

сопротивления электрода по мере увеличения толщины полупроводникового слоя CdSe. Анализируя характер изменения скорости роста пленки полупроводника, можно получать информацию о ряде его свойств, что дает возможность использовать метод лазерной интерферометрии для прогнозирования электрохимических параметров полупроводникового материала на стадии его получения.

1. Конвей Б. Е. Специальные методы изучения электродных процессов и электрохимической адсорбции.— В кн.: Методы измерения в электрохимии. М.: Мир, 1977, т. 1, с. 396—575.
2. Di Quarto F., Di Paola A., Sunseri C. Kinetics of growth of amorphous WO_3 anodic films on tungsten.— J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 5, p. 1016—1019.
3. Пат. 4,064,326 (США). Photoelectrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability / I. Manassen. — Оpubл. 20.12.77.
4. Глудкин О. П., Густов А. Е. Устройства и методы фотометрического контроля в технологии производства ИС.— М.: Радио и связь, 1981.— 112 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
30 марта 1982 г.

УДК 541.135.3:669.872.3

ВЫХОД ПО ТОКУ ИНДИЯ И ОЛОВА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А. А. Омельчук, В. Н. Горбач, О. Г. Зарубицкий

Выход по току является важной характеристикой технического электролиза. Известно [1], что на выход металлов по току влияют плотность тока, температура, природа металла, геометрия электролизной ванны и др., однако характер влияния этих факторов однозначно не установлен. При электрохимическом растворении многих металлов в хлоридных расплавах образуются ионы разной валентности, что также сказывается на величине выхода по току.

Цель настоящей работы — изучить влияние электродных плотностей тока, взаимного расположения электродов на катодный и анодный выходы по току индия и олова, а также определить валентное состояние ионов этих металлов, участвующих в электродных процессах. Опыты по электролизу выполняли с жидкими металлическими электродами при температуре 240° в атмосфере аргона. В качестве материала электродов использовали индий Ин-00 или олово марки «ч. д. а.». Электролитом служила тщательно обезвоженная эвтектическая смесь состава, мол. %: $ZnCl_2$ 60 — KCl 20 — $NaCl$ 20 с температурой плавления 203° , содержащая в качестве электромоторного вещества хлорид соответствующего металла в количестве 40 мас. %. Электролизер представлял собой алундовый цилиндрический стакан, который служил емкостью для расплава-электролита. Внутри него устанавливали два цилиндрических стакана из пирексового стекла, в дно которых были вварены молибденовые токоподводы. Стаканы служили емкостями для катодного и анодного металла. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, количество электричества определяли медным кулонометром.

Результаты исследований катодного и анодного выходов по току приведены в табл. 1. По величине выхода по току, используя закон Фарадея, определяли среднюю валентность металла. Для исключения случайных ошибок, обусловленных саморастворением металла в исследуемых расплавах, последние перед измерениями в течение часа выдерживали над расплавленным металлом, затем подвергали предварительному электролизу. В контрольных опытах определяли коррозию

индия и олова. Эта величина равна $6,5 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ для индия, $0,4 \text{ мг/см}^2 \times \times \text{ч}$ для олова и в расчетах не учитывалась, поскольку ошибка определения выхода по току вследствие коррозии металла меньше средней относительной ошибки результата $\pm 1,8 \%$ в случае индия и $\pm 0,2 \%$ в случае олова.

Т а б л и ц а 1

Выход по току и средняя валентность при анодном растворении и катодном выделении индия и олова из хлоридных расплавов

Плотность тока, А/см^2 ($i_a = i_k$)	Катодный выход, %		Анодный выход, %		Средняя валентность, рассчитанная по выходу по току			
	Индий	Олово	Индий	Олово	Индий		Олово	
					n_k	n_a	n_k	n_a
0,05	98,47	99,71	102,29	100,21	1,02	0,98	2,01	2,00
0,10	98,91	100,08	101,60	100,60	1,01	0,99	2,00	1,99
0,40	99,31	—	101,46	—	1,01	0,99	—	—
0,70	98,12	100,78	102,10	100,9	1,02	0,98	1,98	1,98
1,00	97,88	99,90	101,16	100,1	1,02	0,99	2,00	2,00
1,40	98,01	100,10	100,90	100,30	1,02	0,99	2,00	1,99

Как следует из приведенных данных, и катодный, и анодный выход по току практически не зависят от плотности тока. Следовательно при выборе оптимальных условий для технического электролиза плотность тока не влияет на выход рафинируемого металла.

В электродных процессах участвуют главным образом соединения одновалентного индия и двухвалентного олова. Обратимость индиевого электрода относительно ионов одновалентного индия отмечалась ранее [2]. В более поздних исследованиях также указывалось на то, что при анодном растворении индия в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия образуются главным образом соединения одновалентного индия [3].

Анодный выход по току при электролизе индия и олова всегда выше катодного, причем более ярко это проявляется в первом случае. Объяснить наблюдаемый факт только участием в электродных процессах соединений низшей валентности, по-видимому, нельзя. Очевидно это обусловлено перераспределением концентрации электродного вещества в приэлектродных зонах. Известно, например [4], что в случае разделения висмутистого свинца в электролизере типа «тигель в тигле» наблюдается заметное изменение концентрации электродного вещества по объему электролизера, причем соотношение его концентрации в обедненной зоне к концентрации в обогащенной зоне, непосредственно прилегающей к аноду, составляет 1 : (60—100). При таком распределении электродного вещества по объему электролизера превышение анодного выхода по току над катодным можно объяснить протеканием на катоде совместного разряда электродного вещества и одного из компонентов электролита в результате концентрационной поляризации, а на аноде — возможным растворением металла в своем собственном хлориде.

В данном случае также отмечалось изменение концентраций электродного вещества в анодной и катодной емкостях. При электролизе индия визуально отмечалось изменение цвета расплава в анодной емкости над металлом. Расплав приобретал темно-вишневый цвет характерный для расплавленного монохлорида. Анализ анолита показал, что он на 80—85 % состоит из монохлорида индия. Поскольку растворимость индия в своем монохлориде составляет 0,04 ат. %, а растворимость олова на порядок ниже — 0,003 % [5], становится по

нятым заметное различие в катодном и анодном выходе по току для индия и олова.

Чтобы выяснить влияние концентрации электроmotorного вещества в приэлектродных зонах, был проведен электролиз в ячейке, исключаяющей его накопление над анодным металлом. Анодный металл располагали сверху над расплавом, отделяя его от последнего с помощью диафрагмы, проницаемой для ионов металлов и непроницаемой для

Таблица 2
Выход по току индия в трехслойной ячейке

Плотность тока, А/см ²	Сила тока, А	Выход по току, %	
		Катодный	Анодный
0,14	0,15	99,23	99,84
0,48	0,50	99,21	99,91
0,77	0,80	99,38	99,90
0,96	1,00	99,04	99,99

металла. Катодный металл находился под слоем расплава. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в случае применения трехслойной ячейки разность между катодным и анодным выходом по току значительно уменьшается.

Полученные результаты представляют интерес для технического электролиза при определении оптимальных условий процесса и выборе конструкции электролизной ванны.

1. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
2. Усов П. М., Осадчук Л. А., Зварыгина Е. И. Термодинамика образования хлоридов таллия и индия в расплавленной эвтектике LiCl—KCl.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наук. думка, 1969, ч. 1, с. 125—131.
3. Анодное растворение индия в хлоридных расплавах / Е. П. Александров, В. Д. Васин, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 3, с. 670—671.
4. Технический электролиз расплавленной смеси PbCl₂—ZnCl₂—KCl с применением жидкого свинцово-висмутевого анода / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник и др.— Хим. технология, 1977, № 5, с. 17—19.
5. Укше Е. А., Букун Н. Г. Растворение металлов в расплавленных галогенидах.— Успехи химии, 1961, вып. 2, с. 243—273.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
7 июня 1982 г.

УДК 541.143:535.379:547

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Е. П. Ковальчук, Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. Н. Крупак

Изучение процессов излучения промежуточными продуктами электродных реакций — электрохемилюминесценции (ЭХЛ) представляет большой интерес, поскольку позволяет получать дополнительную информацию об элементарных актах переноса электрона. Эмитером ЭХЛ, как правило, являются возбужденные продукты в синглетном состоянии, образующиеся в результате взаимодействия ион-радикалов [1]. Условием возбуждения ЭХЛ является применение молекул органических соедине-