

поскольку чем меньше радиус сферической поверхности, тем выше плотность тока, проходящего через нее и, соответственно, тем больше скорость роста этого радиуса. При очень больших плотностях тока ($I \geq 1 \text{ А/см}^2$) микровыступы, покрытые осадком, приобретут сферическую форму и без предварительной электрополировки.

Для описанного процесса существенно, что большие токи включались мгновенно. Постепенное повышение тока в ходе процесса не должно приводить к таким результатам.

На основе описанных представлений оказывается возможным качественный прогноз микрорельефа, который можно получить при электрохимической обработке поверхности.

1. Аксютина Э. М. Элементы математической оценки результатов наблюдений в биологических и рыбохозяйственных исследованиях.— М.: Пищевая промышленность, 1968.—289 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика.— М.: Химия, 1967.—856 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев ВНИИМСВ, Чернигов

Поступила 21.07.83

УДК 541.138.3:546

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ НА РОДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. К. Джасымбеков, Л. Ф. Козин

Кинетика и механизм электровосстановления комплексов Rh(III) из хлоридных растворов исследованы на ртутном [1, 2] и родиевом [3—6] электродах. На ртутном капаящем и твердом родиевом электродах разряжается комплексный ион RhCl_4^- , и природа медленной электрохимической стадии и предшествующих химических реакций при восстановлении хлоридных комплексов Rh(III) не зависит от материала катода. Хлорид-ионы тормозят электровосстановление комплексов Rh(III). Катодное восстановление комплексов родия было исследовано на стационарных родиевых электродах в аммонийно-фосфорнокислом растворе [7]. Показано, что с увеличением концентрации ионов хлора в растворе изменяется форма преобладающего комплекса, а электродный процесс восстановления комплексов родия тормозится хлор-ионами.

В настоящей работе изучена кинетика катодного электровосстановления хлоридных комплексов родия с помощью вращающегося дискового электрода [8] в условиях устранения диффузионных ограничений.

Опыты проводили в специально изготовленной электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Объем электролита составлял 50 мл. Ячейка имела рубашку термостатирования и устройство для пропускания инертного газа. Заданную температуру поддерживали термостатом И-3 с точностью $\pm 0,2^\circ$. Вспомогательными электродами служили две спирали из платиновой проволоки. Дисковый платиновый электрод с поверхностью $0,5 \text{ см}^2$ перед исследованиями покрывали родием при плотности тока $2,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 20 мин в растворе того же состава, что и исследуемый. После снятия поляризационной кривой родий с поверхности электрода растворяли с помощью переменного тока по методике [9]. Растворенный в электролите кислород удаляли, пропуская через электрохимическую ячейку в течение 30 мин очищенный аргон.

Потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827 со скоростью развертки потенциала $1,0 \text{ В/мин}$. Кривые записывали на автоматическом потенциометре КПС-4. Электродом сравнения служил

хлорсеребряный электрод. Потенциалы родиевого электрода даны относительно стандартного водородного электрода.

Скорость вращения электрода влияет на электровосстановление комплексов родия в растворе, содержащем 0,048 RhCl_3 , 2 NH_4Cl и 4 H_3PO_4 моль/л, в интервале плотностей тока, при которых образуются плотные родиевые покрытия [7]. Как видно из рис. 1, а, при увеличении скорости вращения электрода парциальные поляризационные кривые φ , $\lg i$ смещаются в область положительных потенциалов. Причем с увеличением скорости вращения электрода до 1000 об/мин значительно

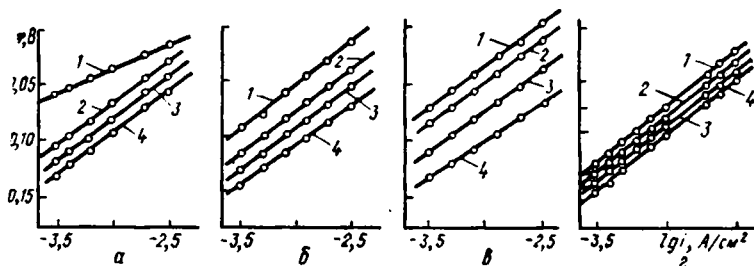


Рис. 1. Зависимость катодных парциальных поляризационных кривых электровосстановления комплексов родия от скорости вращения электрода (а), концентрации RhCl_3 (б), NH_4Cl (в) и H_3PO_4 (г). а. 1—300; 2—1000; 3—2000; 4—3000 об/мин. б. 1—0,012; 2—0,024; 3—0,048; 4—0,096 моль/л. в. RhCl_3 —0,048, H_3PO_4 —4,0 моль/л. $\times \text{NH}_4\text{Cl}$: 1— $x=4,0$; 2—3,0; 3—1,0; 4—0,5 моль/л. г. RhCl_3 —0,048, NH_4Cl —2,0 моль/л и H_3PO_4 : 1—8; 2—4; 3—2; 4—1 моль/л.

уменьшается перенапряжение выделения родия, а увеличение ее до 3000 об/мин на процесс электроосаждения влияет незначительно.

Потенциал родиевого электрода при катодной поляризации ($D_i = 1,0 \text{ mA/cm}^2$) зависит от концентрации ионов Rh(III) в аммонийно-хлоридно-фосфорнокислом растворе. С увеличением ее на порядок потенциал родиевого электрода смещается в область положительных потенциалов на 0,059 В (25°). Это обусловлено повышением активности ионов Rh(III) в исследуемом электролите и свидетельствует о том, что при поляризации родиевого электрода в растворе его солей в электродной реакции участвует один электрон, и равновесная концентрация ионов родия промежуточной валентности находится в функциональной зависимости от активности ионов Rh(III) .

При увеличении концентрации ионов родия в растворе парциальные поляризационные кривые φ , $\lg i$ также смещаются в область положительных потенциалов (рис. 1, б). Угловым коэффициентом b_R прямолинейных участков парциальных поляризационных кривых при этом почти не изменяется, и его среднее значение составляет 70—83 мВ. Полученные данные свидетельствуют о необратимом протекании электродного процесса, что подтверждается данными работ [1—7, 10].

С увеличением содержания в растворе хлористого аммония стационарный потенциал родиевого электрода смещается в область отрицательных потенциалов. Так, в отсутствие NH_4Cl в растворе $\varphi = 0,272 \text{ В}$, а при концентрации его 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0 моль/л φ равен 0,214; 0,170; 0,150; 0,133 В соответственно. Смещение стационарного потенциала родиевого электрода в отрицательную область с увеличением в растворе ионов хлора, очевидно, связано с изменением состава комплексных соединений родия в растворе. Парциальные поляризационные кривые также смещаются в область отрицательных потенциалов, причем угловым коэффициентом b_R прямых φ , $\lg i$ не изменяется и его среднее значение составляет $82 \pm 2 \text{ мВ}$ (см. рис. 1, в).

Известно, что энергия активации медленной электрохимической стадии не зависит от объемной концентрации хлорид-ионов [1—3]. На электроде разряжаются комплексы трехвалентного родия RhCl_m^{m-3} , находящиеся в равновесии с преобладающими в растворе комплексами родия, скорость электроосаждения которого можно выразить уравне-

нием [1—3]

$$i = kC_{\text{Rh(III)}}^S \cdot [\text{Cl}^-]^{-(5-m)} \cdot (1 + \kappa_6 [\text{Cl}^-])^{-1} \cdot \exp(-\alpha' F\phi/RT), \quad (1)$$

где α' — кажущийся коэффициент переноса катодного процесса; ϕ — потенциал электрода, измеренный относительно стандартного электрода; $C_{\text{Rh(III)}}^S$ — суммарная концентрация комплексов родия у поверхности электрода; κ_6 — ступенчатая константа устойчивости комплекса.

При постоянной концентрации Rh (III) в отсутствие диффузионных ограничений уравнение (1) примет вид:

$$\phi + b_k \cdot \lg(1 + \kappa_6 [\text{Cl}^-]) = \text{const} - b_k \lg i - (5 - m) b_k \lg [\text{Cl}^-], \quad (2)$$

где $b_k = 2,3 RT/\alpha' F$.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные согласуются с уравнением (2): угловой коэффициент b_k прямых не зависит от плотности тока и его среднее значение составляет 150 ± 6 мВ. Используя значение b_k , равное 82 мВ, из уравнения (2) получаем число хлора в электроактивном комплексе:

$$5 - m = 152/82; \quad m = 3,15. \quad (3)$$

Таким образом, в медленной электрохимической стадии, протекающей на поверхности электрода, участвуют комплексы родия (III) $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, которые образуются в результате диссоциации преобладающих в растворе комплексов $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ [11]. Этот вывод находится в согласии с данными работы [6], а также с результатами, полученными при изучении электровосстановления Rh (III) на стационарных родиевых электродах методом поляризационных кривых [7, 10].

На рис. 1, 2 приведены зависимости ϕ , $\lg i$, полученные при различных концентрациях фосфорной кислоты. Как видно из рис. 1, 2, с увеличением концентрации фосфорной кислоты в электролите парциальные поляризационные кривые смещаются в отрицательную область. Угловой коэффициент наклона прямых на рис. 1, 2 с изменением концент-

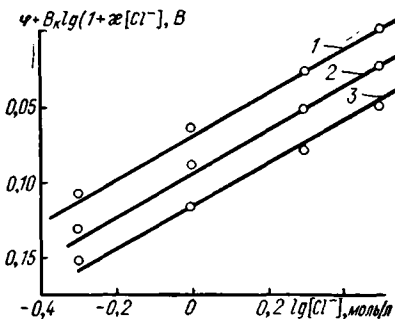


Рис. 2. Зависимость $\phi + b_k \cdot \lg(1 + \kappa_6 [\text{Cl}^-]) \times \lg [\text{Cl}^-]$ при различных плотностях катодного тока: 1— $1,0 \cdot 10^{-3}$; 2— $2,0 \cdot 10^{-3}$; 3— $4,0 \times 10^{-3}$ А/Ом².

рации фосфорной кислоты не изменяется и составляет в среднем 80 мВ. Поскольку фосфорная кислота не образует комплексных соединений с родием [11], очевидно, она влияет на прочность комплексов, которые образуют хлористый аммоний с родием в аммонийно-хлоридно-фосфорнокислых растворах.

В таблице приведены кинетические параметры разряда комплексных ионов родия, полученные в различных условиях. По наклону парциальных поляризационных кривых — ϕ , $\lg i$ (см. рис. 1, б, в, г) рассчитаны угловые коэффициенты уравнения Тафеля b_k и коэффициенты переноса α , свидетельствующие, что скорость электродного процесса лимитируется замедленным разрядом. На кривых ϕ , $\lg i$ не наблюдается изломов, характеризующих изменение механизма электродного процесса.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что в электродном процессе восста-

RhCl ₃	NH ₄ Cl	H ₃ PO ₄	Константы в уравнении Тафеля	
			<i>b_k</i>	<i>a</i>
0,012	2,0	4,0	83	0,24
0,024	2,0	4,0	81	0,24
0,048	2,0	4,0	74	0,24
0,096	2,0	4,0	70	0,25
0,048	0,5	4,0	84	0,20
0,048	1,0	4,0	82	0,20
0,048	2,0	4,0	80	0,20
0,048	4,0	4,0	80	0,22
0,048	2,0	1,0	82	0,19
0,048	2,0	2,0	81	0,20
0,048	2,0	4,0	80	0,20
0,048	2,0	8,0	80	0,20

новления комплексов родия в аммонийно-хлоридно-фосфорнокислом растворе участвуют одноядерные его комплексы, как и в случае хлоридных растворов. Концентрация фосфорной кислоты в растворе мало влияет на величину коэффициентов b_k и a .

1. Кравцов В. И., Шерешевская И. И. О закономерностях восстановления хлоридных и бромидных комплексов родия (III) и палладия (II) на ртутном капельном электроде.— Электрохимия, 1971, 7, вып. 3, с. 407—410.
2. Кравцов В. И., Шерешевская И. И. Особенности катодного восстановления родия из хлоридных и бромидных комплексов на ртутном электроде.— Там же, вып. 11, с. 1677—1680.
3. Кравцов В. И., Цвентарный Н. И. Исследование кинетики восстановления хлоридных комплексов родия на родиевом электроде.— Там же, 1972, 8, вып. 6, с. 941—944.
4. Покровская М. В., Красиков Б. С. Закономерности разряда ионов родия и солянокислых электролитов.— В кн.: Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.; Л.: Наука, 1965, с. 75—82.
5. Бардин М. Б., Шапиро В. И. Полярнографическое исследование поведения родия на вращающемся платиновом микродисковом электроде.— Учен. зап. Кншинев. ун-та, 1964, вып. 68 (химический), с. 64.
6. Harrison J. A., Thompson J. The reduction of the aquachloro complexes of rhodium.— J. Electroanal. Chem., 1973, 43, p. 405—413.
7. Козин Л. Ф., Бальбин Ю. Ф., Джасымбеков А. К. Исследование электроосаждения родия из хлоридно-фосфатного электролита.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 32—37.
8. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод.— М.: Наука, 1972.—344 с.
9. Каданер Л. И., Дик Т. А. Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы.— Журн. прикл. химии, 1962, 35, с. 196—198.
10. Козин Л. Ф., Джасымбеков А. К. Кинетика и механизм разряда и ионизация родия из аммонийно-хлоридных фосфорнокислых электролитов.— Труды Ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР, 1978, т. 18, с. 3—20.
11. Джасымбеков А. К., Фалендыш Н. Ф., Козин Л. Ф. Состояние родия в аммонийно-хлоридно-фосфорнокислом растворе.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 63—65.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 12.01.83