

РЕЗЮМЕ. Методом катодної потенціодинамічної вольтамперометрії вивчено вплив рН на стадійність процесів на скловуглеці і тонкошаровому еквіпотенціальному електроді із сульфиду свинцю, що був хімічно осаджений на СУ (PbS(CY)). Проведено співставний аналіз кінетичних параметрів усіх стадій на цих електродах у розчинах різного складу. Запропоновано певну послідовність катодних процесів на СУ і PbS і показано, що електропровідна основна PbS-електроду в інтервалі катодних потенціалів до $-1,5$ В не впливає на кінетику електрохімічного відновлення PbS.

1. Лундин А. Б., Булатов Н. К., Саранов Е. М. Использование химически осажденных слоев сернистого свинца для гальванической металлизации диэлектриков // Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическими и электрохимическими методами.— М.: МДНТП, 1970.— № 2.— С. 72—74.
2. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н. Нанесение тонких слоев сульфида свинца на диэлектрик и электроосаждение на них свинца // Тез. докл. III Укр. респ. конф. по электрохимии.— Киев, 1980.— С. 65—66.
3. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н. Электролитическое восстановление пленок сульфида свинца в твердой фазе, химически осажденных на диэлектриках // Тез. докл. научно-техн. конф. «Теория и практика защиты металлов от коррозии».— Куйбышев, 1979.— С. 33.
4. Калугин В. Д., Воронко Л. Ю., Опалева Н. С. Кинетика электролитического восстановления сульфида свинца на эквипотенциальном электроде в растворах различного состава // Вестн. Харьк. ун-та.— 1984.— № 260.— С. 94—97.
5. Китаев Г. А., Фофанов Г. М., Лундин А. Б. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца // Неорган. материалы.— 1967.— 3, № 3.— С. 473—478.
6. Левин А. И., Назаров А. А. О строении межфазной границы сульфид свинца — электролит и ее электрохимических характеристиках // Электроосаждение, анодное растворение и коррозия металлов.— Свердловск: Изд-во Урал. политехн. ин-та, 1975.— С. 87—90.
7. Ротиня А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия.— Л.: Химия, 1981.— 424 с.
8. Добош Д. Электрохимические константы // Пер. с англ. под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Мир, 1980.— 365 с.
9. Калугин В. Д., Опалева Н. С. Влияние различных факторов на кинетику химического осаждения слоев сульфида свинца на стекле // Неорган. материалы.— 1990.— 26, № 10.— С. 2026—2029.

НИИХимии при Харьк. ун-те

Поступила 03.01.91

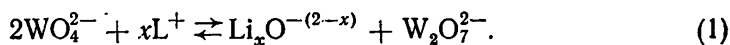
УДК 541.135.3:546.77.78

Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев, В. И. Шаповал

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНА В РАСПЛАВЕ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ КАТИОНЫ Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

Изучено влияние катионов сильнополяризующих металлов на процесс электровосстановления вольфрамат-иона на фоне вольфрамата натрия. Установлено, что катионный состав оксидного расплава существенно влияет на форму электрохимически активных частиц, а также на характер электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве вольфрамата натрия.

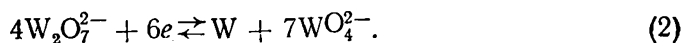
При описании электродных процессов в расплаве вольфрамата натрия авторы работ [1, 2] исходили из предположения, что введение Li_2WO_4 или $ZnWO_4$, так же как и WO_3 , приводит к усложнению вольфрам-кислородных группировок и снижению активности ионов кислорода по реакции



Вследствие этого допускали, что независимо от катионного состава вольфрам существует только в виде анионов WO_4^{2-} и $W_2O_7^{2-}$, а электрод-

© Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев, В. И. Шаповал, 1992

ный процесс описывается брутто-реакцией



На наш взгляд, как и в оксихлоридных расплавах [3, 4], катионный состав должен существенно влиять и на форму существования аниона в расплаве, и на состав электрохимически активных частиц, а следовательно, на параметры электродного процесса. В работе [5] нами показано влияние катионного состава расплава на электродный процесс электровосстановления молибдат-иона в вольфраматном расплаве.

В настоящей работе на примере электровосстановления вольфрамат-иона на фоне расплава вольфрамата натрия исследовано влияние катионного состава расплава на электродный процесс.

Электровосстановление вольфрамат-иона изучали на фоне вольфрамата натрия при 900 °С, содержащем катионы Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} . Катионы вводили в расплав в виде безводных вольфраматов, которые имели квалификацию «х. ч.». Методами исследования выбраны по-

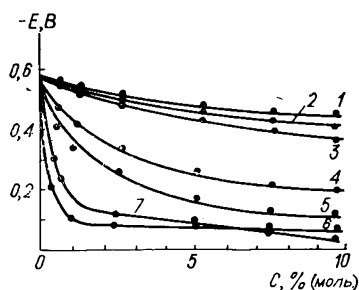
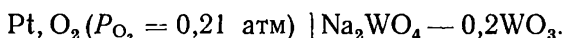
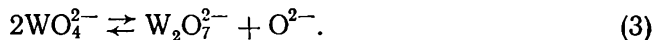


Рис. 1. Зависимость равновесных потенциалов платино-кислородного электрода от концентрации различных вольфраматов и оксида вольфрама (VI) в расплаве вольфрамата натрия ($T=900^{\circ}C$): 1 — $SrWO_4$; 2 — $BaWO_4$; 3 — Li_2WO_4 ; 4 — $MgWO_4$; 5 — $ZnWO_4$; 6 — $Al_2(WO_4)_3$; 7 — WO_3 .

тенциометрия и вольтамперометрия с единичной и циклической разверткой потенциала. Вольтамперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве индикаторного электрода использовали полупогруженные игольчатые платиновые и запаянные в кварц вольфрамовые электроды. Электродом сравнения служил платиново-кислородный



Согласно концепции [6], поливольфраматные расплавы $Na_2WO_4 - WO_3$ с точки зрения строения можно рассматривать как расплавы эвтектической системы $Na_2WO_4 - Na_2W_2O_7$, представляющие собой смесь ионов Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$. Соотношение между концентрациями ионов WO_4^{2-} и $W_2O_7^{2-}$ определяется равновесием



Однако при применении этой концепции к расплавленным смесям, содержащим вольфраматы сильнополяризующих катионов, возникают некоторые противоречия. Во-первых, введение сильнополяризующих катионов должно приводить к связыванию кислородных ионов и смещению равновесия (1) в правую сторону. Если это так, то невозможно получить нормальные вольфраматы сильнополяризующих катионов, таких как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} . На самом же деле вольфраматы кальция, магния и цинка — конгруэнтно плавящиеся соединения, образующиеся по реакции обмена с вольфраматами щелочных металлов или при сплавлении их оксидов. Во-вторых, при увеличении удельного заряда катиона растворимость вольфраматов сильнополяризующих катионов в вольфрамате натрия или калия понижается [7]. Этот факт свидетельствует об увеличении прочности связи $M - WO_4^{2-}$ с повышением

удельного заряда, а в расплавленных смесях — об уменьшении концентрации кислородных ионов, то есть подкислении расплава.

Подтверждением этого служат данные, представленные на рис. 1. Добавки вольфрамовых сильнополяризующих катионов сдвигают потен-

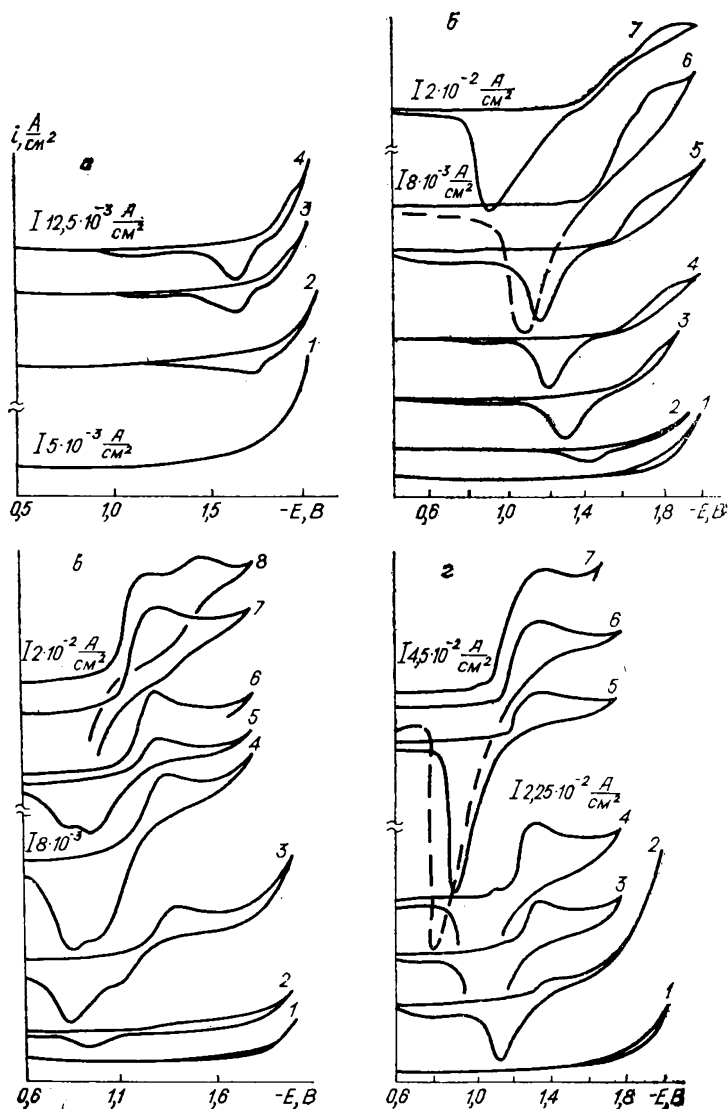
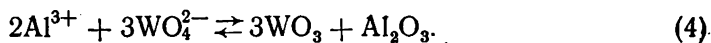


Рис. 2. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 . а — при $C_{\text{BaWO}_4} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40 ($T = 900^\circ\text{C}$, катод — Pt, $V = 0,1$ В/с); б — при $C_{\text{MgWO}_4} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — 0,5; 3 — 2,0; 4 — 4,0; 5 — 6,0; 6 — 9,0; 7 — 20 ($T = 900^\circ\text{C}$, катод — Pt, $V = 0,1$ В/с); в — при $C_{\text{ZnWO}_4} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 0,75; 5 — 1,0; 6 — 2,0; 7 — 3,0; 8 — 4,0 ($T = 900^\circ\text{C}$, катод — Pt, $V = 0,1$ В/с); г — при $C_{\text{Al}_3(\text{WO}_4)_3} \cdot 10^4$, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 0,75; 5 — 1,0; 6 — 2,0; 7 — 3,0 ($T = 900^\circ\text{C}$, катод — Pt, $V = 0,1$ В/с).

циал кислородного электрода в область более положительных значений, т. е. уменьшают активность ионов кислорода. С увеличением удельного заряда катиона в ряду Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} наблюдается более значительное смещение.

В случае добавления вольфрамата алюминия и триоксида вольфрама концентрационные зависимости потенциала кислородного электрода имеют близкие значения. На этом основании можно предположить, что при содержании в расплаве сильнополяризующего катиона возмож-



О протекании реакции (4) на фоне хлоридных расплавов свидетельствуют данные работы [8], а также сопоставление констант устойчивости Al_2O_3 и WO_4^{2-} .

Если следовать равновесиям (1) и (2), в расплавах одинаковой кислотности (pO^{2-}) независимо от катионного состава параметры (потенциал, скорость) электровыделения вольфрама должны быть практически одинаковы. Так, например, расплавы вольфрамата натрия, содержащие 5 % (мол.) MgWO_4 и 0,5 % (мол.) $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ или 7,5 % (мол.) MgWO_4 и 1,0 % (мол.) ZnWO_4 , имеют одинаковую кислотность (см. рис. 1), и, следовательно, процесс электровосстановления вольфрамат-иона в них должен характеризоваться одинаковыми параметрами.

Для подтверждения такого предположения и выяснения влияния катионного состава на процесс электровосстановления вольфрамат-иона было проведено вольтамперометрическое изучение системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{M}^{\frac{n+}{2}}\text{WO}_4$

(где $\text{M}^{\frac{n+}{2}} - \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$). На рис. 2 представлены вольтамперограммы расплава вольфрамата натрия при последовательном добавлении вольфраматов бария, магния, цинка, алюминия. До-

бавление вольфрамата лития не приводит к появлению волн восстановления, остальных вольфраматов — приводит, но при различных потенциалах. Потенциостатический электролиз при потенциалах волн восстановления обнаруживает осадок металлического вольфрама. Наблюдаемые волны электровосстановления характеризуются следу-

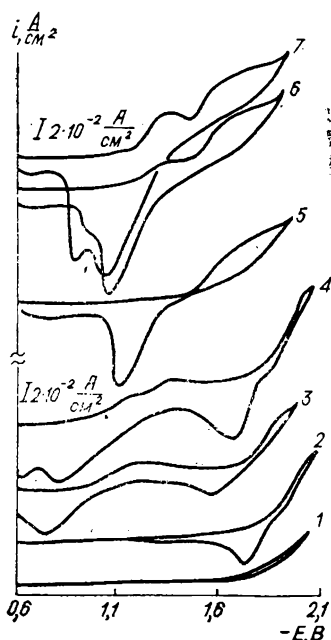


Рис. 3. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 при добавлении различных вольфраматов, моль/см³: 1 — фон Na_2WO_4 ; 2 — $2 \cdot 10^{-3} \text{BaWO}_4$; 3 — $4 \cdot 10^{-3} \text{BaWO}_4 + 1 \cdot 10^{-4} \text{ZnWO}_4$; 4 — $5 \cdot 10^{-5} \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3 + 1 \cdot 10^{-4} \text{ZnWO}_4$; 5 — $5 \cdot 10^{-4} \text{MgWO}_4$; 6 — $5 \cdot 10^{-4} \text{MgWO}_4 + 5 \times 10^{-5} \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$; 7 — $5 \cdot 10^{-4} \text{MgWO}_4 + 1 \cdot 10^{-4} \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

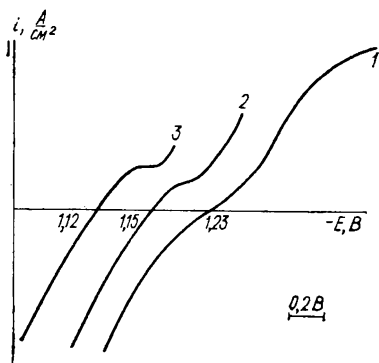


Рис. 4. Поляризация вольфрамового электрода в расплаве Na_2WO_4 при добавлении различных вольфраматов, моль/см³: 1 — $2 \cdot 10^{-3} \text{MgWO}_4$; 2 — $7,5 \cdot 10^{-5} \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$; 3 — $1,25 \cdot 10^{-4} \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

ющими особенностями. При увеличении удельного заряда катиона волна электровосстановления смещается в положительную область потенциала. Так, при переходе от катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} к Al^{3+} и Zn^{2+} смещение составляет порядка 1,0 В. Нижнее граничное значение концентрации вольфрамата, при которой обнаруживается волна восстановления, зависит от удельного заряда катиона. С увеличением удельного заряда

катиона наблюдается трансформация волны восстановления из S в Г-образную.

Эти особенности нельзя объяснить, придерживаясь точки зрения, что в расплаве вольфрамата натрия, содержащем вольфраматы сильнополярных катионов, электрохимически активная частица образуется по уравнению (1). Результаты вольтамперметрических измерений также не подтверждают предположения, что в расплавах одинаковой кислотности, согласно равновесиям (1) и (2), электродный процесс должен характеризоваться одинаковыми параметрами. В расплавах одинаковой кислотности удельный заряд катиона оказывает существенное влияние на потенциал электровосстановления. Так, потенциал электровосстановления вольфрамовых бария и стронция составляет $-(1,9-2,0)$ В, магния, алюминия, цинка $-(1,5-1,7)$; $-(1,1-1,2)$ и $-(1,0-1,1)$ В соответственно. Столь большое различие потенциалов электровосстановления вольфрамот-иона свидетельствует о том, что форма и состав электрохимически активных частиц зависит от катионного состава расплава. Если бы электрохимически активной частицей являлся дивольфрамот-ион $W_2O_7^{2-}$, то смещение потенциала выделения составило бы $4RT/6F=0,067$ В при десятикратном увеличении концентрации $W_2O_7^{2-}$.

С позиций равновесий (1) и (2) трудно объяснить появление волн электровосстановления вольфрамот-ионов при одновременном содержании в расплаве вольфрамата натрия различных вольфрамовых сильнополярных катионов (рис. 3).

Удельный заряд катиона влияет не только на потенциал, но и на характер электродного процесса. На рис. 4 представлена поляризация вольфрамового электрода в расплаве вольфрамата натрия, содержащем вольфраматы магния и алюминия. В расплавах, содержащих вольфрамот магния, выделение вольфрама протекает с заметным перенапряжением, однако с увеличением концентрации происходит уменьшение его значения. В расплавах, содержащих вольфрамот алюминия, выделение вольфрама происходит практически без перенапряжения и в сочетании с прямо пропорциональной зависимостью предельного тока от концентрации $Al_2(WO_4)_3$ свидетельствует об обратимом протекании процесса электровосстановления. При анализе поляризационных кривых в полулогарифмических координатах $E - \lg(i_d - i)$ установлено, что количество электронов, переносимых в электродном процессе, равно $6,0 \pm 0,25$.

Таким образом, катионный состав оксидного расплава существенно влияет на форму электрохимически активных частиц, а также на характер электровосстановления вольфрамот-иона в расплаве вольфрамата натрия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив катіонів сильнополярних металів на процес електровідновлення вольфрамот-іона на фоні вольфрамоту натрію. Встановлено, що катіонний склад оксидного розтопу суттєво впливає на форму електрохімічно активних часток, а також на характер електровідновлення вольфрамот-іона в розтопі вольфрамоту натрію.

1. Барбошкин А. Н., Калиев Н. А., Захарьяш С. М. Изучение катодных продуктов электролиза $Li_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ // Химия и технология молибдена и вольфрама.— Нальчик, 1978.— Вып. 4.— С. 180—182.
2. Захарьяш С. М., Калиев Н. А., Бутримов В. В. Перенапряжение зарождения кристаллов натрий-литий-вольфрамовых бронз // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов.— Свердловск: Урал. науч. центр. АН СССР, 1979.— С. 4—5.
3. Кушхов Х. Б. Исследование кинетики электровосстановления в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1979.— С. 24.
4. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К., Кушхов Х. Б. Исследование предельных кинетических токов электровосстановления WO_4^{2-} в расплаве $KCl-NaCl$ // Электрохимия.— 1978.— 14, № 8.— С. 1141—1145.

5. Кушхов Х. Б., Малышев В. В., Шаповал В. И. Исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы лития, бария, магния и алюминия // Там же.— 1990.— 26, № 9.— С. 1115—1119.
6. Барбошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.— М.: Наука, 1976.— С. 280.
7. Мохосов М. В., Алексеев Ф. П., Луцык В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфрамовых систем.— Новосибирск: Наука, 1978.— С. 320.
8. Шаповал В. И., Кушхов Х. Б. Влияние кислотного катиона на процесс электровосстановления WO_4^{2-} в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ // Укр. хим. журн.— 1984.— 50, № 1.— С. 61—64.

Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины,
Киев

Поступила 04.10.90,
вторично — 26.09.91

УДК 541.125

**В. И. Мирошниченко, К. И. Литовченко,
В. С. Кублановский, Л. П. Ануфриев**

ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЗОЛОЧЕНИЯ

Изучены переходные процессы на золотом электроде при поляризации его ступенью постоянного тока и прямоугольными импульсами тока. Получены значения кинетических параметров, таких как произведение i/\sqrt{t} , коэффициент переноса и ток обмена. Рассмотрено влияние параметров импульсного тока на изменение поляризации, которое является основным фактором, определяющим структуру золотых покрытий.

Несмотря на широкое распространение фосфорнокислых электролитов золочения на основе дицианоаурата калия, механизм восстановления золота из этих электролитов практически не исследован [1—3]. Выяснение этого механизма позволит управлять процессом электрохимического золочения.

Изучение переходных процессов на золотом электроде при поляризации его ступенью постоянного тока и прямоугольными импульсами тока дает возможность, с одной стороны, определить кинетику и механизм восстановления золота из этих электролитов, а с другой — оценить влияние параметров импульсного тока на изменения поляризации во времени, которая, как известно, является основным фактором, определяющим структуру золотых покрытий [4, 5].

Теория переходных процессов при поляризации электрода ступенью постоянного тока строго подчиняется хронопотенциометрическим закономерностям [6]. При поляризации электрода серией прямоугольных импульсов тока с периодом T и коэффициентом заполнения $\gamma = t_n/T$ зависимость плотности тока от времени может быть представлена выражением

$$I(t) = i_m \begin{cases} 1 & \text{при } nT < t < (n + \gamma)T, \\ 0 & \text{при } (n + \gamma)T < t < (n + 1)T, \end{cases} \quad (1)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$; t_n — длительность импульса; i_m — его амплитуда.

Известен [7] способ нахождения зависимости электродного потенциала от времени, прошедшего с момента включения поляризующего тока, который использует изображение функции (1) по Карлсону. В результате применения этого математического метода получены зависимости электродного потенциала от времени, прошедшего с момента включения тока, для обратимых и необратимых процессов соответственно:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{2i_m P(t)}{zF (\pi D)^{1/2} C_0} \right), \quad (2)$$

© В. И. Мирошниченко, К. И. Литовченко, В. С. Кублановский, Л. П. Ануфриев, 1992