

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ—ЦИНК—НИКЕЛЬ

Н. А. Изгарин и Х. М. Равикович

Лаборатория электролиза и электрокристаллизации Коллоидно-электрохимического института Академии Наук СССР

Исследования в области электрохимического получения сплавов в настоящее время представляют значительный интерес как с теоретической, так и с прикладной точки зрения. Между тем как катодные и анодные процессы при осаждении и растворении индивидуальных металлов привлекли уже внимание многих исследователей и во многих случаях подвергались относительно углубленному изучению, механизм осаждения и, особенно, растворения сплавов представляется несравненно менее изученным. Поэтому можно ожидать, что экспериментальные исследования в этой области могут привести к накоплению интересных фактов и к обобщениям, ценным для углубления наших знаний в области электродных процессов.

С прикладной точки зрения электролитически полученные сплавы весьма интересны как новый тип покрытий, применение которых в практике защиты от коррозии и улучшения внешнего вида металлов может явиться весьма прогрессивным движением, особенно, если катодные сплавы подвергать последующей термической обработке для приведения их в состояние, наиболее устойчивое с физикохимической точки зрения.

До настоящего времени, судя по литературе, с большим или меньшим успехом ставились опыты по получению следующих сплавов, преимущественно из цианистых растворов: медь—цинк,¹ медь—олово, медь—никель,² цинк—кадмий,³ железо—никель⁴ (последние 2 сплава из сернокислых растворов), железо—медь—никель,⁵ кадмий—цинк—сурьма,⁶ медь—кадмий—цинк,⁷ кадмий—цинк—олово,⁸ железо—никель—кобальт,⁹ кадмий—цинк—ртуть,¹⁰ медь—никель—цинк.¹¹

Некоторое практическое применение получили лишь электролитические сплавы латуни и бронзы.

Предметом нашего экспериментального изучения мы избрали сплавы медь—цинк—никель. Сплавы из этих компонентов, полученные обычной плавкой, имеют большое применение в технике благодаря выдающимся механическим свойствам химической стойкости и красивым цветам.

Так, согласно Меллору и Скоту,¹² известны следующие сплавы (табл. 1).

Применение данных тройных сплавов Cu—Ni—Zn в составе, наиболее пригодном для того или другого частного случая, было бы особенно выгодно вследствие того, что некоторые из них приобрели очень хорошую репутацию за их химическую стойкость, значительно большую, чем стойкость индивидуальных металлов—меди, цинка и даже никеля. При удачном решении задачи можно было бы частично заменять дефицитный никель на менее дефицитные медь и цинк, не только не ухудшая, но даже повышая защитные свойства покрытия.

Физикохимические исследования пары медь—никель, произведенные Н. С. Курнаковым и Жемчужным, установили, что эти металлы дают непрерывные твердые растворы.¹³

В системе медь—цинк также найден непрерывный ряд твердых растворов этих металлов или, вернее, их химических соединений.

ТАБЛИЦА 1

№№ по порядку	Название	С о с т а в		
		Медь	Никель	Цинк
1	50% Nickel-Silver	68.0	5.0	82.0
2	100% Nickel-Silver	60.0	10.0	30.0
3	Sterline	69.0	18.0	18.0
4	Special Spoon Stock	61.5	18.0	20.5
5	20% Nickel-Silver	61.5	20.0	18.5
6	Argentan	52	26.0	22.0
7	Ambroc	75	20	5
8	Нейзильбер	61.2	18.8	24.6
9	Albato-Metall	40.0	8.0	52.0
10	Alfenide	50—70	10—20	5—80
11	Alpakka	65.2	18.0	19.5
12	Argentan	50—70	10—20	5—80
13	Arguzoide	48.5	20.5	31.0
14	Carbonate-Silver	66.0	18.0	16.0
15	Colorado-Silver	57.0	25.0	18.0
16	Craig-Gold	80.0	10.0	10.0
17	Electrum	51.5	26.0	22.5
18	Markuss-Alloy	45.5	27.25	27.25
19	Nickel-Oreide	66.87	5—10	0—10
20	Nickelin	55.8 68.0 55.18	81.1 32.0 24.88	18.1 0 20.08
21	Tutenay	45.7	17.3	87
22	White-Silver	55.2	20.7	27.1

Подобным же образом, методами термического анализа и изучением микро-структуры было установлено, что сплавы цинк—никель состоят из твердого раствора цинка в его химических соединениях с никелем.¹⁵

Наконец Тафель¹⁵ установил для тройного сплава ряды смешанных кристаллов Cu_2Zn_3 и $NiZn_3$.

Все эти данные позволяют рассчитывать, что за счет энергии образования твердых растворов и химических соединений может быть уменьшена энергия, необходимая для электролитического выделения цинка, совместно с никелем и медью, сильно отличающихся по потенциалам равновесия и, следовательно, по потенциалам выделения ($\epsilon_{Zn} = -0.76$; $\epsilon_{Ni} = -0.25$; $\epsilon_{Cu} = +0.34$). Иначе говоря, можно думать, что взаимная деполаризация у этих металлов в некоторой степени поможет их совместному осаждению. Однако до настоящего времени совместное осаждение этих металлов оказывалось возможным лишь при условии использования еще одного приема сближения потенциалов осаждения: путем введения ионов этих металлов в состав цианистых комплексов. Именно таким способом добивались совместного осаждения упомянутые американские авторы Stout and Faust, а также Faust and Montillon, которыми выполнено наиболее полное исследование в этой области, причем ими был изучен ряд осадков, состав которых получался различным в зависимости от концентраций и температуры.

Электролитическое получение тройного сплава из цианистых растворов

Переходя к собственным экспериментам, мы решили сперва повторить главные опыты Faust и Montillon; чтобы получить ясное представление о воспроизводимости этих экспериментов и о пригодности описанного метода для прикладных целей. Однако более или менее точное воспроизведение опытов

оказалось невозможным, так как в этих статьях нет достаточно ясных указаний на применяемые концентрации цианидов и на способы их приготовления.

Поэтому пришлось идти своими путями, придерживаясь лишь плотностей тока и температур, примененных американскими исследователями.

Цианистые комплексы мы готовили из самых чистых реактивов следующим образом: 50 г водного сульфата меди растворялось в 300 мл горячей воды и в полученный раствор по охлаждению вводился бисульфит натрия до изменения окраски на зеленую, после чего раствор нейтрализовался едким кали. В отфильтрованный раствор понемногу и при помешивании вводился раствор 2,6 г цианистого калия в 100 мл воды при низкой температуре, в результате чего CuCN выпадала в виде белого осадка.

Белый осадок Zn(CN)_2 готовился из смешанного раствора 50 г сернокислого цинка в 50 мл воды и 2,6 г KCN в 100 мл воды.

Ni(CN)_2 получался из раствора 50 г сернокислого никеля в 200 мл воды, к которому добавлялся сначала по каплям раствор 2,6 г KCN в 100 мл воды, затем несколько мл аммиачного раствора, затем еще раствор KCN.

Приготовленные таким образом цианиды хранились под маточными растворами и вводились в электролитические ванны непосредственно перед электролизом. Сложные цианиды получались растворением в воде с большим или меньшим количеством KCN в зависимости от поставленной задачи.

В качестве анодов мы применяли платину, а в качестве катодов — электролитически медненные платину или железо „Армко“.

При электролизе цианидов в разнообразных соотношениях, мы испробовали следующие плотности токов: $a/\text{дм}^2$ — 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 при температуре 25, 50, 70 и 80°. Концентрированные растворы оказались неприемлемыми из-за выпадающих осадков.

В подавляющем большинстве случаев осадки были недостаточно приемлемы или по внешнему виду, или по причине плохой сцепляемости с катодом.

Наилучшие осадки золотистого цвета были получены из смеси нормальных растворов трех сульфатов, взятых в равных количествах при 70° и $D=0,7 a/\text{дм}^2$. При наличии такого покрытия, коррозия образцов железа в 3% растворе NaCl оказалась значительно пониженной, причем время между погружением образца в коррозионную среду и появлением явных признаков коррозии оказалось вдвое большим, чем для образцов из железа „Армко“.

Так как опыты с цианистыми растворами оказались не вполне воспроизводимыми, мы поставили вопрос о том, не происходит ли между компонентами сплавов и цианистыми комплексами каких-либо реакций взаимного вытеснения, протекающих параллельно с процессом электролиза и незамеченных предшествующими исследователями. Так оно и оказалось: металлы, входящие в состав комплексных анионов двойных цианидов, обнаружили способность вытесняться отдельными компонентами сплава. Специально поставленные опыты показали не только то, что цинковая пластинка, погруженная в раствор, покрывается вытесненной медью, но также и то, что имеет место обратный процесс: пластинка меди, помещенная в раствор Zn(CN)_2 , KCN, покрывается налетом металлического цинка. Это последнее явление несомненно стоит в связи с тем, что медь в комплексных анионах имеет почти такой же потенциал, как цинк в аналогичных анионах;¹⁶ так в 0,1 мол. растворах Cu(CN)_2 и Zn(CN)_2 в присутствии 1 мол. KCN в литре H_2O : $\epsilon_{\text{Cu}} = -1,169$, $\epsilon_{\text{Zn}} = -1,231$.

Далее было установлено, что медь вытеснялась на никеле, а сам никель выделялся на цинке, причем наблюдалось параллельное сильное выделение водорода из растворов, аналогично тому, что было найдено Н. А. Изгарышевым и И. А. Миркиным¹⁷ при изучении действия цинка на нейтральные растворы хлоридов и сульфатов никеля.

Теоретически совершенно еще не обоснованный факт вытеснения никелем меди из цианистых растворов требует особого изучения, как впрочем и другие случаи вытеснения металлов из цианистых растворов.

Наконец, следует отметить, что никель не выделяет цинка, а медь — никеля из цианистых растворов. Медь, погруженная в раствор, содержащий одновременно цианиды цинка и никеля, растворяется полностью, выделяя металлы. На никеле, погруженном в растворы цианидов меди и цинка, образуется осадок меди.

Определение потенциалов в цианидах дало величины приведенные в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Металлы	Раствор	(По насыщенному каломелевому электроду)
Ni	$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{KCN}$	—0.504
Ni	$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{KCN} + \text{CuCN} \cdot n\text{KCN}$. .	—0.519
Ni	$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{KCN} + \text{CuCN} \cdot n\text{KCN} +$ $+ \text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot n\text{KCN}$	—0.510
Cu	$\text{CuCN} \cdot n\text{KCN}$	—0.548

Потенциалы цинка в цианистых растворах и меди в растворах двух различных цианидов не могли быть определены по причине неустойчивости и невоспроизводимости наблюдаемых величин.

Наблюдавшиеся нами явления взаимного вытеснения несомненно должны сильно усложнять процесс электролиза и ухудшать качество

катодных осадков, так как рыхлые продукты взаимного вытеснения, вторгаясь в среду кристаллических электролитических осадков, лишают их обычных хороших свойств: блеска, равномерности, прочности и т. д.

Таким образом уже по одним этим данным работы по электролитическому осаждению сплавов из цианидов не представляют большого интереса. Если учесть еще то, что цианистые растворы весьма неустойчивы на воздухе, окисляются на аноде и вредны для здоровья, то вряд ли возможно предполагать их применение на практике.

Опыты по получению сплавов из бесцианистых растворов

Решение вопроса о получении сплавов медь — никель — цинк из бесцианистых растворов мы начали с изучения влияний на ход катодного процесса различных добавляемых веществ методом поляризационных кривых. Ближайшей задачей являлось подыскание такого вещества, которое увеличивало бы поляризацию при осаждении меди

до величин, приближающих поляризационную кривую меди к кривым, характеризующим осаждение цинка и никеля. Поляризационные кривые для нормальных растворов сульфатов каждого из трех металлов с содержанием 1% буферной борной кислоты, приведенные на рис. 1, показывают, что максимальная поляризация свойственна никелю (кривая 4), поляризация же при осаждении цинка (кривая 2) более близка к поляризации при электролизе сульфата меди (кривая 1)¹⁸.

В приводимых рисунках на абсциссе отложены $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$, где ε — потенциал при некоторой плотности D тока, а ε_0 — потенциал равно-

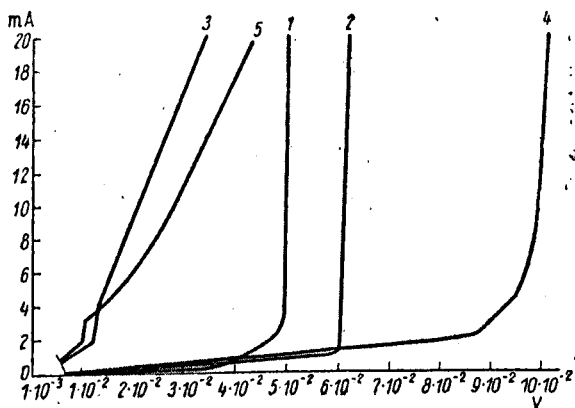


Рис. 1.

Первые опыты были проведены со щавелевокислой медью вместо сульфата, так как можно было надеяться, что низкая степень кажущейся диссоциации щавелевокислого соединения сильно затруднит выделение меди. Действительно, рис. 2 показывает, что поляризация в последнем случае (кривая 2) много

больше, чем при электролизе сульфата меди (кривая 1). Между тем как из 1 н. CuSO_4 действием тока плотностью $D=0.003 \text{ а/см}^2$ медь выделяется при $\Delta\epsilon=40 \text{ мВ}$, в 0.1 н. растворе щавелевой соли $\Delta\epsilon$ увеличивается до 200 мВ. Сама поляризационная кривая располагается между кривыми для сульфата цинка и для сульфата никеля, что делает вполне вероятным совместное осаждение всех трех металлов, если принять во внимание, что, повидимому, в наших условиях не происходит образования оксалатов цинка и никеля, за счет оксалата меди, которое могло бы изменить ход поляризационных кривых этих металлов.

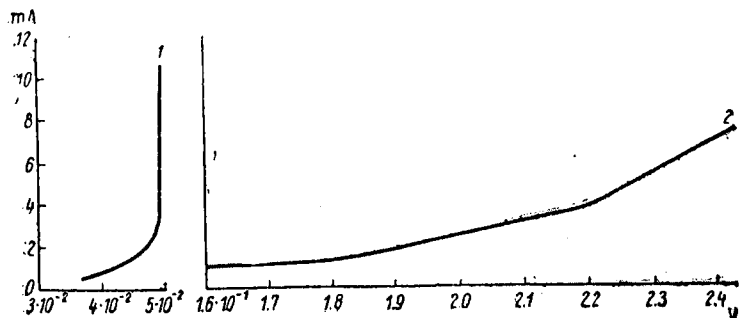


Рис. 2.

Оксалат меди приготовлялся по Fink и Wong прибавлением к горячему раствору щавелевокислого натрия концентрированного раствора сульфата меди. Для электролиза при получении кривой и осадка меди применялся раствор состава: 10 г оксалата меди, 15 г сульфата натрия (для увеличения электропроводности) и 20 г борной кислоты на 1 л воды. Применение раствора с большей концентрацией оксалата оказалось невозможным по причине плохой растворимости последнего. Хорошие осадки чистой меди получились при $D=0.1-0.3 \text{ а/дм}^2$. Для получения сплава была составлена ванна, содержащая 1 объем 0.1 н. ZnSO_4 , 2 объема 0.1 н. оксалата меди (в пересчете на CuSO_4) и 7 объемов 1 н. NiSO_4 ; анодом служила платина, а катодом — омедненное железо.

Хотя при некоторых определенных условиях при $D=0.75 \text{ а/дм}^2$ на платиновом и железном катоде при $t=58^\circ$ выделялись хорошие осадки тройного сплава, все же оказалось, что ванна неудовлетворительна, так как растворы неустойчивы. При электролизе и при стоянии без тока они изменяются, выделяя белый кристаллический осадок, что обуславливает невоспроизводимость поляризационных кривых, затрудняет теоретическое изучение катодного процесса в таких растворах и делает маловероятной возможность практического их применения.

Для дальнейшего изучения бесцианистых электролитов в качестве добавочных веществ мы выбрали желатину, гуммиарабик, крезолсульфоновую кислоту (сырую и химически чистую) и *m*-крезол. Согласно исследованию Н. А. Изгарышева, П. С. Титова и К. С. Пономаревой,¹⁸ оба упомянутые коллоида в большей или меньшей степени влияют на поляризацию всех трех изучаемых металлов, уже будучи введенными в весьма малых концентрациях, вызывая максимумы поляризации при некоторых концентрациях, зависящих от природы коллоида и катионов, а также от концентрации последних. На основании этих данных можно рассчитывать, что в присутствии коллоидов может произойти сближение потенциалов выделения металлов. Весьма характерно также действие коллоидов на свойства катодных осадков, причем присутствие гуммиарабика особенно благоприятно для цинка, а желатина весьма резко влияет на медные осадки. Крезолсульфоновая кислота тоже, как правило, увеличивает поляризацию, а также очень резко и часто весьма благоприятно влияет на

электрокристаллизацию металлов. При этом Ферстером и сотрудниками¹⁹ установлено, что в случае осаждения кадмия действие оказывается непосредственно самими молекулами *m*-крезолсульфоновой кислоты; в случае же осаждения олова особенно эффективны примеси смолистых веществ в неочищенной крезолсульфоновой кислоте.

Величины ϵ и D для поляризационных кривых получались обычным способом — в закрытом сосуде на катоде, прижатом капиллярным сифоном к плоскому дну таким образом, что силовые линии тока могли действовать лишь на верхнюю „активную“ поверхность. Катод соединялся с каломельным насыщенным электродом с помощью указанного софона. Электролиз велся в термостате при постоянной температуре и при быстром перемешивании раствора электролитов; измерения ϵ выполнялись обычным компенсационным способом, а для

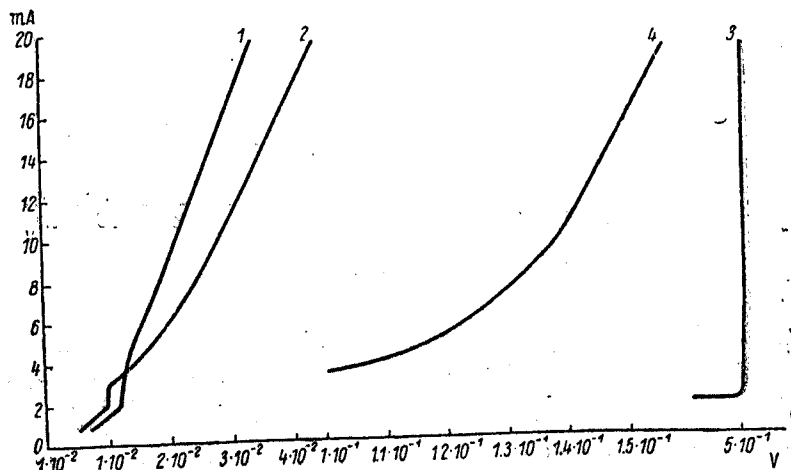


Рис. 3.

определения D служил прецизионный миллиамперметр. Перед каждым опытом катод подвергался свежему омеднению из раствора, содержащего 200 г сернокислой меди, 50 мл H_2SO_4 в 1 л воды при $D=1.50$ а/дм² в течение 30 мин.

Таким же образом получались поляризационные кривые в других случаях, описанных в данной статье. Кривые на рисунках приводятся как средние из двух или трех проверочных опытов.

На рис. 3 даны четыре отдельных кривых: 1 — для пары медь — никель; 2 — для пары медь — цинк; 3 — для пары никель — цинк и 4 — для меди и никеля с желатиной. Кривые, полученные при 25° для растворов, содержащих по две различных сернокислых соли, указывают на невозможность совместного осаждения всех трех металлов, так как кривая 4 не пересекается с кривыми 1 и 2; кривые же 1 и 2 почти сливаются лишь в своем начале, т. е. при очень малых плотностях тока, при которых получение металлических покрытий невозможно.

Кривая 4 указывает, как сильно увеличивается поляризация при электролизе раствора сульфатов меди и никеля в присутствии 0.01% желатины, причем сама кривая значительно приближается к кривой 3 для системы сульфатов никеля и цинка, из чего следует, что прибавление желатины увеличивает вероятность совместного осаждения 3 металлов. Таким образом наше основное предположение о возможности сблизить потенциалы выделения металлов коллоидами в принципе оказалось оправдавшимся. Особое внимание обращают на себя начальные части кривых 1 и 2, дающие по два излома. Естественным объяснением последних могло бы явиться то, что первый излом соответствует выделению более благородного металла, а второй — более электроотрицательного

металла, что как будто подтверждается наличием обоих металлов в осадке при условиях верхних ветвей поляризационных кривых.

Однако такое объяснение еще не представляется достаточно обоснованным, так как в присутствии борной кислоты (1%) второй излом при некоторых опытах исчезал, что заставляет учитывать как одну из причин появления изломов резкое изменение в прикатодном двойном слое концентрации водородных ионов при отсутствии буферирующей борной кислоты. Кривая 3, имеющая один плавный переход, заставляет думать, что при совместном осаждении обоих металлов (Ni—Zn) они образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов, взаимно деполаризуя потенциалы выделения.

Кривая 4 полученная в присутствии желатинны всегда воспроизводима. Приведем также некоторые качественные наблюдения над характером осадка при отдельных сочетаниях потенциала и плотности тока.

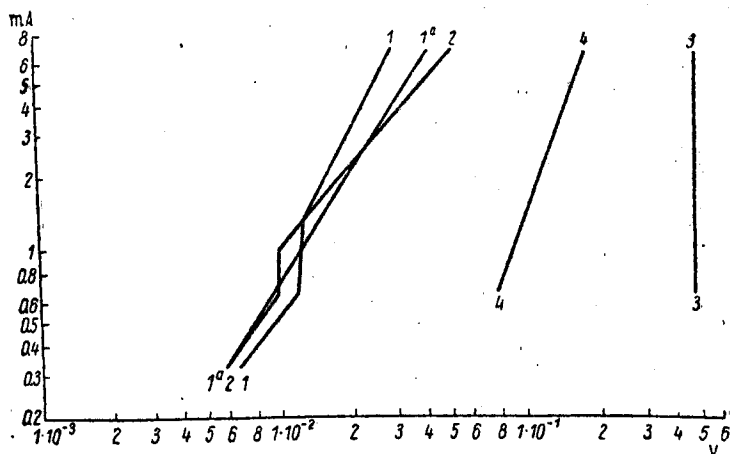


Рис. 4.

При плотностях тока от 1.92 до 6.1 mA/cm^2 осадки, как правило, получают плотные и хорошо сцепляющиеся с медным подслоем.

Осадки из растворов сульфатов меди и цинка имеют розовый цвет, красивый внешний вид и крупнозернистую структуру, причем под микроскопом различаются отдельные кристаллы меди среди некоторых кристаллических конгломератов.

Осадки из растворов сульфатов меди и никели имеют серовато-розовый цвет; в присутствии коллоида они делаются плотными. Из растворов сульфатов никеля и цинка осадки получают светлосерые, становясь мелкозернистыми в присутствии коллоидов.

При анализе кривых обнаружено, что они все выражаются уравнением

$$\Delta \varepsilon = AD^n, \quad (1)$$

где A — константа, соответствующая начальным условиям процесса, а константа n характеризует крутизну кривой, причем большая n соответствует более пологим кривым. Константы A и n зависят от природы катионов и от добавок, вносимых в раствор. После логарифмирования уравнение (1) представляется уравнением:

$$\ln \Delta \varepsilon = \ln A + n \ln D, \quad (2)$$

из которого видно, что A выражает поляризацию при $D=1$. Следовательно наша кривая отличается от уравнения Тафеля, Фольмера и Эрдей-Груца $\eta = a + b \ln I$, применяемого ими для характеристики явлений перенапряжения.

ТАБЛИЦА 3

№ кривых	A	n
1 ^a	0.0129	0.6
1 верхняя	0.0119	0.55
1 средняя	0.0126	0.1
1 нижняя	0.0177	0.8
2 верхняя	0.011	0.87
2 нижняя	0.014	0.79
3	0.496	0.02
4	0.097	0.33

водорода, причем константа b равна $\frac{2RT}{F} = 0.116$ по Фольмеру и Эрдей-Груцу и $b = \frac{RT}{2F} = 0.029$ по Тафелю.

Если изображать зависимость между $\Delta\epsilon$ и D в логарифмическом масштабе, то получится картина, представленная на рис. 4, на котором кривая 1 соответствует раствору сульфатов меди и никеля, 2 — сульфатов меди и цинка, 3 — сульфатов никеля и цинка, 4 — сульфатов меди и никеля + желатинны.

Если найти для кривых рис. 3 и 4 значения констант A и n , то мы получим величины, помещенные в табл. 3, причем для кривых 1 и 2 различаются константы для части верхней, средней и нижней.

Кривые для тройных сплавов.

Кривые, полученные для нормальных (1 г-экв. на литр) растворов сульфатов всех трех металлов, представлены на рис. 5.

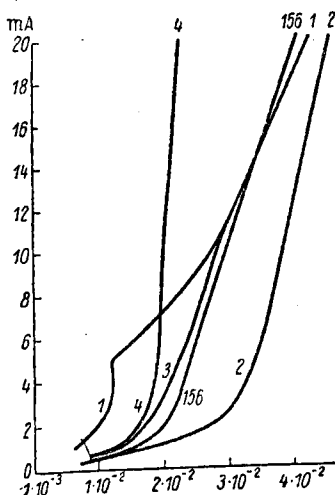


Рис. 5.

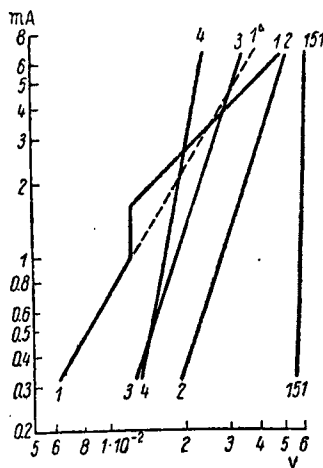


Рис. 6.

Кривая 1, изображающая результаты исследований в растворах в присутствии 1% борной кислоты без других добавок, весьма напоминает ранее описанные кривые для пары сульфатов, причем появление нового компонента не вносит

ТАБЛИЦА 4

Зависимость n и A от природы органических веществ, введенных в раствор

Основной раствор	Органические добавки	n	A
Нормальные растворы трех сульфатов в отношении (1:1:1) + 1% борной кислоты	Без орган. веществ сплошн.	0.62	0.0127
	Без орган. веществ верхн.	1.22	0.0066
	Без орган. веществ нижн.	0.55	0.0123
	Гуминарабик	0.33	0.0289
	Крезолсульфоновая кислота очищенная	0.33	0.0190
	Крезолсульфоновая кислота сырая	0.20	0.0168

нового излома. Остальные кривые, т. е. 2, 3 и 4, имеют один главный перегиб аналогично кривой 4 на рис. 3 (с желатиной), но константы уравнения этих кривых отличаются друг от друга в зависимости от введения добавок: 0.04% гуммиарабика (кривая 2), 0.1% крезолсульфоновой кислоты очищенной (кривая 3) и крезолсульфоновой кислоты сырой (кривая 4).

На рис. 6 те же кривые представлены в логарифмическом масштабе с той же нумерацией.

ТАБЛИЦА 5

Зависимость n и A от концентрации органических веществ

Основной раствор	Органические добавки			
	Наименование	Концентрация	n	A
н. CuSO_4 + н. ZnSO_4 + н. NiSO_4 (1:1:1) + 0% $\text{B}(\text{OH})_3$ Нормальные растворы трех сульфатов в отношении 1:8:4 + 1% борной кислоты	Гуммиарабик . . .	0.04%	0.33	0.0289
	Гуммиарабик . . .	1	0.046	0.0576
	Крезолсульфоновая кислота очищенная .	0.1	0.1	0.0309
	Крезолсульфоновая кислота очищенная .	0.2	0.2	0.0265
	Крезолсульфоновая кислота сырая . . .	0.1	0.1	0.0309
	Крезолсульфоновая кислота сырая . . .	0.2	0.28	0.0272

Приведенные табл. показывают зависимость констант n и A от различных условий.

ТАБЛИЦА 6

Зависимость n и A от рН раствора

рН	n	A
4.42	0.20	0.0265
4.80	0.11	0.0645
4.06	0.33	0.0289
2.9	0.10	0.0309
2.7	0.20	0.0265
2.7	0.10	0.0309
2.6	0.28	0.0272

ТАБЛИЦА 7

Зависимость n и A от температуры

Раствор	Температура	n	A
Нормальные растворы трех сульфатов + 1% борной кислоты + 0.2% крезолсульфоновой кислоты сырой	25° верхняя кривая .	0.28	0.0272
	нижняя " .	0.88	0.0376
	35° верхняя " .	0.24	0.0172
	нижняя " .	1.11	0.0252
	50° верхняя " .	0.12	0.0161
	нижняя " .	0.94	0.0172

В табл. 9 сопоставлены величины, вычисленные по уравнению (1), и экспериментальные, дающие между собой хорошее совпадение.

Изломы кривой 1 (рис. 5 и 6) не соответствуют строго точкам осаждения какого-либо отдельного металла, так как цинк обнаруживается уже при условиях нижней части кривой, причем следует отметить, что в этих условиях выделение цинка по принципу вытеснения невозможно. При $D=3.2 \text{ мг/см}^2$ и выше в осадке появляется никель, но в весьма малых количествах. Для объяснения существования изгибов нужно предположить, что они вызываются локальными изменениями рН у поверхности катодов, несмотря на быстрое перемешивание, поддерживающее среднюю постоянную рН во всем растворе. Возможно также, что изломы получаются в связи с не всегда воспроизводимыми физикохимическими превращениями, возникающими среди осаждаемых металлов. Эта сторона процессов должна подвергнуться особому изучению.

Из отдельных эпизодов, характеризующих зависимость n и A от условий электролиза, отметим, например, регулярное изменение констант с повышением температуры и несомненную зависимость констант от рН, т. е. от большей или

меньшей вероятности возникновения осложняющего процесс выделения водорода. Однако при этом не наблюдается параллелизма в рядах pH , Δ и n .

С увеличением концентрации коллоида поляризация растет для растворов трех сульфатов так же, как и в случае двух сульфатов.

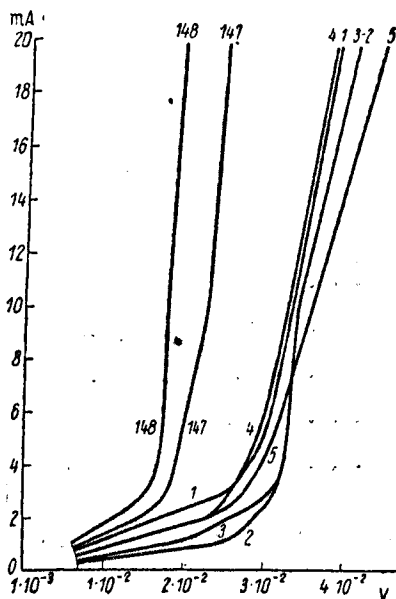


Рис. 7.

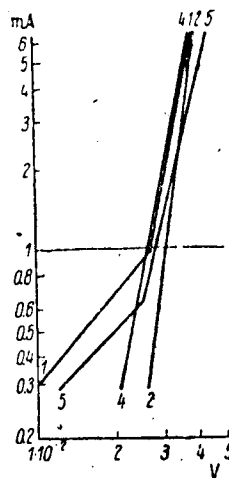


Рис. 8.

Анализ осадка, полученного при $D=20 \text{ mA/cm}^2$ и температуре 25° , показывает, что приращение коллоида (гумми) действительно сближает потенциалы выделения 3 металлов, так как состав сплава оказался следующий: медь — 78.68, цинк — 11.48, а никель — 9.84%.

ТАБЛИЦА 8

Зависимость n и Δ от соотношения концентраций в растворе

Раствор	Соотношение концентр. $\text{CuSO}_4 : \text{ZnSO}_4 : \text{NiSO}_4$	n	Δ
Нормальные растворы трех сульфатов + 1% борной кислоты	1:1:1. сплошн.	0.62	0.0127
	1:1:1. верхн.	1.22	0.0066
	1:1:1. нижн.	0.55	0.0123
	1: 8: 4	0.20	0.0265
	1:11:14	0.11	0.0645

Нельзя не отметить резкого влияния крезолсульфоновой кислоты как сырой, так и очищенной, сильно увеличивающей поляризацию. Следует заметить, что под сырой кислотой разумеется непосредственный продукт сульфирования, содержащий небольшую примесь чистого крезола, серной кислоты и смолистых веществ.

Чистая кислота, полученная отгонкой с водяным паром, была закристаллизована при $88-85^\circ$.

Осадки из трех сульфатов с борной кислотой без других добавок получаются обычно неудовлетворительными с гальванотехнической точки зрения.

Введение коллоидов значительно улучшает их качество, причем получаются покрытия равномерные, мелкозернистые, светлые и прочные, светлорозовые в присутствии гумми и золотисто-розовые под влиянием желатины. Увеличение гумми свыше некоторого максимума ($\sim 1\%$) портит осадки.

Из примененных сульфокрезоловых кислот особенно благоприятно действующей оказалась неочищенная кислота; это заставляет думать, что наиболее эффективной добавкой являются те смолистые вещества, которые возникают при сульфировании. Один *m*-крезол влияет, согласно нашим опытам, аналогично чистой сульфокрезоловой кислоте; небольшие количества серной кислоты, введенные с сырой сульфокислотой, безразличны для процесса катодного осаждения.

Рис. 7 и 8 и соответствующие табл. 5 и 8 поясняют влияние на поляризацию изменений концентрации сульфатов в сторону увеличения содержания цинка и никеля.

Кроме того, кривая 151 относится к раствору 1% гумми; 147 — к раствору 0.2% сырой крезолсульфокислоты при 35° ; 148 — к раствору с 0.2% крезолсульфокислоты при 50° ; 156 — к раствору сульфата меди и насыщенным растворам сульфатов цинка и никеля.

Увеличение концентраций сульфатов цинка и никеля, при условии, что отношение сульфатов меди, цинка и никеля становится равным 1:3:4 и 1:11:14, приводит к значительному изменению вида кривых, причем следует отметить исчезновение на них резких изломов. Константа n уменьшается с ростом указанных концентраций (т. е. крутизна верхней части кривой растет); константа A растет, что указывает на увеличение расстояния точки перегиба от начала координат (рис. 7, 8, 9, а также табл. 8).

На рис. 7 даны кривые: 1 — для растворов сульфатов (1:3:4) без добавок [кроме $B(OH)_3$], 2 — с 0.1% очищенной крезолсульфоновой кислоты; 3 — с 0.1% сырой крезолсульфоновой кислоты; 4 — с 0.2% чистой крезолсульфоновой кислоты; 5 — с 0.2% сырой крезолсульфоновой кислоты. На рис. 8 представлены соответственно те же зависимости между $\Delta\epsilon$ и D в логарифмическом масштабе. На рис. 9, поясняющем влияние концентрации сульфата, не содержащего добавок, кривые соответствуют отношению сульфатов: 1) — 1:1:1; 2 — 1:3:4; 3 — 1:13:14.

По внешнему виду осадки из раствора без добавок неприглядны и неподходящи с точки зрения гальванотехники, причем и в данном случае введение неочищенной крезолсульфоновой кислоты делает покрытия ровными, менее зернистыми и золотистыми.

Как уже упоминалось, уравнение $\Delta\epsilon = AD^n$ и его константы A и n являются эмпирическими, причем в настоящее время пока невозможно в большей степени уяснить их физический смысл.

Дело в том, что даже для выражения одного из самых простых электродных процессов электрического выделения водорода нельзя еще признать какую-либо из отдельных составляющих электродного процесса в качестве имеющей ведущую роль. Правда, Эрдей-Груц и Фольмер вывели простое и как будто хорошо обоснованное выражение, исходя из положения, что ведущим процессом, определяющим скорость процесса в целом, является разряд ионов водорода $H^+ + e$. Однако целый ряд исследований показал, что в большинстве случаев дело обстоит более сложно.

Так, Кнорр и Шварц²⁰ нашли, что константа b в уравнении $\eta = a + b \ln I$ при выделении водорода на палладии приближается к величине, найденной

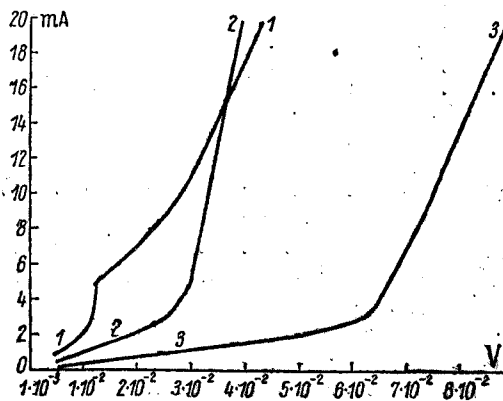


Рис. 9.

ТАБЛИЦА 9

Для кривой с гумми
(рис. 5, кривая 2)Для кривой с крезодсуль-
фоновой кислотой сырой
(рис. 8, кривая 4)

D	$\Delta\epsilon_{\text{найд.}}$	$\Delta\epsilon_{\text{вычисл.}}$	D	$\Delta\epsilon_{\text{найд.}}$	$\Delta\epsilon_{\text{вычисл.}}$
0.82	0.018	0.019	0.82	0.020	0.028
0.64	0.026	0.025	0.64	0.029	0.029
0.96	0.030	0.029	0.95	0.032	0.081
1.60	0.038	0.038	1.60	0.033	0.032
2.24	0.036	0.037	2.24	0.033	0.033
3.20	0.040	0.042	3.20	0.034	0.035
6.40	0.044	0.053	6.40	0.042	0.038

Тафелем ($b=0.029$) а не Фольмером ($b=0.116$), что говорит больше в пользу представления Тафеля о скорости образования H_2 из атомов, как о ведущей реакции процесса. А. Н. Фрумкин²¹ показал необходимость учета ζ потенциала, а Nagy-Szabo²² обратил внимание на значение энергии адсорбции водорода на катоде.

Еще сложнее представляется совокупность отдельных процессов при электролитическом осаждении катионов металла и последующей его кристаллизации.²³ В этих случаях необходимо учесть следующее.

1) Скорость разряда гидратированных ионов, степень гидратации которых зависит от их концентраций, а также от природы и концентрации других ионов в растворе.

2) Скорость образования из гидратированных молекул ионов на месте разряженных.

3) Скорость продвижения новых катионов через сложный, так называемый "двойной" слой у катода.

4) Влияние изменений концентрации на комплексобразование между отдельными молекулами, что имеет место для очень многих солей (сульфатов и др.).

5) Влияние образования комплексов между коллоидами и катионами в присутствии гуммиарабика и желатины (мицеллы).

6) Влияние кристаллической структуры и текстур осаждаемых металлов.

В случае осаждения сплавов, кроме того, необходимо учесть влияние физикохимических процессов на катоде в твердой фазе: образование твердых растворов и химических соединений.

В настоящее время весьма затруднительно выделить из ряда указанных процессов тот, который явился бы определяющим скорость катодного осаждения и, следовательно, поляризации, и только по одной этой причине уже весьма трудно выразить связь между $\Delta\epsilon$ и D без эмпирических констант. На самом деле вернее всего, что ведущим является не один из перечисленных процессов, а может быть несколько, что еще больше усугубляет упомянутые трудности.

Заключение

1) Были проверены некоторые важнейшие данные американской литературы по электролитическому получению сплавов: медь—цинк—никель из цианистых растворов.

2) Вследствие плохой воспроизводимости опытов и неустойчивости цианистых растворов, описанный метод оказался малоприменимым для теоретического изучения катодного процесса и для прикладных целей.

3) Была произведена попытка добиться совместного осаждения сначала двух, а затем трех металлов, сближая их потенциалы выделения с помощью

коллоидов, дающих с катионами адсорбционные комплексы, а также таких „капиллярно“ активных веществ, как крезолсульфоновая кислота.

4) Были изучены катодные процессы совместного осаждения двух или трех металлов методом поляризационных кривых применительно к растворам сульфатов: меди — цинка; меди — никеля; никеля — цинка; меди — цинка — никеля.

Исследования показали, что сближение потенциалов указанным приемом возможно.

5) Был получен тройной осадок: медь — цинк — никель из бесцианистых растворов, обладающий значительной прочностью и мелкозернистой структурой.

6) Для выражения зависимости между $\Delta\epsilon$ и D при катодных процессах совместного осаждения двух или трех металлов было получено уравнение, отличающееся от уравнения Тафеля, Эрдей-Груц и Фольмера. Константы этого уравнения n и A характеризуют отличительные признаки тех или иных кривых поляризации.

7) Статья является предварительным сообщением. В дальнейшем работа будет продолжена в целях более глубокого изучения катодного и анодного процессов, а также в целях изучения физикохимических состояний, которые возникают среди осаждаемых металлов при термической обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Field. Trans. Faraday Soc., 5 (1909); Ferguson and Sturdevant. Trans. Amer. Electroch. Soc., 38 (1920); Spitzer. Z. f. Elektroch., 11 (1905); Bennet and Davison. J. phys. Chem., 18 (1914); Honig. Z. Elektroch., 22 (1916); Carl. Z. Elektroch., 31 (1925); Kersten and Maas. J. phys. Chem., 36 (1932). — 2. Stout, Burch and Langsdorf. Trans. Electroch. Soc., 57 (1930). — 3. Stout and Faust. Metal Ind., 28 (1930); Colin G. Fink and C. B. F. Young. Trans. El. Soc., 67 (1935). — 4. Glasstone. J. Chem. Soc., 129 (1926). — 5. Stout and Faust. Trans. Electroch. Soc., 60 (1931); 61, 841 (1932). — 6. Stout and Goldstein. Trans. El. Soc., 63 (1933). — 7. Ernst and Mann. Trans. Electroch. Soc., 61, 363 (1932). — 8. Stout and Bernard Agruss. Trans. Electroch. Soc., 66 (1935). — 9. Glasstone. J. chem. Soc., 129 (1926). — 10. Wernlund, Pat. № 1555272 (Oct. 1925); № 1555537 (Sept. 1926). — 11. Faust and Montillion. Trans. Electroch. Soc., 65, 861 (1934); 67, 281 (1935). — 12. Mellor. A Comprehensive Treatise on inorganic and theoretical chemistry; W. Scott. Standard methods of chem. analysis. — 13. Н. С. Курнаков и Жемчужный. Ж. Р. Ф. - X. О., — 38, 894 (1906); Н. С. Курнаков и Ронке. Ж. Р. X. О. 45, 156 (1913). — 14. Н. А. Пушкин. Потенциал и природа металлических сплавов, 1906. — 15. G. Voss, Guertler. Metallographie, 2 Bd., 1 Teil, 3 Abschnitt. 557, 1921; Tafel, Guertler. Metallographie, 2 Bd., 1 Teil, 3 Abschnitt. 558, 1921. — 16. Förster. Elektrochemie wässriger Lösungen, 3 Aufl., 184, 1922. — 17. Н. А. Изгарышев и И. А. Миркин. Ж. О. X., 987, 1933; Н. А. Изгарышев и А. Н. Григоревич. Сборн. Коррозия и борьба с ней, 1933. — 18. Н. А. Изгарышев и сотр. (П. С. Титов, К. С. Пономарева, Д. В. Степанов). Elektrodenvorgänge bei Vorhandensein der Kolloiden. Kolloidchemische Beihefte, XIV, 1921. — 19. Förster. Z. Elektrochem., 32, 525 (1926); 35, 409 (1929); 36, 901 (1930). — 20. Knorr und Schwarz. Z. phys. Ch., A, 176, 161 (1936); Erdey-Grúz u. Volmer. Z. phys. Ch., A, 157, 165 (1931). — 21. A. N. Frumkin, Z. phys. Ch., A, 164, 121 (1933). — 22. Naraу-Szabo. Z. phys. Ch., A, 178, 855 (1937). — 23. Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова. Ж. О. X., 6, 1936.

Поступило в Редакцию
13 января 1939 г.