

81.3
672
6-2
高等学校教学用书

电化生产工艺学

下 册

B. Г. 霍米亚科夫
B. И. 馬紹維茨著
Л. Л. 庫茲明

高等教育出版社

本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1949年出版的霍米亞科夫 (В. Г. Хомяков)、馬紹維茨 (В. П. Машовец) 及庫茲明 (Л. Л. Кузьмин) 合著的“电化生產工藝学” (Технология электрохимических производств) 譯出。原書經苏联高等教育部審定为化工学院及化工系用教科書。

全書分三編，共十章。第一編敘述化学电源的工藝学——原電池及蓄電池。第二編介紹动电过程和氢与氧、氯与鹼及氧化与还原產品的电解生產。第三編研究电冶及电镀的問題。

本書中譯本分上下兩册出版：上册包括第一、第二兩編；下册为第三編。

本書可供化工院系学生作教科書，亦可供冶金院系学生和电化工業技術人員作参考之用。

参加本書譯校工作的为中國化学会上海分会和中華化学工業会俄文小組組員江伯厚、李永健、沈福慶、林兆祥、周頤年、張國譽、楊致远、楊琮、繆泉源、顧永康和傅伍堯。

电 化 生 產 工 藝 学

下 册

В. Г. 霍米亞科夫, В. П. 馬紹維茨, Л. Л. 庫茲明合著

顧 永 康 等 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海三星印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·9 開本 850×1168 1/32 印張 84/16 字數 213,000

一九五六年七月上海第一版

一九五六年七月上海第一次印刷

印數 1—6,000

定價 (10) 洋 1.20

下 册 目 錄

第三編 金屬的电解离析工藝学

第八章 湿法电冶金学	403
I. 湿法电冶金的理論基礎	404
1. 水溶液中金屬的陰極离析	404
2. 金屬的陽極溶解	408
II. 銅的电解精煉	415
1. 概論	415
2. 銅的电解精煉过程的理論基礎	417
3. 銅的电解精煉工藝学	427
4. 电解液和泥渣的处理	440
III. 貴金屬的电解精煉	444
1. 銀的精煉	444
2. 金的精煉	450
IV. 从礦石中电解提取鋅和銅	454
1. 电解煉鋅	454
2. 电解煉銅	470
V. 鎳、鉛、錫与鉄的湿法电冶煉	477
1. 鎳的电解离析	477
2. 鉛的电解离析	485
3. 錫的电解离析	490
4. 鉄的电解离析	494
第九章 电鍍術	500
I. 防护金屬腐蝕的方法	500
1. 關於腐蝕的概念	500
2. 防止腐蝕的方法	507
II. 电鍍術的理論基礎	512
1. 离子陰極放电的机理	512

2. 陰極沉積物生成的机理与其結構	516
3. 电解液的分散本領	526
4. 沉積物与主体的联接	531
III. 实用电镀術	533
1. 待鍍物的准备	533
2. 鍍銅、鍍銀和鍍金	537
3. 鍍鋅和鍍錫	543
4. 鍍鎳、鍍鈷和鍍鉄	549
5. 鍍鉻	555
6. 鍍錫、鍍鉛和鍍合金	560
7. 电镀車間中的裝置和设备	565
8. 电鑄	573
第十章 熔融物的电冶金学	582
I. 熔融物电冶金的一般原理	582
1. 熔融介質电解的理論	582
2. 熔融物电解的工藝特点	593
II. 鹼金屬的电解生產	596
1. 电解氫氧化鈉制鈉	596
2. 电解氯化鈉制鈉	602
3. 其他鹼金屬的电解生產	605
III. 鹼土金屬的电解生產	607
1. 电解氯化鎂制鎂	607
2. 制鎂的其他方法	620
3. 鎂的精煉	621
4. 鈣的电解生產	623
5. 鈹的电解生產	626
IV. 鋁的电解生產	630
1. 鋁的性質、应用与制造的概論	630
2. 电解制鋁的原料	634
3. 电解制鋁的理論基礎	641
4. 电解槽的構造	648
5. 电解槽的运轉	653
6. 鋁的再熔和精煉	658
第三編 参考書目	661

第三編 金屬的電解離析工藝學

第八章 濕法電冶金學

假如在電解溶液時，陽極上可以進行若干不同的反應，則首先而主要的是進行需要最少的正性陽極電位的反應。所以含雜質不多的金屬在陽極溶解時，隨同主體金屬進入溶液中的，只是其中具有較負性的溶解電位的雜質。而具有較正性電位的雜質留下來不溶解，或者即使溶解也為量很小。在陰極上主要是進行需要最少的負電位的反應。所以從所得溶液中在陰極上析出的，只是主體金屬和少量經陽極溶解的較貴重的金屬，其他一切進入溶液中的更負電性的雜質不會在陰極上析出。

用含雜質的黑色金屬製成可溶性陽極的電解法精煉金屬就以這個原理為根據的。已淨化的（精制的）金屬在陰極上析出。這個過程在工業上獲得了極廣的運用，特別是用於銅、貴金屬、以及鉛和鎳。

以不溶性陽極電解金屬鹽的水溶液時，在陽極上析出氧（同時在溶液中生成相應的酸）或鹵素，而在陰極上析出金屬。這個過程用來提取礦物中的金屬，稱為濕式電解法。

礦物經過適當的溶劑（酸類）溶出後，金屬就以鹽的形式進入溶液中，然後用電解法使它從溶液中析出。要得到純粹的金屬，應將溶液中的較這種金屬更正電性的陽離子除去，以避免陰極沉積物夾雜受污。所以，要用來電解的溶液應事先精制提純。

濕法電冶金的奠基者是俄羅斯 B. C. 雅柯比院士，他的發明導致了強大的工業部門的建立，這就是電解法精煉金屬和濕式電解法提煉礦

物中的金屬。

濕法電冶金在多方面取代了火法冶金，這是由於此法較為簡單，所得金屬含雜質較少；並使有了能夠經濟地來處理貧礦的可能。濕式電解法提取金屬對鋅、銅、鎳應用最廣，對錫、銻、鎘等的應用則較少。

電解硫酸鹽時，通常採用鉛作為不溶性陽極，電解氯化鹽時採用石墨或碳，如果溶液同時含有 Cl^- 和 SO_4^{2-} 離子，則對不溶性陽極的選擇就比較困難了，有的用熔融過的四氧化三鐵（磁鐵礦），有的用某些矽合金（例如制取銅時用銅矽合金）；不含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 離子的鹼性溶液中，可用鎳或鐵為陽極。

I. 濕法電冶金的理論基礎

1. 水溶液中金屬的陰極離析

金屬的超電壓 金屬的陰極離析，如有氫的析出，並不是完全可逆的，而需要一些附加的極化作用。當然，在許多場合中，金屬幾乎在平衡電位時就開始析出，例如電解汞或鉍的單鹽時就是如此。而電解銅、銀、鋅、鎘、鉛的單鹽時，雖然比氫析出時為低，但也有顯著的極化。最後，鐵、鈷和鎳就要在很大的極化時才析出，在 15° 時，甚至在電流密度 10^{-4} 安培/厘米² 之下，對於鐵的極化是 0.22 伏，對於鈷是 0.24 伏，對於鎳是 0.33 伏。極化作用隨溫度升高而減退， 70° 以上已近於零；但它隨電流密度提高而增加，對於鐵族金屬，這種極化的增加特別強。

金屬離析時的極化值常常大到如此的程度，以致僅僅用濃差現象來解釋是不可能的。在這些情況中，正像析氫時一樣，有超電壓發生。但是金屬離析時的超電壓與電流密度的關係，不是像析氫時那樣總是用半對數曲線表示。在某些絡鹽溶液中，超電壓與電流密度之間成正比例的關係，在另一些情況下，超電壓與電流密度的對數成反比例。電解絡鹽溶液時，極化隨電流密度提高而增加的程度，較之簡單鹽類的情形更大，這可以從表 64 中看出。

表 64. 絡鹽溶液和單鹽溶液中陰極电位与电流密度的关系

电流密度 安培/厘米 ²	0.1 克分子 $K[Cu(CN)_2]$ 在 1N KCN 溶液中	1N $CuSO_4$ 溶液	0.1 克分子 $K_2[Zn(CN)_4]$ 在 1N KCN 溶液中	1N $ZnSO_4$ 溶液
0.000	-0.610	+0.302	-1.033	-0.795
0.001	-0.77	+0.273	-1.12	-0.829
0.003	-1.12	+0.262	-1.25	-0.838

为了解释金屬离析时的超电压,有人假设为陽离子放电作用或其脫水作用的緩慢;有人假设为金屬原子進入陰極晶格的困难;在絡鹽的情況下,有人假设为絡鹽的分解受阻。顯然,在不同的情況下,陰極反应的不同階段是受了限制的,这些也說明了金屬的超电压与电流密度的各种关系。

总之,应该認為金屬离子放电作用緩慢的这个假設是最正确的,如所週知,这一階段也決定氫离子放电时的超电压。

金屬析出时的去極化作用 如果被析出的金屬与陰極金屬生成固溶体或化合物,則前一种金屬的离析电位就变得更为正性,也就是它的陰極离析变得容易,从而發生了去極化作用。

各个電極的电位如方程式

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1)$$

ε_0 的值作为不变,但此方程式僅在金屬相中的离子活度不变的情況下才正确(純金屬的電極中就是如此),如果電極的組成改变,就是說其中离子活度改变,則方程式(1)应改寫为

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a - \frac{RT}{nF} \ln a_1 \quad (2)$$

式中 a_1 —金屬相中离子的活度。

在純金屬電極中,离子活度可作为 $a_1=1$, 所以方程式最后一項通常可刪去。然而,如果一种金屬在另一种金屬的陰極上析出时溶解和

后一种金屬里,則前一种金屬在合金中的离子活度就顯著降低,它的平衡电位也就升高。

除了鈉在汞陰極上析出的典型例子外,鈉在固态鉛上析出也示出这种情形。在有 6% 鈉的鉛合金中,鈉的离子活度降低到使这种合金几乎不能使水分解的地步,但含 8% 鈉的合金就己能与水起強烈的作用。以鉛陰極电解苛性鈉溶液时,鈉因能溶入鉛而易於析出,随后生成的鉛鈉合金被水分解,結果鉛陰極就被损坏。这些情形可帮助說明,例如从銅鹽溶液中,何以在銅陰極上也能析出較負电性的,与銅生成固溶体的金屬。

几种陽离子同时放电 如果溶液中存在兩種或更多种的陽离子,就可以看到它們同时放电的現象。

圖 161 上表示有兩種陽离子的几条極化曲線,陽离子之一可能是氫离子,虛線 A 相当於較貴重的金屬, B 为較不貴重的金屬,实線表示兩種陽离子同时存在的極化曲線。

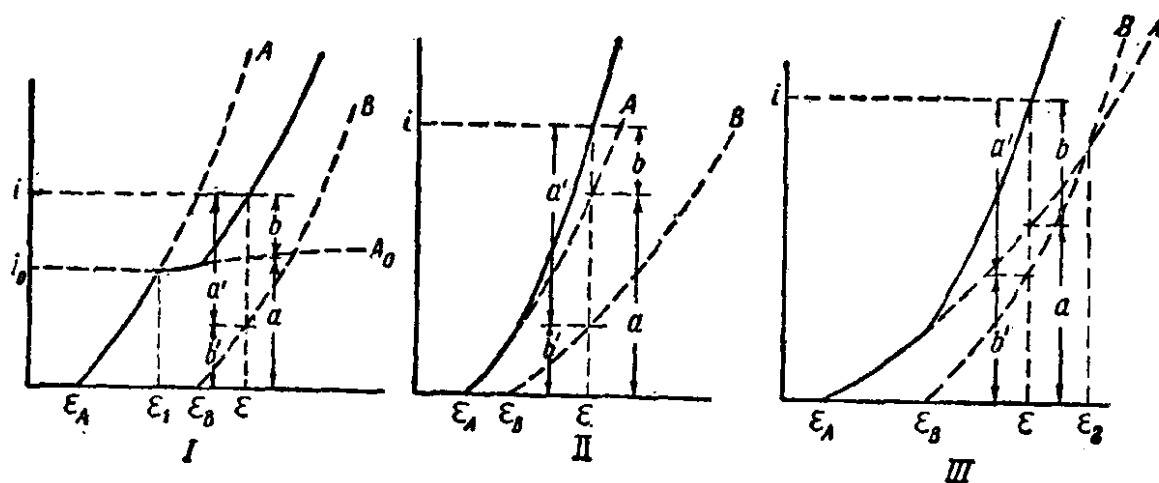


圖 161. 兩種陽离子放电时極化曲線的不同形态。

圖 161, I 的情形是,金屬 A 在电位 ε_A 时开始析出;当电流密度达 i_0 时,金屬 A 陽离子的电位 ε_1 已無力向陰極供給更強的电流。此时达到極限电流,也就是繼續加強極化时,电流強度几乎不增加。如果溶液中無金屬 B 的离子,电流強度就按照曲線 A_0 而改变,然而当达到第二

种金属的离析电位 (ε_B) 时, 阳离子 B 也开始同时放电, 电流强度就增加, 极化曲线又重行向上升。

II 和 III (圖 161) 的情形是相当于不经过极限电流而阳离子 B 就开始放电的情形; 在 II 的情形中, 金属 B 的超电压随电流密度提高而增加的速度比金属 A 快, 在 III 的情形则相反。在这三种情形中, 当电流密度为 i 和极化为 ε 时, 金属 A 的析出量与 $a=a'$ 线段成比例; 金属 B 的析出量与 $b=b'$ 线段成比例。随着电流密度的升高, 较不贵重的金属 B 在沉积物中的含量就相对地增加。在 III 的情形中, 当分开的极化曲线 A 和 B 交叉而极化较 ε_2 小时, 沉积物中金属 A 就佔优势; 极化为 ε_2 时, 两金属都以当量析出, 极化更大时, 就先析出金属 B 。如果金属 B 与金属 A 生成固溶体或化合物, 也就是发生了去极化作用时, 则沉积物中金属 B 的相对数量就增加。

在某一有限的电流密度时, 金属 A 的析出电位可表示如下:

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{0,A} + \frac{RT}{n_A F} \ln a_A - \frac{RT}{n_A F} \ln a'_A - \pi_A \quad (3)$$

式中 $\varepsilon_{0,A}$ —金属 A 的标准电位;

a_A —溶液中离子 A 的活度;

a'_A —阴极沉积物中离子 A 的活度;

π_A —超电压。

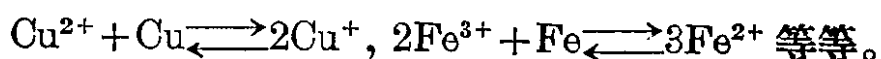
同一方程式可适用于金属 B , 当两电位相等 $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ 时, 两种金属就同时析出, 甚至在标准电位 $\varepsilon_{0,A}$ 和 $\varepsilon_{0,B}$ 差别相当大时, 析出电位 ε_A 和 ε_B 也可以达到相等, 选定溶液中适当的活度 (a_A 和 a_B) 就极容易达到这个目的。

两种金属同时析出並生成合金, 在电镀工业中是特别有用的, 这个问题将在第九章中再谈到。同样将说明, 在有限的电流密度时, 在标准电位 $\varepsilon_{0,A}$ 和 $\varepsilon_{0,B}$ 及活度 a_A 和 a_B 为任何比例时, 原则上应析出两种金属, 然而金属 B 的析出量可能少一些(参阅 513、514 页)。

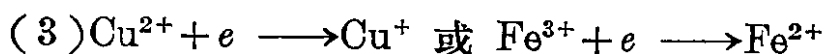
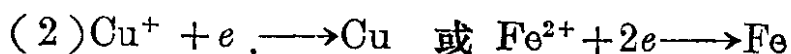
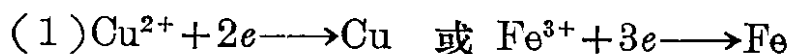
在水溶液中，氫離子總是永遠存在的另外一種陽離子，如果金屬的析出電位比氫更為正性，例如在酸性硫酸銅溶液中，則在適度的電流密度時只是金屬析出，而在高的電流密度時，氫才開始析出。

假如氫的析出電位是較正性的，例如在鐵鹽的酸性溶液中，則在電流密度小時，只有氫析出，而電流密度大時，氫和金屬均析出。在這些場合中，大的氫超電壓可以提高電流的金屬產率。例如由於氫在鋅上的超電壓高，雖然鋅的標準電位比氫的標準電位負得多，但鋅甚至可能從酸性溶液中用電解法析出。

生成兩種形式陽離子的金屬的沉澱 某些金屬生成不同價的陽離子，例如銅(Cu^{2+} 和 Cu^+)、錫(Sn^{4+} 和 Sn^{2+})、鐵(Fe^{3+} 和 Fe^{2+})。在兩種形式離子的混合液中，並有金屬存在時，平衡成為：



在二價銅鹽溶液中，平衡實際上完全移向高價離子的一面，即 Cu^{2+} 的一面。鐵的情形就相反，低價離子 Fe^{2+} 較為穩定，平衡是移向右面。在電解這類溶液時，陰極上可以進行三種反應：



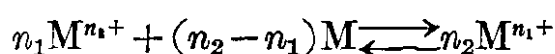
其中每一個反應各有一定的標準電位。在平衡狀態中，兩種陽離子在同一平衡電位時對陰極放電；而兩種反應速度的關係是使保持平衡，也就是說，如果是銅，主要是 Cu^{2+} 放電；如果是鐵，主要是 Fe^{2+} 放電。至於金的鹽酸溶液中， Au^+ 和 Au^{3+} 的平衡濃度之間差別較小，所以兩種離子以近乎相等的量來放電，且 1 法拉第的電在陰極上析出的金，小於 1 克原子而大於 $\frac{1}{3}$ 克原子。

2. 金屬的陽極溶解

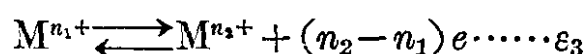
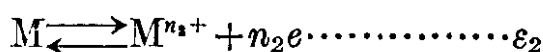
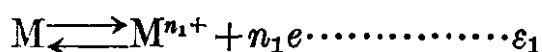
陽極上的超電壓 陽極溶解，正如陰極離析一樣，不是完全可逆地

進行的。對於金屬的溶解，陽極电位應較平衡电位稍為正性，也就是應該發生一些極化作用，這種極化猶如陰極離析時一樣，不能僅以濃差現象來解釋：必須認識到金屬溶解時是有超電壓存在的。汞或鉍溶解時超電壓極微，銅、鋅、銀就較大，而鐵、鎳、鈷則很大。在最後一類情況中，極化曲線甚陡，就是陽極电位因電流密度的增加而上升甚烈。而在所有場合中，提高溫度可以使陽極極化減小；攪和也可以減小陽極極化，因為它能減小濃差極化，但不減低超電壓。

生成兩種形式陽離子的金屬的溶解 假如可以生成兩種不同價陽離子 M^{n_1+} 和 M^{n_2+} 的而且 $n_2 > n_1$ 的金屬被溶解，則在這種金屬浸在含有兩種形式陽離子的溶液中時，就成立以下的平衡：



分別以 ε_1 、 ε_2 和 ε_3 為各反應的標準电位，則



各电位之間的关系，可由已知的規則確定如下（其推導可參閱理論電化學教程）：

$$\varepsilon_2 = \frac{n_1}{n_2} \varepsilon_1 + \frac{n_2 - n_1}{n_2} \varepsilon_3$$

例如，對於鐵的相應的电位是

$$\varepsilon_{1, \text{Fe}|\text{Fe}^{2+}} = -0.44 \text{ 伏} \quad \varepsilon_{2, \text{Fe}|\text{Fe}^{3+}} = -0.06 \text{ 伏}$$

$$\varepsilon_{3, \text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}} = +0.75 \text{ 伏}$$

如果在電流密度很小時，鐵的陽極溶解可逆地進行，就是無限的緩慢，則 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 離子將以平衡的數量進入溶液，因為兩種反應將在同一电位時進行，所以兩種離子數量的比率可由电位等式得出：

$$-0.44 + \frac{0.058}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = -0.06 + \frac{0.058}{3} \log [\text{Fe}^{3+}]$$

解得 $[\text{Fe}^{2+}]^{\frac{1}{2}} : [\text{Fe}^{3+}]^{\frac{1}{3}} = 4 \times 10^6$

可見鐵幾乎只是溶解成為二價的形式，所以電極的平衡電位也將十分接近溶液中二價離子的電位。

隨着電流密度提高的程度，也就是加強陽極極化的程度，兩種反應（生成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的反應）的速度，一般說來，將有不同程度的增加，而平衡電位就將被破壞。生成二價和三價離子的數量比例可由兩種反應的極化曲線的走勢和所加的陽極電位所決定，然而實際上反應

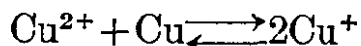


佔有優勢，只有在很強的陽極極化時，那時電極電位接近標準電位 ε_2 ，反應



才能大量發生，為了這樣所必需達到的極化可造成電極的鈍化。

同樣可以正確地指出（參閱銅的電解精煉），銅的陽極溶解主要是成為 Cu^{2+} 形式，只有極少量成為 Cu^+ 。然而如果一價陽離子結合在絡合陰離子中，溶液中的平衡就將隨時移向這些結合的陽離子一面。例如有 Cl^- 存在時，陽離子 Cu^+ 就結合成陰離子 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ ，



的平衡就移向右面，在鹽酸溶液中，銅實際上完全溶解成為 Cu^+ 形式，生成一氯化銅。

兩種金屬的同時溶解 如果電極是由兩種機械結合的金屬所組成，並處在通電的情況下，這種系統的作用猶如短路電池。在該溶液中具有較負性電位的金屬猶如陽極地工作，也就是被溶解；電位較正性的金屬上就進行任何陰極反應，例如析出氫。此時兩金屬均發生極化作用，直到某一接近於較負性金屬電位的總“調和”電位（компромиссный потенциал）為止。在這種電路中的電流強度（也就是反應速度），以及“調和”電位的大小，均不僅取決於兩金屬單獨的電位，而且也取決於極化曲線的走向，也就是取決於第一種金屬的陽極超電壓和氫在第二種

金屬上的超电压。

当在这种联合电极上从外界加上陽極極化的时候,正性較小的金屬溶解速度就增大,而在正性較大的金屬上的陰極反应就下降,当陽極極化到某一数值时就完全停止;最后,当加上更較正性的电位时,較貴重的金屬也就可以开始溶解。

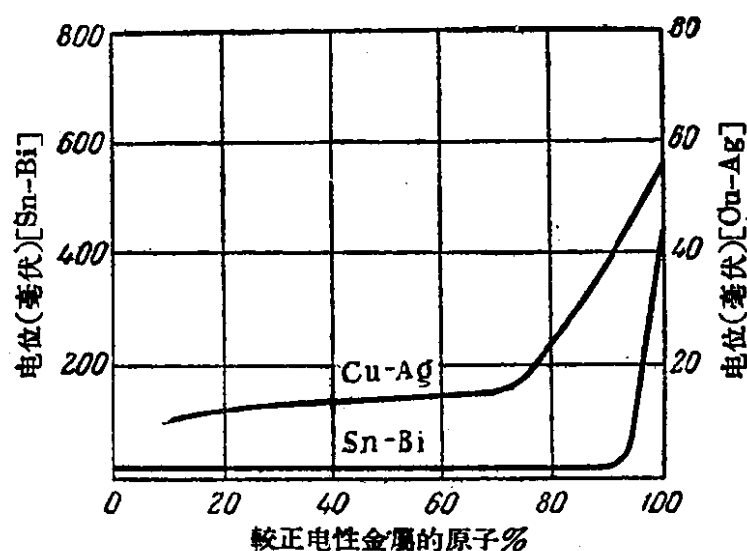
然而,假使电极是由电位序中离开得远的兩種金屬所組成,例如銅和錫(對於 $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ 的标准电位是 $+0.34$ 伏,而對於 $\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e$ 是 -0.136 伏),就需要很強的陽極極化,也就是需要很大的电流密度,才能使銅开始溶解,並且溶解的相对数量極微。假如兩金屬的标准电位相近(例如對於 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ 的标准电位是 -0.44 伏,而對於 $\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$ 是 -0.40 伏),則兩金屬的同时溶解容易实现,因为鉄的溶解要有相当大的超电压,因而它的电位更接近於鎘的电位,所以鉄鎘陽極可以达到約为等比例的同时溶解,此可用於鹼性蓄电池生產中制取鉄鎘海綿狀物。

合金的陽極溶解 如果合金中兩種金屬处在分开的純晶体的状态,那么對於这种合金的陽極溶解,只適合上述兩種个别金屬溶解的設想。如果兩種金屬組成固溶体,較負电性金屬的活度就降低,合金的平衡电位就升高,並达到兩種純金屬电位之間的中間值。較負性金屬的含量高时,固溶体的电位与这种金屬在純粹状态时的电位差別甚小;提高較正性組份的含量,固溶体就随着獲得更較正性的电位。

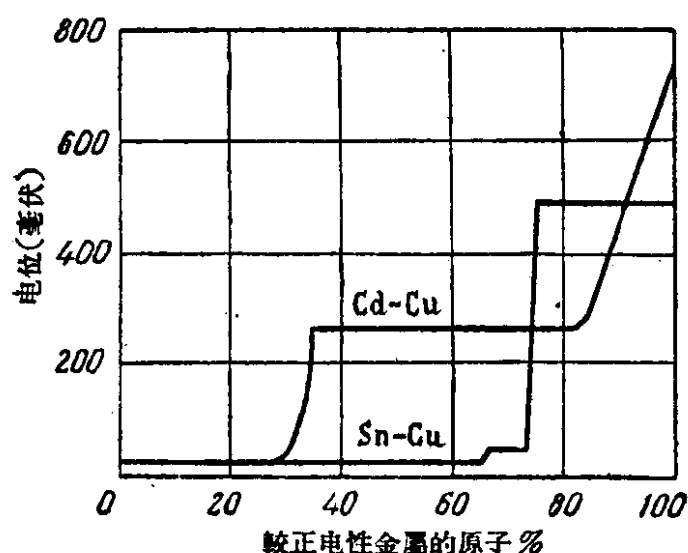
多相合金在浸入电解液中时可獲得一些“調和”电位,此电位決定於各別相的电化性能,但实际上,如果最負电性的相含量不太少的話,此电位与最負电性的相的电位差別甚少。此时,这样的相是純金屬、固溶体还是金屬化合物,是没有什么关系的。

所有这些关系可由一些平衡电位的曲線^①來說明(圖 162, A、B)(由較負电性金屬的电位算出)。相当於錫鉍合金的曲線(圖 162, A)証

① 普申(Н. П. Пушин)曾对許多兩相合金的电位作过詳細研究。



A



B

圖 162. 合金的平衡電位:

A—錫鉍合金和銅銀合金的曲線;

B—鎘銅合金和錫銅合金的曲線。

和 33 原子 %Cu 之間的傾斜部分, 相當於 Cd 和 Cd_2Cu 的固溶體, 高於 80 原子 %Cu 時為 Cd_2Cu 和 Cu 的固溶體。例如 50 原子 %Cd 和 50 原子 %Cu 的合金, 是由游离的 Cd_2Cu 晶體和 Cu 在 Cd_2Cu 中的固溶體所組成的。

錫銅合金 (即青銅) 曲線說明有 Cu_2Sn (67 原子 %Cu) 和 Cu_3Sn

明, 含 Bi 低於 90 原子 % 的合金, 其平衡電位與純錫的電位並無區別, 因而錫在合金中是游离狀態; Bi 高於 90 原子 % 時, 電位就驟然升高, 表示固溶體的存在, 例如在 10 原子 %Bi 時, 合金是由帶有固溶體晶體的純錫所構成的。

銅銀合金的曲線 (圖 162, A) 表明它們在固體狀態有無限的互溶度; 所有一切組成的電位具有中間數值。

在鎘銅合金的曲線上 (圖 162, B), 從 33 原子 %Cu 起始的水平部分表明有化合物 Cd_2Cu 的存在, 其電位為 0.26 伏, 超過鎘的電位; 在 25

(75 原子 %Cu)两种化合物的存在。

多相合金在陽極溶解时,首先是較負电性的相开始溶解,如果它的数量相对地大,則較貴重組份的晶体停留不溶,因为陽極的極化不足以使它們溶解,这些晶体与陽極本体失去了联系之后,就落入槽底形成泥渣。同样的如果較正电性的相数量大,則陽極表面除去了較少正电性的組份之后,全部陽極表面即为較貴重的金屬完全遮盖。要使它溶解,就必须提高陽極电位,此时貴金屬相縱然部分地被除去,並裸出新的陽極層,但正电性較小的相又重行溶解,於是电位再度下降。

然而,如果正电性較小的相溶解时帶有相当大的超电压,或者如果它趋向鈍化,那么当多少較大的电流密度时,电极电位可能提高到使更正电性的相也开始同时溶解。鈍化甚至可使正电性較小的相完全停止溶解。

当兩金屬的固溶体的或化合物在陽極極化时,兩金屬在各該合金特有的电位时开始溶解,但是如果此电位不足以溶解純粹状态的較貴重金屬时,那么原先進入溶液中的貴金屬离子能立刻在陽極上重被还原,还原了的金屬不生成緊密的沉積物,而落入槽底成为極細的泥渣。

有时貴金屬的存在对較不貴重的金屬有阻碍的作用,使后者的溶解需要提高極化。这种阻碍作用只是在这样的情况下表現出來,就是如果貴金屬的原子分数(атомная доля)不小於兩种金屬原子总数的 $\frac{n}{8}$,此处 n 可能是 1、2、3..., 視合金晶格的形式而定。

陽極的鈍化作用 氧的标准电位在 OH^- 离子活度等於 1 时是 +0.41 伏; 在 H^+ 离子活度等於 1 的溶液中,氧的电位是 +1.23 伏。 Cl^- 离子的标准电位是 +1.36 伏。只有很少数的金屬才有这样高的电位。因此可以說,金屬的溶解應該几乎是相同的陽極反应; 气态的氧和氯的析出,只是在特殊的情况下才發生,何況这些气体的析出帶有超电压。

实际上常常見到的,特别是在电流密度高的时候,金屬陽極甚至在

的电位提高。

对于另一些情况,多数的钝化理论主要是假设在金属表面形成了极薄而肉眼不能见的氧化物薄膜,使阳离子不易从阳极的更深一层进入溶液中去。这种薄膜可能不盖住全部表面。因为金属溶解不是在全部分表面上均匀地进行,而集中在个别的最不稳定的部分(如晶体的变形棱角和边缘等处),所以只是在这些活化的部分上足以形成薄膜。

常常在产生这种薄膜之前,阳极上生成粗糙而肉眼可见的不溶性化合物。例如,铅在稀硫酸中阳极极化时,首先生成硫酸铅的膜,几乎遮盖住全部阳极表面。阳极活化表面被缩减,它上面的电流密度就增加;相应地极化就增强,可能足以使氧析出;后者使铅的表面上形成二氧化铅 PbO_2 薄膜,它就肯定了钝化。

在合金组成的阳极上,较贵重的金属可以发生最初粗膜的作用。较贵重金属因不溶入溶液,有时就保持在阳极上,成为海绵状泥渣,例如精炼含铈的铅时就有这种情形,铈同时与其他较贵重的杂质(铋、铜等等)在阳极上形成了多孔性的海绵体。

钝化作用常常在用可溶性阳极的工业电解上造成困难(例如精炼金、镍),另一方面,钝化作用在可以採用金属电极作为不溶性电极的电解中(如铁和镍在碱性溶液中、铅在硫酸溶液中等等),又可以說是有利的。至于合金溶解时,前面已说过,较不贵重组份的钝化可以促成更贵重组份的溶解。

II. 铜的电解精炼

1. 概論

电解炼铜是工业上採用的最老的电化过程之一。

B. C. 雅柯比院士的發明电鑄獲得了各式各样的实际应用,尤其是作为 1847 年俄国首先实现电解炼铜的基础。以后这个方法也流传到国外,1867 年英国和美国方始应用,然后及至其他国家。