

ОБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

В. А. Плотников и Д. П. Зосимович

Всеукраинская академия наук Института химии

В этой работе продолжены и расширены опыты по изучению процессов, происходящих при погружении двух различных металлов в раствор соли менее благородного металла и образующих гальванический элемент.

Впервые это явление было замечено Раулем¹ в 1873 г. Рауль обвивал золотую или серебряную пластинку неблагородным металлом Zn, Sn или Cd и опускал в раствор соли неблагородного металла. Благородный металл покрывался при этом слоем менее благородного. Опыты производились как при обыкновенной температуре, так и при нагревании. Рауль объясняет это явление диффузией атомов неблагородного металла *in statu nascendi* в благородный.

Подробные и чрезвычайно интересные исследования этого явления были сделаны Тамманом². Тамман брал два различных металла, погружал их в раствор соли неблагородного металла и замыкал накоротко. При коротком замыкании катионы менее благородного металла разряжаются на более благородном металле, но напряжение между электродами падает не до нуля, так как электрод покрывается несплошным слоем чистого менее благородного металла. На основании своих исследований Тамман делает предположение, что с одной стороны неблагородный металл диффундирует в благородный, а с другой стороны благородный металл должен диффундировать в неблагородный. В опытах Таммана, несмотря на длительность короткого замыкания до 18 часов, изменения цвета катода не видно и при размыкании цепи напряжение в течение 1 минуты достигает напряжения бывшего до короткого замыкания. При размыкании короткозамкнутого элемента происходит восстановление поверхности катода и менее благородный металл будет переходить в раствор.

Тамман на основании кривых напряжение—время, полученных при прекращении короткого замыкания, считает, что при катодной поляризации, имеющей место при коротком замыкании, при размыкании кривая деполяризации металла может быть объяснена действием кислорода, окисляющего неблагородный металл.

Работы нескольких иного направления были проведены Плотниковым, Фортунатовым и Горенбейном³, изучавшими образование сплавов при низких температурах; при этом они замыкали тройно: сплав из более благородных металлов накоротко с менее благородным металлом. В результате короткого замыкания при температуре плавления четверного сплава капли эвтектики его стекали с более благородного тройного сплава.

Плотников, Фортунатов и Машовец⁴ проделали опыты образования сплавов в расплавленных солях. При коротком замыкании алюминия с медью в расплаве из хлористого алюминия и натрия получается сплав алюминия с медью.

Плотников и Грацианский⁵ изучали образование сплава железа с алюминием в расплавленном хлористом натрии.

В последних работах Плотников и другие высказывали предположение, что полученные таким образом сплавы образуются за счет свободной энергии образования сплава.

В данной работе были исследованы условия образования поверхностных сплавов при осаждении цинка на медь. Электролитами служили насыщенный водный раствор сернокислого цинка при 18° и расплавленный хлористый цинк при $380^\circ \pm 5^\circ$.

В стакан с раствором сернокислого цинка погружались электроды — химически чистая цинковая палочка и полоска медной жести (от Кальбаума). Электроды закреплялись неподвижно. Провода от клемм вели к переключателю и дальше были соединены с потенциометром, так что можно было непосредственно измерить ЭДС элемента в mV.

Элемент Zn (нас. ZnSO_4) Си или Zn (распл. ZnCl_2) Си во время опыта был включен накоротко и только на время измерения прерывался на 1—2 сек. Измерения в водных растворах были произведены при различных температурах и с различным временем выдержки.

В элементе Zn (нас. ZnSO_4) Си при 18° ЭДС до короткого замыкания была приблизительно равна 980 mV. После короткого замыкания за 2—5 минут ЭДС уменьшается до 18—20 mV и дальнейшее уменьшение идет очень медленно. Заметного осадка цинка на меди не отлагается. С этим же элементом, но при повышенной температуре (70 — 90°) процесс несколько изменяется. ЭДС быстро уменьшается до 30—40 mV и медь покрывается видимым слоем цинка. Анализ подтвердил наличие цинка на поверхности меди. Отложившийся слой имеет серебристо-серый цвет и очень прочно держится, но очень тонок.

После прекращения короткого замыкания ЭДС с 10—12 mV за 2—3 минуты поднимается до начального состояния 940—950 mV.

Получение видимого слоя цинка на меди при повышенной температуре указывало на возможность получения осадка цинка на меди при низкой температуре, но при продолжительном времени короткого замыкания. На основании этого было поставлено несколько длительных опытов, подтвердивших правильность высказанного выше предположения. Длительные опыты были проведены в течение 30—70 дней при 15 — 18° . Первые видимые следы цинка на меди появились только на 3—4 в сутки короткого замыкания. С течением времени слой приобретает такой же вид, как полученный при высокой температуре.

ТАБЛИЦА 1

Изменение потенциала гальванического элемента Zn (нас. ZnSO_4) Си с временем

18°		58°		70°		97°		Длительный эксперимент			
Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, сутки	№ 1	№ 2	№ 3
									ЭДС	ЭДС	ЭДС
0	981	0	952	0	949	0	944	0	986	981	983
3,5	18	2	29	10	33	2	37	1	10	45	67
8	12	4	23	18	24	6	19	3	20	—	—
10,2	10	8	12	31	19	10	17	4	10	—	10
21,5	7	9	12	43	17	26	12	7	10	—	—
30	7	35	10	55	11	34	10	9	10	—	—
66	4	42	10	60	15	46	9	10	11	—	—
75	4	60	10	64	11	60	9	11	37	13	—
		66	9	84	66			13	15	—	—
		81	12	106	3			15	15	12,5	—
		100	11	120	7			17	16	—	—
				126	11			19	195*	—	—
				144	15			25	59	24	—
				150	12			28	159*	—	—
				159	13			31	25	—	—
				169	12			32	25	—	—
				183	12			34	27	—	—
								35	25	—	—

Если элемент, замкнутый накоротко в течение 20—25 суток, разъединить, то ЭДС увеличивается чрезвычайно медленно и поднимается за сутки на 100—170 mV, тогда как при малом времени стояния ЭДС быстро возрастает до начальной величины. Это свидетельствует о том, что при долгом стоянии цинк продиффундировал на значительную глубину в медь (см. табл. 1, рис. 1, 2 и 3).

* Через 18 и 27 дней элемент был разъединен и за сутки поднялся в одном случае до 195 mV, а во втором случае до 159 mV. В опыте № 3 ЭДС через 70 дней была равна 6 mV.

Опыты с расплавленным хлористым цинком велись при температуре $380 \pm 5^\circ$ в тигельной печи. Эта температура была выбрана потому, что она находилась между т. пл. ZnCl_2 365° и т. пл. цинка $419,4^\circ$. Влага удалялась из хлористого цинка продолжительным нагреванием. В расплавленном ZnCl_2 всегда есть некоторое коли-

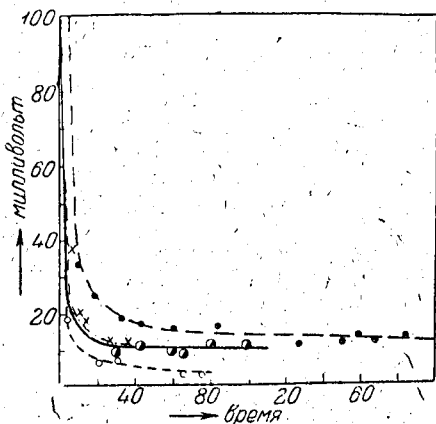


Рис. 1. Изменение потенциала гальванического элемента $\text{Zn} (\text{ZnSO}_4) \text{Cu}$ с временем при 18, 58, 70 и 97° .

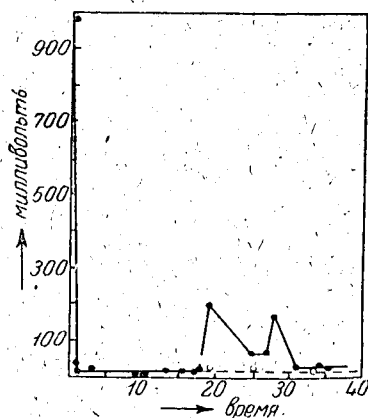


Рис. 2. Изменение потенциала гальванического элемента $\text{Zn} (\text{ZnSO}_4) \text{Cu}$ с временем. Длительный эксперимент при 18° .

чество HCl за счет гидролиза ZnCl_2 . Но по исследованиям Зауервальда⁶ это сказывается в сторону изменения ЭДС не больше $5-10 \text{ mV}$.

После короткого замыкания ЭДС элемента $\text{Zn} (\text{распл. } \text{ZnCl}_2) \text{Cu}$ уменьшается, но не так быстро как в водных растворах, доходя до $50-70 \text{ mV}$, тогда как в водных растворах ЭДС падает до $5-10 \text{ mV}$. Процесс осаждения цинка на медь возможно значительно замедлить, если ввести дополнительное сопротивление в цепь, причем в этом случае кривые имеют более пологий характер. Медная пластинка, вынутая из расплавленного хлористого цинка после опыта, имеет цвет от желтой латуни до серебристо-серой в зависимости от времени короткого замыкания. Желтые сплавы латуни получают, если держать короткозамкнутый элемент $30-40$ минут в расплаве. При более продолжительном времени до 3 часов латунь получается серебристо-серая. Если судить по цвету, то в первом случае, вероятно, образуется α -латунь; при более продолжительной выдержке образуется γ -или ϵ -латунь.

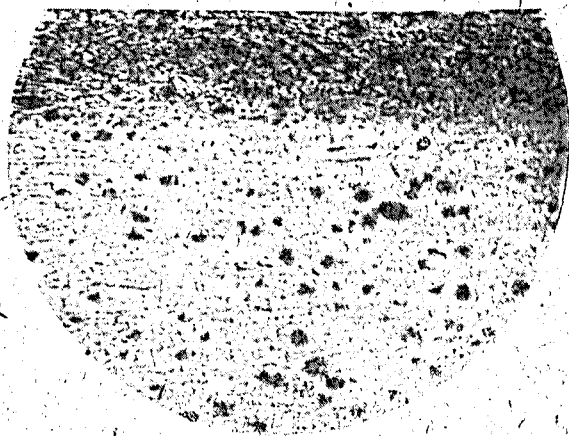


Рис. 3. Верхний более темный слой — латунь, образовавшаяся через 35 дней при 18° . (Увелич. в 800 раз).

При погружении медной сетки вместо пластинки в расплав сетка принимает вид латунной. Покрытие происходит равномерно со всех сторон. При процессе осаждения большое значение имеет величина поверхности меди. В случае поверхности около 4 см^2 для получения серебристого оттенка необходимо 3 часа, тогда

как для звонковой проволоки диаметром 0,5 мм с поверхностью в 30—40 мм² необходимо 20—30 минут. Здесь очевидно имеет значение плотность тока.

Из образцов, полученных как в водных растворах, так и в расплавленном хлористом цинке были сделаны микрофотографии.

Табл. 2 и кривые рис. 4 несколько отличаются от полученных для водных растворов.

ТАБЛИЦА 2

Изменение ЭДС в гальваническом элементе
Zn (распл. ZnCl₂) Cu с временем при 380°

Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС
0	330	0	275	0	256	0	325
5	165	2	141	3	94	3,5	107
3,5	141	4,5	87	5,5	90	12	82
6	126	7	83	8	90	20	74
8,8	119	9	84	18	75	27	74
16,5	95	12	81	21	71	57	64
24,0	79	16	78	24	67	60	64
26,0	74	19	79	28	63	75	63
29	65	22	74	33	59	80	61
32,5	61	27	67	36	61	87	60
35	59	31	77	78	60	102	71
38,5	54	34	74	41	58	124	69
43	52	39	69	43	56	141	65
47	50	43	66	54	56	172	65
53	52	55	66	91	53	180	70
59	50	68	62	105	51		
70	48	77	66	108	59		
75	47	84	80				
100	49	90	70				

Сравнивая процессы, происходящие при 15, 97 и 380°, сопоставляя полученные данные с работами Зауервальда и Пушина и рассматривая микрошлифы, можно сказать, что при коротком замыкании на поверхности более благородного металла образуется сплав.

Пушин и позже Зауервальд очень подробно и тщательно исследовали разнообразные свойства цинк-медных сплавов. Измерение потенциалов сплавов против цинка как в водных растворах ZnSO₄, так и в расплавленном ZnCl₂ дало большое изменение потенциала сплава в зависимости от процентного содержания металлов. Изменение потенциалов происходит скачками при переходе от α - к β , γ - и т. д. латуни. Потенциал сплава уменьшается с увеличением содержания цинка в сплаве, доходя до 41 mV при 17,63 % меди в сплаве для водных растворов и до 10 mV при 18,4% меди в сплаве для расплавленного ZnCl₂. Кривые зависимости потенциала сплава от процентного состава меди и цинка приведены нами на рис. 5 и 6.

В водном растворе при 70—90° при коротком замыкании цинк садится на поверхность меди и довольно быстро образует очень тонкий поверхностный сплав латуни серебристо-серого цвета. Конечная ЭДС элемента равна приблизительно 10 mV, что говорит за то, что поверхность меди покрыта сплавом латуни. Если сравнить кривую изменения потенциалов сплавов в зависимости от процентного содержания цинка и меди, полученную Зауервальдом, с нашими кривыми, то между ними большая разница. У Зауервальда изменение потенциалов происходит скачками по мере образования α -, β -, γ - и т. д. латуней. В наших опытах не удалось проследить всех этих скачкообразных изменений, так как процесс протекает чрез-

вычайно быстро, и мы могли наблюдать только конечное значение ЭДС и внешний вид меди.

При 18° процесс образования сплава происходит настолько медленно, что видимый сплав появляется только на 2—3-й день, и даже через 35 суток получается тонким, примерно $0,02 \text{ мм}$ (рис. 3). В данном случае диффузия цинка в медь происходит чрезвычайно медленно. Кроме диффузии цинка в медь Тамман предполагает, что и медь диффундирует в цинк.

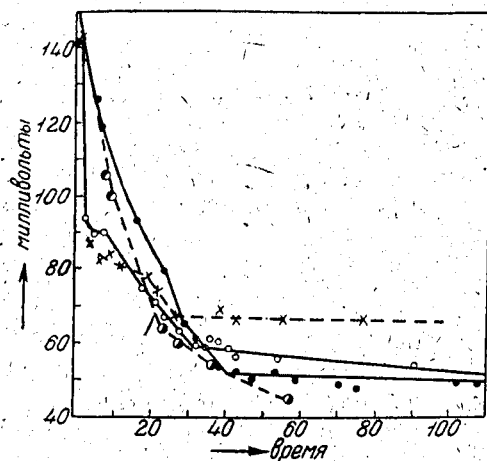


Рис. 4. Изменение потенциала гальванического элемента $\text{Zn}(\text{ZnCl}_2)\text{Cu}$ с временем при 380° .

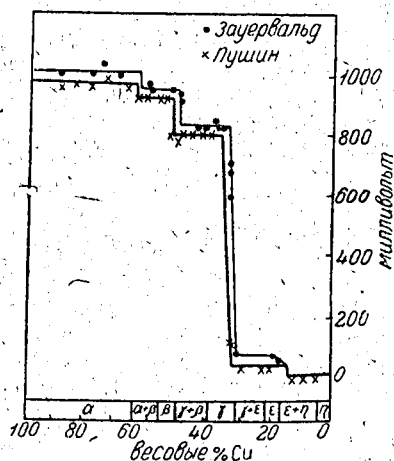


Рис. 5. Электрохимический потенциал сплавов Cu—Zn (по Зауервальду) при 18° .

Интересно отметить, что при описании процесса электролиза латуни Фишер⁷ сообщает следующее: „Замечательно, что иногда может произойти осаждение цинка на осадке меди. Оно начинается на одной из точек поверхности и оттуда, как бы кристаллизуясь, распространяется по всему осадку меди. Благодаря этому обстоятельству даже самые малые количества цинка можно распознать“. Хотя условия осаждения неблагоприятны для выделения цинка, электролиз обычно ведется при $50\text{—}90^\circ$. Таким образом образовавшийся кристаллик цинка на меди сразу дает короткозамкнутый элемент при наличии солей цинка, покрывая медь слоем цинка.

Несколько иначе процесс образования поверхностного сплава происходит в расплавленном ZnCl_2 . Повышение температуры сильно сказывается, ускоряя процесс диффузии цинка в медь и тем самым способствуя образованию поверхностного сплава латуни.

ЭДС при этом быстро уменьшается до $70\text{—}100 \text{ мВ}$, после чего начинается более медленное падение. Сравнивая полученные нами кривые с кривыми изменения потенциалов сплавов в зависимости от процентного содержания цинка и меди в расплавленном ZnCl_2 , сделанные Зауервальдом, необходимо отметить, что обе кривые имеют общий характер. На нашей кривой также наблюдается перегиб, соответствующий вероятно потенциалу образования β-латуни. Образование поверхностного сплава латуни в ZnCl_2 происходит довольно быстро. Ионы цинка, разряжаясь, диффундируют вглубь меди, образуя латунь. Поверхностный слой латуни, полученный за 3 часа, имеет толщину приблизительно $0,012 \text{ мм}$ (рис. 7).

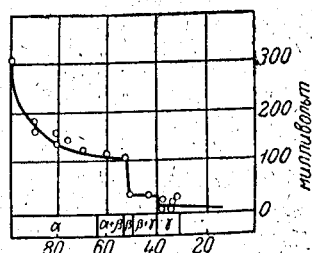


Рис. 6. Электрический потенциал сплавов Cu—Zn (по Зауервальду) при 380° .

Быстрой диффузией цинка вглубь латуни можно объяснить сравнительно, высокую конечную ЭДС в 40—70 mV по сравнению с ЭДС в водных растворах. Оседающий на поверхность цинк как бы „всасывается“ медью, образуя сплав, постепенно переходящий все промежуточные сплавы, и заканчиваясь на сплаве с большим содержанием неблагородного металла.

По Витторфу⁸ процесс „всасывания“ медью цинка происходит со сплавами латуни при их отжиге. Для иллюстрации необходимо отметить, что если погрузить медную пластинку в расплавленный цинк, то на поверхности меди образуется сплав латуни, довольно глубоко проникающий в глубину меди. Этот сплав в зависимости от времени выдерживания можно довести до серебристо-серого цвета, т. е. с большим содержанием цинка.

На основании того, что в приведенных опытах короткого замыкания цинка и меди получается латунь, были поставлены опыты образования сплава из солей цинка и меди в гальваническом элементе. Для получения сплава брался элемент Даниеля, но несколько видоизмененного типа. Обычно элемент Даниеля представляет собой

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$. Для опыта был составлен элемент типа:

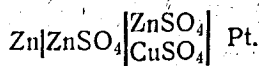


Рис. 7. Верхний слой — латунь, образовавшаяся через 3 ч. при 380° (Увелич. в 800 раз).

В проведенных опытах часть элемента $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ была одинакова, а в элементе менялись соотношения концентраций солей ZnSO_4 и CuSO_4 , температура и плотность тока. При включении элемента на короткое на платиновом электроде осаждается медь, что является нормальным для работы элемента Даниеля. Но в растворе кроме соли меди имеется также соль цинка. Таким образом, одновременно будут работать два элемента — один типа Даниеля

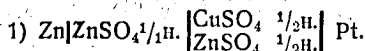
$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{PtCu}|$, другой короткозамкнутый $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Cu}$.

Как только на платину осаждается медь, начинает работать второй элемент, образуя сплав латуни. В результате опытов было выяснено, что из концентрированных растворов CuSO_4 садится только медь. Из разбавленных растворов с большим содержанием соли цинка, чем меди, на платину садятся и цинк и медь в виде желтоватого неравномерного неровного по цвету осадка. Для получения сплава необходимы малые плотности тока и малые концентрации CuSO_4 , так как медь садится очень быстро, а процесс образования латуни из водных растворов, как указывалось выше, протекает очень медленно.

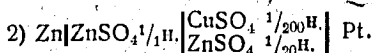
Полученный на платине осадок кипятился в дистиллированной воде 4 раза до полного удаления солей меди и цинка, после чего растворялся в азотной кислоте. Полученный раствор подвергался микрохимическому анализу по Г. Беренсу и П. Клей¹⁰, для чего капля раствора помещалась на предметное стекло и выпаривалась досуха. Полученная соль растворялась в слабой уксусной кислоте и к ней добавлялась капля раствора ртутно-роданистой соли. При наличии солей меди появляются желто-зеленые кристаллы $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при наличии цинка и меди кристаллы фиолетового цвета $\text{ZnCu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$ и при наличии большого количества цинка образуются кристаллы черного цвета. Полученные кристаллы рассматривались под микроскопом. Этот метод был нами применен потому, что осадка получалось незначительное количество, и кроме того этот метод давал очень быстрые результаты анализа. Опыты при высоких температурах не дали бла-

гоприятных результатов, так как в этом случае образуется красная закись меди, содержащая чрезвычайно малое количество цинка, хотя для осаждения цинка и были созданы благоприятные условия.

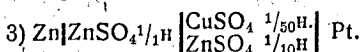
Ниже приводим несколько наиболее характерных опытов.



Поверхность платины 21 см^2 , в цепь включено 1000 ом, на платину садится только медь, цинка нет.

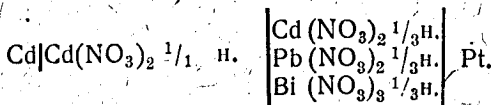


Поверхность платины 21 см^2 , на платину садятся медь и цинк.



Поверхность платины 21 см^2 , включено 51 ом, на платину садится медь и очень много цинка.

На основании полученных опытов с цинком и медью была сделана попытка получить тройной сплав кадмия, свинца и висмута на платине из азотнокислых солей. Для получения сплава был составлен элемент



Тройного сплава получить не удалось—на платину садился только двойной сплав свинца и висмута.

Выводы

1. При коротком замыкании двух металлов в гальваническом элементе, погруженных в раствор или расплавленную соль благородного металла, на поверхность благородного металла осаждается менее благородный металл, образуя сплав.
2. При измерении ЭДС замкнутого элемента $\text{Zn} | \text{распл. ZnCl} | \text{Cu}$ в зависимости от времени наблюдается перегиб кривой, соответствующий потенциалу образования β -латуни.
3. В элементе Даниеля при добавлении к раствору CuSO_4 раствора ZnSO_4 и при замыкании элемента на платину садится сплав с цинком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raul, С. г. 76, 156 (1873).—2. G. Tamman, Wiederholt, Z. anorg. u. allg. Ch. 125, 1 (1920).—3. Плотников, Фортунатов, Горенбейн, Ж. О. Х. (в печати).—4. Плотников, Фортунатов, Машовец, Ж. хим. пром. 24, 1476 (1930).—5. Плотников, Грацианский, Вестник металлопром. № 3 (1934).—6. Sauerwald, Z. anorg. Ch. 111, 243 (1920). 7. Фишер и Шлейхер, Электроанализ, 285 (1931).—8. Витторф, Теория сплавов, 369 (1909).—9. Беренс и Клей, Микрохимический анализ, 60 (1928).—10. Тамман, Металлография, 388 (1931).—11. Kreman-Müller, Elektromotorische Kräfte, т. I, 811 (1930).

Поступило в Редакцию
19 мая 1934 г.