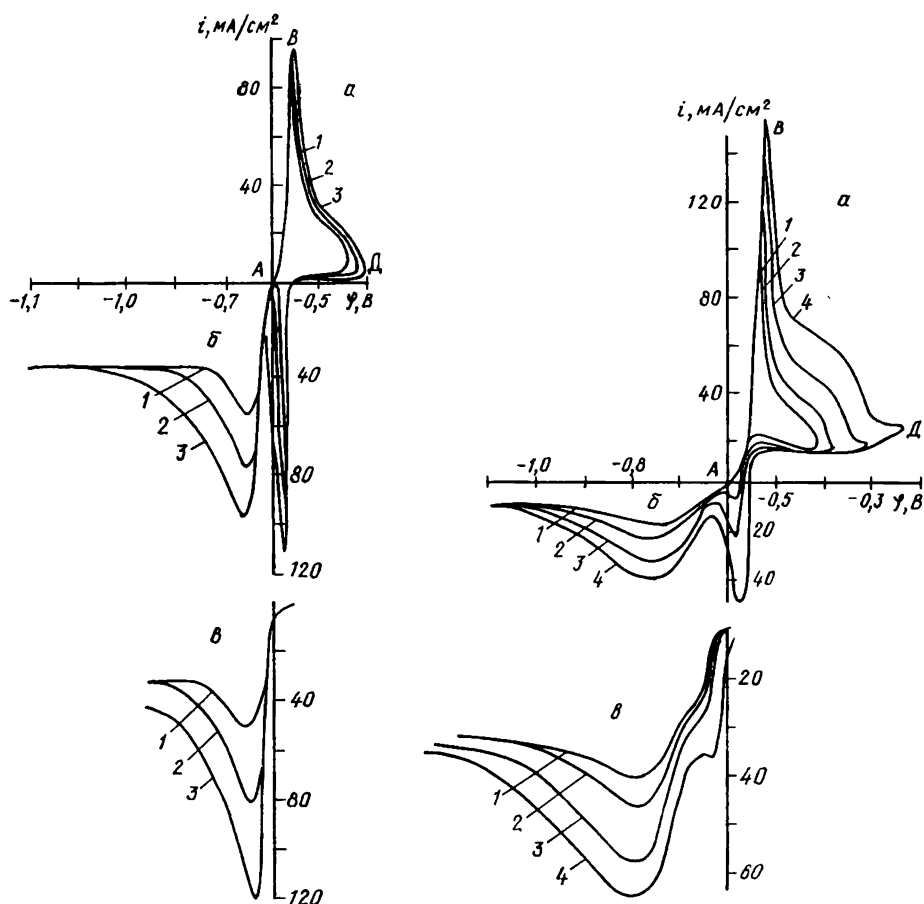


Рис. 3. Потенциостатические анодные (а), катодные (б) и поляризационные (в) кривые для индия в электролите, г/л: InBr_3 60; NH_4Cl 35; pH 1,4. Скорость развертки потенциалов, мВ/с: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40.

Рис. 4. Потенциостатические анодные (а), катодные (б) и поляризационные (в) кривые для индия в электролите, г/л: InBr_3 30; InCl_3 30; NH_4Br 35; NH_4Cl 35; pH 1,4. Скорость развертки потенциалов, мВ/с: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 80.

щается в отрицательную сторону в пределах от $-0,66$ до $-0,670$ В. Для установления природы второй волны поляризовали предварительно полированный индиевый электрод. В этом случае наблюдается один пик, который соответствует разряду ионов трехвалентного индия (рис. 3, в). Первого пика, соответствующего восстановлению монобромидов индия, не наблюдается, что подтверждает наши представления о механизме разряда — ионизации индия в бромидных растворах.

При наличии в электролите хлоридов и бромидов трехвалентного индия возможно образование комплексов со смешанными лигандами [11]. Как известно, устойчивость ионов галогенидов одновалентного индия возрастает от Cl^- к Br^- , и поэтому смешанные комплексы могут принимать непосредственное участие в электродных реакциях. Потенциостатические кривые анодно-катодной поляризации индиевого электрода в бромидно-хлоридном электролите приведены на рис. 4. В противоположность бромидным электролитам в бромидно-хлоридных

наблюдается повышение анодной плотности тока на 60 мА. Наблюдаемую зависимость можно объяснить возрастанием растворения индия в присутствии ионов хлора и влиянием последнего на формирование галлоидного слоя. Необходимо отметить уширение участка ВД, который показывает влияние полимоногогалогенида индия на форму анодной кривой.

При катодной поляризации индиевого электрода, покрытого полигалогенидами InCl и InBr , наблюдается два пика разряда индия (рис. 4, б). При этом ток восстановления соединений одновалентного индия значительно меньше, чем в бромидном электролите, что обусловлено более высокой растворимостью смешанных моногалогенидов в хлоридно-бромидном электролите и, как следствие, большим отводом их из объема приэлектродного слоя вследствие диффузии.

Исследования показали, что при анодном растворении индия в бромидно-хлоридном электролите, содержащем 60 г/л InCl_3 и по 35 г/л NH_4Cl и NH_4Br , при рН 1,4 нерастворимых осадков монобромидов индия на аноде не наблюдается.

Зависимость анодных и катодных выходов индия по току в таком электролите от плотности тока при расчете на разряд и ионизацию до трехвалентных ионов при различных температурах приведена в таблице. Как видно, анодный выход индия по току при $D_a = 20\text{--}60 \text{ мА/см}^2$ и температуре $20\text{--}60^\circ$ близок $101\text{--}102 \%$. При повышении анодной плотности тока до $100\text{--}140 \text{ мА/см}^2$ выход индия по току приближается к 100% . При повышении температуры до $75\text{--}90^\circ$ анодный выход индия по току составляет $107\text{--}117 \%$ при 20 мА/см^2 , а при повышении плотности тока снижается до $104\text{--}105 \%$. Повышение анодных выходов индия по току обусловлено протеканием реакции взаимодействия промежуточных ионов одновалентного индия по реакции (3) с ионами водорода. Катодный выход индия по току при электровосстановлении ионов трехвалентного индия в интервале $20\text{--}100 \text{ мА/см}^2$ при температуре $20\text{--}60^\circ$ близок к 100% . Повышение температуры до 90° приводит к снижению катодных выходов по току до $79,6\text{--}82,6 \%$.

Плотность тока, мА/см ²	Температура электролиза, °С	Количество выделившегося In на катоде, г	Количество растворившегося In на аноде, г	Q, А/ч	Анодный выход In по току, %	Катодный выход In по току, %
20	20	0,0639	0,0658	0,045	102,7	99,7
60	20	0,1066	0,1080	0,075	101,0	99,7
100	20	0,0874	0,0894	0,062	100,7	98,5
140	20	0,2190	0,2224	0,155	100,1	98,6
20	50	0,1065	0,1085	0,075	101,4	99,6
60	50	0,1959	0,1983	0,138	100,8	99,6
100	50	0,0869	0,0896	0,062	100,9	97,9
140	50	0,2192	0,2224	0,156	100,1	98,7
20	60	0,1064	0,1086	0,075	101,5	99,5
40	60	0,1953	0,1986	0,138	101,0	99,3
60	60	0,0873	0,0874	0,062	101,0	98,3
100	60	0,0799	0,0799	0,056	101,6	99,2
140	60	0,2193	0,2226	0,154	100,2	98,7
20	75	0,0397	0,0396	0,028	106,9	98,1
60	75	0,0509	0,0535	0,036	103,3	98,3
100	75	0,0874	0,0941	0,068	105,0	97,7
140	75	0,1210	0,1286	0,086	104,8	97,8
20	90	0,0229	0,0477	0,028	117,5	56,4
40	90	0,0683	0,0927	0,061	108,1	79,6
60	90	0,0500	0,0559	0,036	107,9	96,6
100	90	0,0757	0,0963	0,063	107,5	84,5
140	90	0,0667	0,0846	0,056	104,9	82,6

Таким образом, установлена связь между изменением рН приэлектродного слоя, образованием индия низших степеней окисления и выходом индия по току при электролизе в хлоридных, хлоридно-бромидных и бромидных электролитах.

1. Козин В. Ф., Шека И. А. Изучение анодных и катодных выходов индия по току в водно-солевых растворах.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 2, с. 147—150.
2. А. с. 218857 (СССР). Способ получения соединений одновалентного индия / Лосев В. В., Пчельников А. П.— Оpubл. в Б. И., 1968, № 18.
3. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городьский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак.— Киев: Наук. думка, 1978.— 210 с.
4. Шека И. А., Козин В. Ф. Влияние природы солей на кинетику образования одновалентного индия в системе $\text{In}^0\text{—In}^{3+}\text{—Me}^{n+}\text{—H}_2\text{O}$.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 1, с. 10—16.
5. Шека И. А., Козин В. Ф. Изучение кинетики образования ионов одновалентного индия и равновесия в системе $\text{In}^0\text{—InCl}_3\text{—ZnCl}_2$.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 8, с. 787—792.
6. Козин В. Ф., Шека И. А., Гордиенко Н. А. Изучение поведения ионов одновалентного индия в водно-солевых растворах методом осциллополюрографии.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 4, с. 339—343.
7. Зверева М. В., Ротинян А. Л. Механизм электрохимических реакций цинкового электрода в растворах при анодной поляризации.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 9, с. 1979—1987.
8. Козин Л. Ф., Тананаева Н. Н. Анодное растворение амальгамы индия.— Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР, 1962, № 9, с. 143—150.
9. Лосев В. В., Молодов А. И. Кинетика и механизм процессов разряда-ионизации индия.— В кн.: Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1972, с. 1—25 (Итоги науки и техники).
10. Козин Л. Ф., Егорова А. Г. Исследование разложения монохлорида индия в водных растворах.— Журн. неорган. химии, 1974, 19, № 6, с. 1553—1558.
11. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования.— М.: Мир, 1973.— 354 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
15 января 1982 г.

УДК 541.13.133

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОВОДНИКАХ

В. Ф. Зинченко, А. А. Великанов

В выполненных ранее работах, в частности [1], отмечалось, что энергия активации проводимости смешанных ионно-электронных проводников с выраженной долей ионной проводимости является только кажущейся эффективной величиной. Разделение общей электропроводности расплавленных халькогенидов тяжелых и цветных металлов на ионную и электронную составляющие [2—4] позволяет количественно обосновать указанное положение. Энергии активации, рассчитанные по температурным зависимостям ионной и электронной составляющих электропроводности для значительного числа исследованных халькогенидов в жидком состоянии, представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что энергия активации ионной проводимости $\Delta E_{\text{и}}$ имеет величины, не превышающие 40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем для полупроводниковой составляющей проводимости $\Delta E_{\text{эл}}$ тех же халькогенидов, достигающей 160 кДж/моль. Характерной особенностью параметра $\Delta E_{\text{и}}$ является его заметный рост с увеличением валентности металла. Так, для халькогенидов серебра, меди, галлия с молекулярной формулой типа Me_2X величина $\Delta E_{\text{и}}$ составляет 5—15 кДж/моль, для халькогенидов типа MeX (GeS , InS , InSe , SnS , SnSe) она возрастает до 20—25 кДж/моль и в