

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАДМИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

С. А. Розенцвейг, Б. В. Эрмлер, Е. Л. Штрум,
М. М. Останина

Известно, что конечным продуктом анодного окисления кадмия в щелочных растворах является гидроокись кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, которая путем катодной поляризации может быть снова восстановлена до металлического кадмия.

Согласно литературным данным, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, в отличие от $\text{Zn}(\text{OH})_2$, обладает отчетливо выраженными основными свойствами и в обычных условиях не растворяется в избытке щелочи. По данным Латимера [1], произведение растворимости $[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^{2-}]^2 = 1,2 \cdot 10^{-14}$. В 4 н. растворе КОН это отвечало бы концентрации ионов кадмия $[\text{Cd}^{2+}]$ порядка 10^{-15} м/л. Эти данные, казалось, исключали возможность течения электродных процессов через стадию образования ионов кадмия в щелочном растворе.

Вместе с тем, низкая электропроводность $\text{Cd}(\text{OH})_2$ исключала течение этих процессов в твердой фазе.

Проведенные нами с помощью полярографического метода определения растворимости $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в щелочах различных концентраций показали, что растворимость гидроокиси кадмия растет с концентрацией щелочи, т. е. что Cd в щелочном растворе присутствует в виде сложного иона.

Таблица 1

Растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в щелочах

Концентрация, н.	КОН		NaOH		LiOH	
	г/л	г-мол/л	г/л	г-мол/л	г/л	г-мол/л
1	0,001	$9 \cdot 10^{-6}$	0,001	$9 \cdot 10^{-6}$	—	—
2,5	0,007	$6 \cdot 10^{-5}$	0,006	$5 \cdot 10^{-5}$	Следы	—
4	0,010	$9 \cdot 10^{-5}$	0,011	10^{-4}	0,005	$4,4 \cdot 10^{-5}$
7	0,014	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,016	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,010	$9 \cdot 10^{-5}$
10	0,017	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,018	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,013	$1,21 \cdot 10^{-4}$

Путем определения направления движения этого иона в поле постоянного тока было установлено, что кадмий входит в состав аниона.

Интересно заметить, что найденные нами величины растворимости гидроокиси кадмия в щелочах соизмеримы с растворимостью $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в NaOH и PbSO_4 в H_2SO_4 , $(\text{Fe}(\text{OH})_2$ в 2,8 н. NaOH — $5 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л; PbSO_4 в 8 н. H_2SO_4 — $3,5 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л).

Для этих систем Б. Н. Кабановым было установлено, что промежуточной стадией электродного процесса является образование соответствующих ионов в растворе [2].

Как будет показано далее, глубина анодного растворения кадмия, которую в дальнейшем мы будем называть «выходом анодного процесса», существенно зависит от концентрации щелочи, т. е. от растворимости кадмия. Естественно предполагать поэтому, что образование растворимого аниона является промежуточной стадией процесса анодного окисления

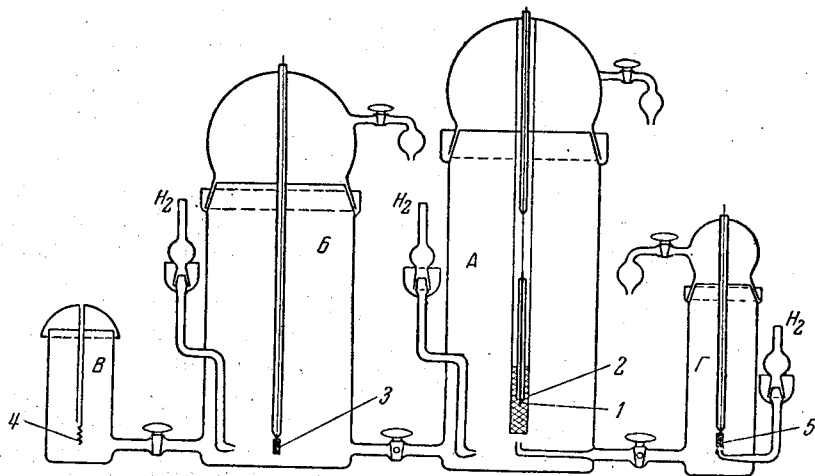


Рис. 1. Прибор для измерения емкости двойного слоя:

1 — исследуемый электрод; 2 — стеклянная трубочка; 3 — 4 — 5 — платиновые электроды; А — рабочая часть ячейки; Б — часть ячейки для очистки раствора; В — часть ячейки для поляризации; Г — электрод сравнения

Cd в $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и в процессе катодного восстановления $\text{Cd}(\text{OH})_2$ до металлического Cd . Если объемный окисел $\text{Cd}(\text{OH})_2$, выпадая из раствора в результате гидролиза комплексного аниона кадмия, не будет создавать на поверхности металла плотного изолирующего слоя, то анодное растворение кадмия в щелочи должно было бы происходить до полного механического разрушения электрода. Однако в действительности, судя по кривым зависимости потенциала от количества прошедшего электричества, растворение кадмия происходит с постоянной скоростью и при постоянном потенциале лишь до определенного предела, зависящего от концентрации щелочи и плотности тока. Затем наступает резкая пассивация электрода, не связанная с какими бы то ни было нарушениями механической прочности электрода. Очевидно, в процессе анодной поляризации, наряду с растворением кадмия, на поверхности электрода происходят изменения, в результате которых в некоторый критический момент прекращается дальнейший процесс анодного растворения. Такими изменениями могут быть образование пассивирующего слоя в результате накопления гидроокиси на поверхности металла или в результате образования поверхностного окисла.

Для изучения этих изменений состояния поверхности мы воспользовались методикой измерений емкости двойного слоя и омического сопротивления в процессе анодной поляризации с помощью переменного тока.

Измерения производились по схеме мостика.

В плече, уравнивающем нашу ячейку, были последовательно включены магазин емкостей и магазин сопротивлений. Нуль-инструмен-

том служил катодный осциллограф типа ЭО-4 чувствительностью 0,3 мв на 1 мм. Измерения производились в переменном токе частотой 1500 герц.

Исследуемый электрод рис. 1 имел форму небольшого, выступающего из стеклянной трубочки цилиндрика с зеркально-гладкой поверхностью, равной 1 см².

После предварительной тщательной очистки путем катодной поляризации раствор щелочи перекачивался водородом в рабочую часть ячейки. Здесь кадмиевый электрод подвергался длительной катодной поляризации при плотности тока 10⁻³ а/см² до постоянного потенциала для очистки

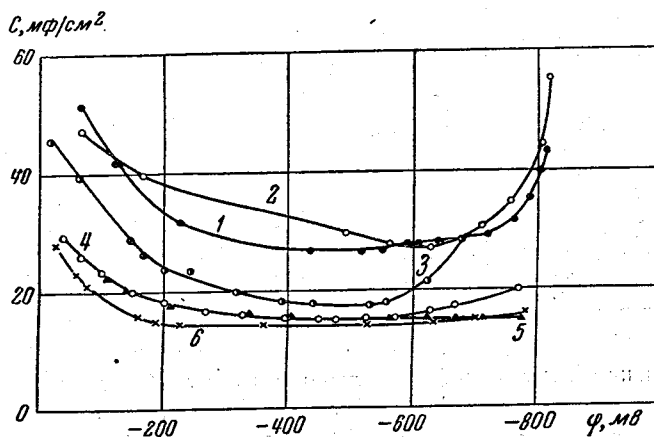


Рис. 2. Зависимость емкости двойного слоя на Cd-электрод от потенциала в щелочных растворах различной концентрации:

1 — н. КОН; 2 — 1 н. КОН; 3 — 0,5 н. КОН; 4 — 0,1 н. КОН;
5 — 0,05 н. КОН; 6 — 0,01 н. КОН

его поверхности от окислов. Затем производились измерения емкости двойного слоя при различных катодных потенциалах.

Как явствует из кривых рис. 2, тщательно восстановленная поверхность чистого кадмия в 0,5 н. растворе КОН имеет, так же как и ртутная поверхность, емкость 18—20 мкф/см². Эта величина остается постоянной в довольно широком интервале катодных потенциалов.

Результаты измерений емкости и омического сопротивления по мере прохождения анодного тока, изображенные кривыми рис. 3 и 4, показывают, что в процессе анодной поляризации происходит постепенное уменьшение емкости двойного слоя на поверхности электрода. Из сравнения кривых, снятых в щелочных растворах различной концентрации, следует, что скорость изменения состояния поверхности кадмия, характеризуемого величиной емкости двойного слоя, возрастает с уменьшением концентрации щелочи и с увеличением плотности тока. Вместе с тем, конечное значение емкости двойного слоя, соответствующее моменту наступления пассивности кадмия, оказывается не зависящим от концентрации электролита и плотности тока, или, иначе говоря, от глубины процесса анодного окисления, и равным 3—7 мкф/см².

Эта величина, очевидно, определяется толщиной пассивирующего окисного слоя на кадмии. Если принять для диэлектрической постоянной пассивирующего окисла значение 8, то для его толщины по формуле плоского конденсатора получается значение от 10 до 30 Å, что составляет от 3 до 8 монослоев окисла. Для уяснения роли объемного гидратированного

оксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$, образующегося при анодной поляризации электрода, в процессе пассивации, сопоставим толщину пассивирующего слоя с глубиной растворения металла, при которой наблюдается его пассивация.

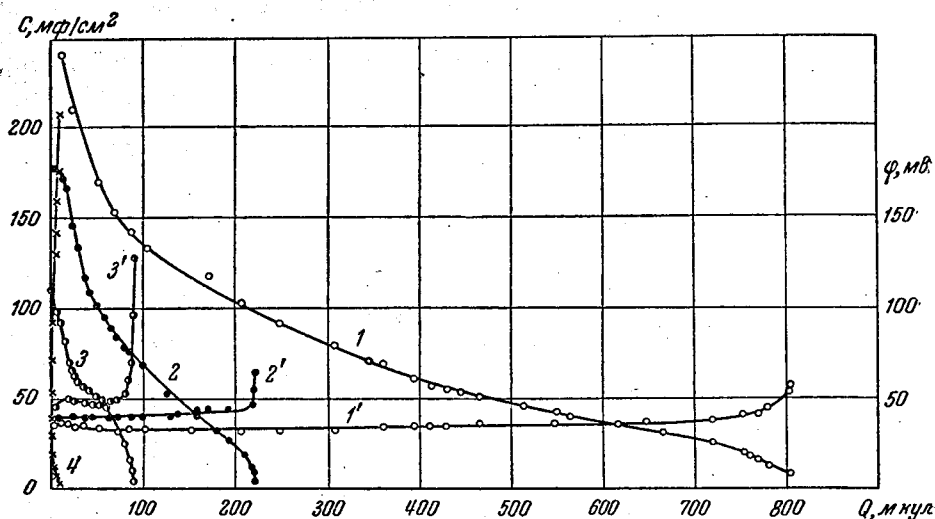


Рис. 3. Изменение емкости двойного слоя и потенциала Cd-электрода при анодной поляризации:

1 — 1' — 4 н. КОН; 2 — 2' — 1 н. КОН; 3 — 3' — 0,5 н. КОН; 4 — 0,1 н. КОН

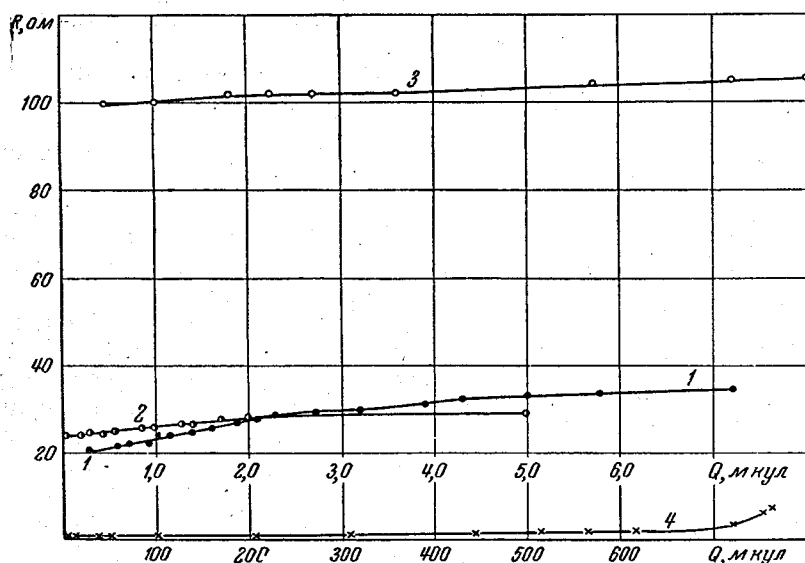


Рис. 4. Изменение сопротивления Cd-электрода в переменном токе при анодной поляризации:

1 — 0,1 н. КОН; 2 — 0,05 н. КОН; 3 — 0,01 н. КОН; 4 — 4 н. КОН

Наступление пассивности и установление постоянного значения емкости двойного слоя в 4 н. растворе КОН достигается после прохождения через электрод приблизительно 700 мкул/см², причем растворения

кадмия происходит на глубину 1—2 тысяч атомных слоев. В 0,01 н. растворе КОН этот момент наступает уже после пропускания 1—2 мкул/см², при этом образуется несколько монослоев окисла, считая на CdO.

Таким образом, количество окисла в пассивирующем слое ничтожно мало по сравнению с общим количеством объемного окисла, возникающего при поляризации, например в 4 н. КОН. Очевидно, толстый слой объемного окисла, накапливающийся на электроде, не является причиной его пассивности. Это видно также из того, что толщина пассивирующего слоя не зависит от глубины растворения металла, т. е. от количества образующейся гидроокиси.

Таблица 2

Изменение емкости двойного слоя и сопротивления электрода в переменном токе при анодной поляризации *

Концентрация, н.	Емкость, мкф/см ²		Сопротивление, ом·см ²		
	начальная	конечная	начальное	конечное	разность
4	220	7	1,1	6,0	4,9
1	95	4	4	16	12
0,1	30	4	12	23	11
0,05	36	3,6	22	30	8
0,01	8	2,3	100	112	12

* В величину сопротивления включено сопротивление электролита. Емкость и сопротивление рассчитаны по схеме последовательного соединения.

Например, в 4 н. растворе щелочи, в котором растворилось максимальное количество Cd, толщина пассивирующего слоя оказывается наименьшей, т. е. конечная емкость двойного слоя здесь наибольшая.

Далее, хотя количество гидроокиси, образующейся в процессе пассивации, резко меняется при переходе к 1, 0,1 и 0,05 н. растворам щелочи, толщина пассивирующего окисла практически одинакова для всех этих растворов. Наконец, в 0,01 н. растворе, где объемный окисел практически не образуется, пассивирующий слой оказывается даже несколько толще, чем в крепких щелочах. Это позволяет предполагать, что толщина пассивирующего поверхностного окисла практически не зависит от концентрации щелочи. Некоторое утоньшение этого слоя при переходе к более крепким растворам, обнаруживаемое по увеличению измеряемой емкости на пассивном металле, является, вероятно, только кажущимся. Оно наблюдается вследствие того, что в крепких растворах, из-за большой глубины растворения металла, величина его поверхности значительно возрастает. Последнее и приводит к увеличению измеряемой емкости двойного слоя при той же толщине пассивирующего окисного слоя.

Различие между слоем гидроокиси и пассивирующим слоем выявляется также при рассмотрении величины сопротивления пассивирующего слоя для разных концентраций щелочи. Как видно из табл. 2, сопротивление это оказывается одинаковым для всех изученных растворов, т. е. оно не зависит от количества образующейся гидроокиси *.

* Уменьшение этого сопротивления для 4 н. раствора объясняется, вероятно, теми же причинами, что и кажущееся уменьшение толщины пассивирующего слоя для этого раствора.

Уже упоминалось, что выход анодного процесса на кадмиевом электроде весьма значительно меняется с изменением концентрации щелочи (табл. 3).

Таблица 3

Влияние концентрации КОН на выход анодного процесса на губчатом Cd-электроде

$I_{\text{разр.}} = 75 \text{ ма.}$ Электрод 0,4 г.

№ опыта	№ опыта	1 н.		4 н.		10 н.	
		КОН	NaOH	КОН	NaOH	КОН	NaOH
I	1	29 кул.	49 кул.	140 кул.	180 кул.	222 кул.	140 кул.
	2	27	46	171	170	202	178
II	1	29	46	132	167	207	131
	2	27	46	167	154	186	162
III	1	27	46	124	162	130	81
	2	27	43	155	148	144	158

Опыты с изменением концентрации электролита при катодной и анодной поляризации электрода показали, что уменьшение выхода анодного процесса с разбавлением раствора связано с усиленным торможением анодного процесса в этих условиях: пассивация наступает раньше и весь процесс протекает при более положительном и непрерывно меняющемся потенциале.

Таблица 4

Зависимость выхода катодного процесса от плотности тока

Плотность тока, а/г Cd	Выход катодного процесса, %
$1,3 \cdot 10^{-2}$	90
$3,9 \cdot 10^{-2}$	92
$7,8 \cdot 10^{-2}$	90
$1,3 \cdot 10^{-1}$	91

Выход анодного процесса на кадмиевом электроде также существенно меняется в зависимости от плотности анодного тока, уменьшаясь приблизительно обратно пропорционально квадрату этой величины.

Таблица 5

Зависимость выхода катодного процесса от концентрации щелочи

Концентрация, NaOH, н.	Выход катодного процесса, %
1	92
4	89

В отличие от анодного, катодный процесс не претерпевает существенных изменений при изменении концентрации электролита и плотности тока в исследованных пределах (табл. 4 и 5).

Установленные зависимости выхода анодного процесса от концентрации электролита и плотности тока получают объяснение при сопоставлении этих данных с данными о зависимости скорости образования пассивирующего окисла от тех же факторов.

Действительно, как было показано, с разбавлением раствора и увеличением плотности анодного тока возрастает скорость образования пассивирующего окисла. Это находит свое отражение в соответствующем понижении выхода анодного процесса. Отсутствие влияния концентрации электролита и плотности тока на обратный процесс — процесс катодного восстановления гидроокиси кадмия — объясняется тем, что по мере восстановления объемного окисла образуется новая, свободная от пассивирующих окислов металлическая поверхность, на которой и протекает, не испытывая затруднений, катодный процесс.

Все вышеизложенное позволяет представить механизм действия кадмиевого электрода следующим образом: при анодной поляризации кадмия одновременно происходят два процесса — растворение кадмия с образованием аниона, гидролизующегося с выпадением объемного окисла, и постепенное заполнение поверхности металлического электрода пассивирующим окислом. Пассивирующий окисел, достигнув предельной толщины, соответствующей не более чем нескольким монослоям, настолько меняет состояние поверхности растворяющегося металла, что дальнейшее растворение становится невозможным и наступает пассивность. Кинетика накопления пассивирующего окисла зависит от концентрации электролита и плотности анодного тока. Соответственно, от этих же факторов аналогично меняется и выход анодного процесса на электроде. Таким образом, механизм пассивации кадмия в щелочи оказывается аналогичным механизму пассивации железа в щелочном растворе [3].

При катодной поляризации процесс восстановления сосредоточивается на свежей, свободной от пассивирующих окислов поверхности, возникающей в результате восстановления объемного окисла.

В настоящее время мы еще не располагаем достаточными данными, которые позволили бы точно оценить количество пассивирующего окисла, вызывающее полную пассивность электрода, а также количественно представить кинетику накопления этого окисла в различных условиях. Неясно также, возникает ли тонкий пассивирующий окисел в результате кристаллизации небольшой части гидроокиси из раствора или он образуется непосредственно в результате поверхностного окисления металла. Выяснение этих вопросов является нашей ближайшей задачей.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что растворимость окислов кадмия в растворах щелочей возрастает с увеличением концентрации щелочи, изменяясь, например, для КОН от $9 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л в 1 н. растворе до $1,5 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л Cd в 10 н. растворе. Величины растворимости примерно одинаковы для КОН и NaOH. При растворении окиси кадмия в щелочах Cd входит в состав аниона.

2. Показано, что образование аниона является промежуточной стадией и в процессе анодного окисления $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$, и в процессе катодного восстановления $\text{Cd}(\text{OH})_2$ до металлического Cd.

3. Показано, что при анодной поляризации Cd электрода в щелочи, при постоянной скорости растворения и постоянном потенциале, с помощью измерений в переменном токе можно обнаружить существенные изменения состояния поверхности электрода.

4. Доказано, что скорость этих изменений состояния поверхности электрода возрастает с уменьшением концентрации щелочи и с увеличением плотности анодного тока.

5. В результате этих изменений на поверхности электрода образуется слой окислов, толщина которого во всех случаях равна нескольким монослоям.

6. Показано, что только небольшая часть объемного окисла, образующегося при анодной поляризации электрода, могла бы участвовать в образовании пассивирующего слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Latimer. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. N. Y., 1938.
2. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис. ЖФХ, 20, 995 (1946); Б. Н. Кабанов. ДАН СССР, 31, 582 (1941).
3. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис. ДАН СССР, 58, 1685 (1947).

Научно-исследовательский
аккумуляторный институт