# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕЩЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

*Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова*

Как известно, при образовании сплава происходит изменение парциальной молярной свободной энергии компонентов и, следовательно, равновесный потенциал компонентов должен смещаться в положительную сторону на величину $\Delta E_{\text{спл}} = \overline{\Phi}/nF$, где $\Delta E_{\text{спл}}$ — величина изменения равновесного потенциала за счет энергии взаимодействия, $\overline{\Phi}$ — изменение парциальной молярной свободной энергии, $n$ — валентность и $F$ — постоянная Фарадея.

Сдвиг потенциала выделения за счет взаимодействия компонентов можно ожидать как в случае разряда ионов одного металла на катоде из другого, так и в случае одновременного разряда ионов этих металлов. В первом случае сдвиг потенциала может быть экспериментально наблюдаемым лишь при использовании жидкого катода, в условиях, когда диффузия выделяющегося металла вглубь протекает достаточно быстро. За исключением таких металлов, как ртуть, эти условия реализуются лишь при высоких температурах уже не в водной среде, а в расплавленных электролитах.

В настоящей работе исследовалась возможность использования вычисленных таким образом сдвигов равновесных потенциалов для решения вопроса о потенциалах неравновесного процесса разряда ионов при электроосаждении металлов.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных было проведено нами для систем металлов, образующих твердые растворы или химические соединения: медь — цинк (несколько твердых растворов), магний — кадмий (система с химическим соединением и твердыми растворами), магний—алюминий (система с несколькими химическими соединениями) и магний —висмут (система с химическим соединением).

### СМЕЩЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЫДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА С МЕДЬЮ

Система медь—цинк, образование которой сопровождается сравнительно большим изменением свободной энергии, является одной из наиболее термохимически изученных металлических систем. Для фаз твердых растворов ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\sigma$, $\varepsilon$ и $\eta$) определены значения теплот смешения, пользуясь которыми, возможно, как уже указывалось ранее, перейти к изменению парциальной молярной свободной энергии цинка при вхождении его в сплав и, следовательно, рассчитать смещение потенциала выделения цинка в случае образования той или иной фазы.

Смещение потенциалов определялось как при выделении цинка на медном катоде, так и в условиях соосаждения меди и цинка.

Разряд ионов цинка на медном катоде. Первоначально были поставлены опыты по осаждению из сернокислого раствора цинка на медном катоде. На возможность наблюдения смещения потенциа-

ла выделения при низких температурах имеются указания в работе К. М. Горбуновой [1], посвященной исследованию взаимодействия осаждающегося кадмия с катодом из сплава серебро — кадмий; сдвиг потенциала оказывался заметным лишь при очень низких плотностях тока.

Однако в случае электроосаждения цинка на поверхности меди никакого смещения потенциала выделения цинка относительно равновесного потенциала цинка в данном растворе не наблюдалось. С этим согласуются полученные ранее в нашей лаборатории данные Д. С. Абрамсон [2]. Повидимому, отсутствие смещения потенциала выделения цинка за счет

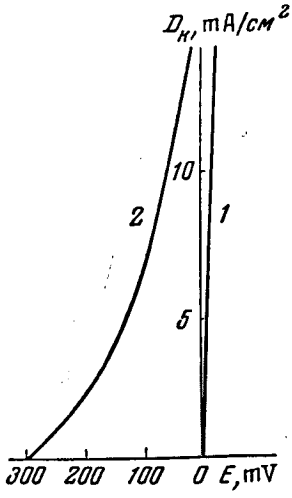



Рис. 1

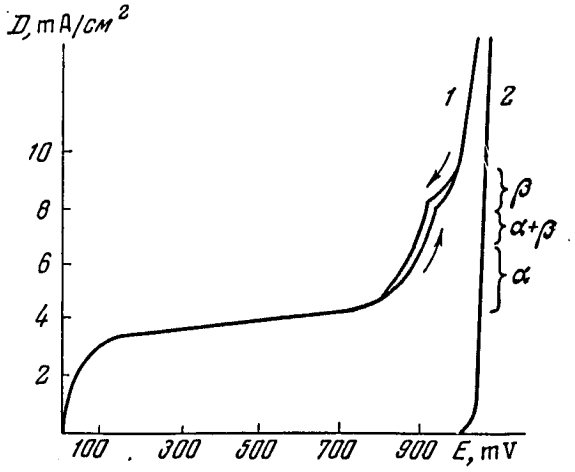



Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые для процесса выделения: *1* — цинка на цинке и *2* — цинка на меди из расплавленных солей при 350°С

Рис. 2. Поляризационные кривые: *1* — для процесса совместного разряда ионов меди и цинка из растворов сернокислых солей этих металлов и *2* — для процесса выделения цинка из растворов сернокислого цинка. Потенциал измерен по отношению к насыщенному каломельному электроду

энергии взаимодействия объясняется наличием окисной пленки на поверхности катода, а также замедленностью при низких температурах диффузии цинка с поверхности меди вглубь катода. Следовало ожидать, что замедленность диффузии, препятствовавшая в наших опытах обнаружению сдвига потенциала за счет энергии взаимодействия компонентов, могла быть до некоторой степени преодолена применением повышенной температуры.

С этой целью нами было проведено исследование изменения потенциала в процессе выделения цинка на меди из расплавленного хлористого цинка. Электролиз проводился при температуре 350°С. В качестве электрода сравнения служил цинковый электрод в том же электролите.

С целью сопоставления исследовалось как осаждение цинка на цинке, так и осаждение цинка на меди. Кривые «потенциал — плотность тока», полученные в этих опытах, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при осаждении цинка на поверхности меди при повышенной температуре из расплавленной соли наблюдается, так же как и при совместном осаждении меди и цинка при низкой температуре, довольно значительное облагораживание потенциала выделения за счет энергии смешения при образовании твердых растворов медь — цинк. Величина $\Delta E_{спл}$, в этом случае колеблющаяся в пределах 0,28 — 0,3 V, несколько выше, чем это ожидалось в случае водных растворов, что соответствует большему изменению свободной энергии системы при образовании твердого раствора при повышенной температуре.

Соосаждение цинка с медью. Для более детального исследования системы медь — цинк были поставлены опыты по совместному осаждению этих металлов из сернокислых растворов их солей.

В качестве электролита применялся раствор 0,05 *М* сернокислой меди и 1 *М* сернокислого цинка. В данном растворе предельный диффузионный ток по меди наступал задолго до выделения цинка. Это давало возможность исследовать непосредственно поляризационную кривую цинка при совместном разряде с ионами меди. Перед электролизом раствор насыщался водородом. Электроосаждение велось в атмосфере водорода при температуре 25°С. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Потенциал катода определялся прямым методом.

Первоначально была снята поляризационная кривая, характеризующая процесс выделения цинка на цинке из 1 *М* раствора сернокислого цинка, представленная на рис. 2. На том же рисунке представлена поляризационная кривая для процесса совместного разряда ионов меди и цинка (*1*).

Как видно из рис. 2, наблюдается резкое различие в ходе кривых $E—D_k$ для процессов осаждения цинка на поверхности меди из раствора сернокислого цинка и при осаждении цинка на непрерывно обновляющейся поверхности меди при совместном разряде ионов меди и цинка. Значительная разница в величинах потенциалов выделения меди и цинка выявляет на кривой сравнительно большой участок предельного диффузионного тока для меди и позволяет определить потенциал разряда ионов цинка в случае совместного выделения ионов цинка и меди. Сопоставление кривых «потенциал — плотность тока» для процессов разряда ионов цинка на поверхности цинка (*2*) и совместного разряда их с медью позволяет определить величину смещения потенциала разряда ионов для сплавов с различным соотношением меди и цинка.

Состав образующегося сплава легко установить, исходя из соотношений плотностей тока, характеризующих процессы разряда каждого иона при данном потенциале.

Рентгеноструктурное исследование показало, что в данных условиях действительно, в соответствии с диаграммой равновесия, образуется сплав меди и цинка.

Как уже отмечено, для системы Cu — Zn имеются термохимические данные, позволяющие произвести количественную оценку не только мак-

Таблица 1*

| Данные | Сдвиг потенциала $\Delta E$ в mV в положительную сторону | | | |
|---|---|---|---|---|
| | начало разряда ионов цинка | α-фаза | β-фаза | γ-фаза |
| $\Delta E_{спл}$, полученное из измерения равновесных потенциалов [3] и термохимических данных [4] | 260 | 85 | 75 | 41 |
| $\Delta E_{спл}$, полученное из измерения смещения поляризационных кривых (средняя величина) | 250 | 87 | 75 | 50 |

* Здесь, как и во всех последующих случаях, учитывается, что при очень малых концентрациях электроотрицательного компонента становится заметным влияние его концентрации на равновесный потенциал, согласно уравнению: $\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln c$, где $c$ — концентрация электроотрицательного компонента в сплаве.

симального значения $\Delta E_{спл}$, т. е. сдвига потенциала при осаждении бесконечно малого количества цинка в чистую медь, но и величины смещения потенциалов при осаждении сплавов любого заданного состава.

Как видно из рис. 2, выделение цинка на меди происходит при потенциале, более положительном, чем потенциал выделения цинка на цинке. На поляризационной кривой имеется изгиб, соответствующий переходу от α- к β-фазе, который совпадает приблизительно по составу с областями существования α- и β-фаз для сплавов, полученных термическим путем. При более высоких плотностях тока начинается выделение водорода, кривая уже представляет собой сумму трех процессов.

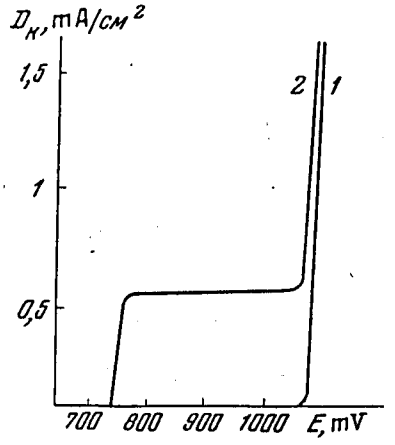



Рис. 3. Поляризационные кривые: *1* — для процесса выделения цинка на цинке из раствора сернокислого цинка и *2* — для процесса совместного разряда ионов кадмия и цинка из растворов сернокислых солей этих металлов. Потенциал измерен по отношению к насыщенному каломельному электроду

Сопоставление величин, полученных из термодинамических данных, с величинами, полученными из опыта, приведено в табл. 1.

Таким образом данные, полученные для сдвига потенциала разряда при образовании сплава различных концентраций из термохимических данных и из измерений равновесных потенциалов, совпадают с данными, полученными из измерения смещения поляризационных кривых при электролизе. Некоторое несовпадение для γ-фазы, повидимому, может быть объяснено началом выделения водорода.

Для того чтобы окончательно убедиться в том, что разряд ионов цинка при потенциалах, более благородных, чем равновесный потенциал цинка, обязан главным образом выделению энергии смешения, были поставлены опыты по совместному разряду ионов кадмия и цинка, для которых взаимной растворимости в твердом состоянии практически не наблюдается. Диаграмма равновесия кадмий — цинк относится к типу эвтектических с весьма ограниченными областями твердых растворов. Следовательно, энергия смешения для этой системы при низкой температуре должна быть очень малой. Таким образом, сдвиг потенциала выделения, обусловленный выделением энергии при смешении, должен в этом случае отсутствовать. Соответствующая поляризационная кривая представлена на рис. 3. Заметного облагораживания потенциала выделения цинка в этих условиях не обнаруживается.

Разряд ионов магния на поверхности висмута, кадмия и алюминия. Исследование процесса электроосаждения магния на висмуте, кадмии и алюминии осуществлялось в ваннах, состоящих из расплавленных солей.

Использовавшаяся в нашей работе ванна состояла из хлористых солей магния и калия [5]; соответствующий электролит может быть легко получен и обезвожен. Электролиз проводился при температурах 400—500°С. Для устранения влияния продуктов, возникающих при анодных процессах, анодное и катодное пространства были разделены. Анод помещался в тонкую раздутую, стеклянную пробирку, которая заполнялась расплавом солей того же состава. Методика электролиза, применявшаяся в данной части работы, была аналогична описанной в работе Ю. К. Делимарского [6]. В качестве электрода сравнения служил электрод из магния, помещенный в тот же электролит.

Наиболее изученной термохимически системой, допускающей прове-

дение количественных сравнений, является система Mg — Bi. Для всей системы известна зависимость интегральной теплоты смешения от концентрации [4,7]. Для систем же Mg — Cd и Mg — Al известны только теплоты образования некоторых соединений, вследствие чего оказывается возможным провести только приближенную оценку полученных результатов.

На рис. 4 представлены полученные нами кривые зависимости потенциала выделения от плотности тока, характеризующие соответственно процессы выделения магния на висмуте (рис. 4, *а*), на кадмии (рис. 4, *б*) и на алюминии (рис. 4, *в*).

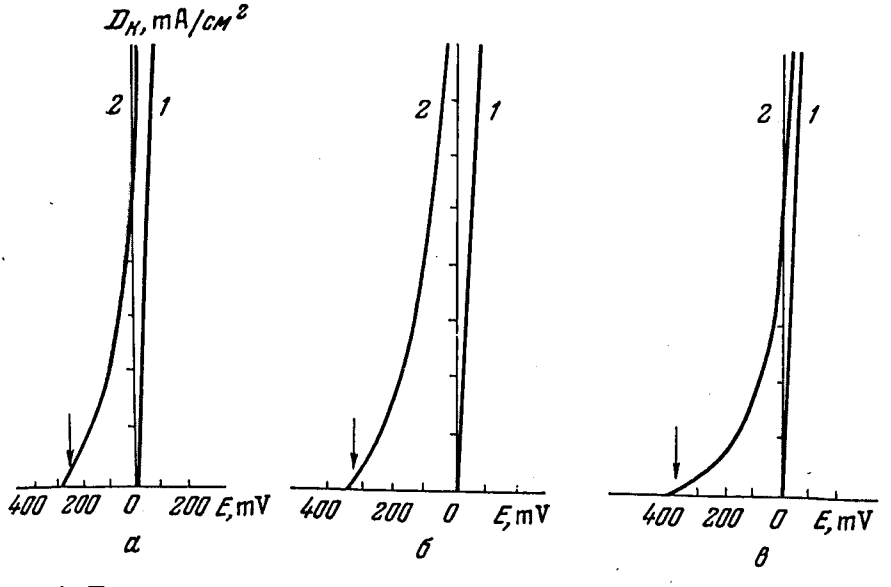



Рис. 4. Поляризационные кривые для процесса разряда ионов магния: *а* — на висмуте, *б* — на кадмии и *в* — на алюминии. Кривые *1* характеризуют процесс разряда ионов магния на магнии; кривые *2* — разряд магния на соответствующем металле

В табл. 2, наряду с величинами изменений свободной энергии, в результате смешения компонентов в системах Mg — Bi, Mg — Cd и Mg — Al, взятых из цитированных работ Кубашевского [4] и Бильца [7], приведены данные для сдвига потенциала выделения магния в случае его осаждения на висмуте, кадмии и алюминии, полученные расчетным путем и из экспериментальных данных.

Таблица 2

| Система | Изменение свободной энергии при смешении сплава, *ккал/г-атом* | $\Delta E_{спл}$ теорет., mV | $\Delta E_{спл}$ эксперим., mV |
|---|---|---|---|
| Mg — Bi | 8,2 | 275 | 290 |
| Mg — Cd | ~6 | ~260 | 280 |
| Mg — Al | ~8 | ~300 | 330 |

В случае выделения магния на висмуте величина сдвига потенциала ($\Delta E_{спл}$), определенная из хода поляризационных кривых, оказалась несколько больше, чем это вытекает из расчета. Для систем Mg — Cd и Mg — Al, как уже отмечалось, произвести точный расчет не удается, однако по порядку величин экспериментальные данные для $E\Delta_{спл}$ совпадают

с величинами, вычисленными из имеющихся теплот смешения для некоторых химических соединений.

Электроосаждение сплавов никеля с алюминием и кобальта с алюминием. Из данных настоящей работы видно, что энергия взаимодействия при образовании сплава приводит к смещению потенциала выделения электроотрицательного компонента в положительную сторону. В том случае, если энергия взаимодействия компонентов достаточно велика, можно ожидать получения сплавов с металлами, которые не могут быть получены в чистом виде из водных растворов. Широко известным примером этого является электролитическое получение амальгамы натрия в виде сплава с ртутью. Однако, судя по литературным данным, сплавов подобного рода в твердом виде получено не было.

Исходя из величин энергии взаимодействия, можно было ожидать соосаждения алюминия совместно с кобальтом и никелем, а также железом. Согласно термодинамическим данным смещение потенциала выделения алюминия при образовании сплава с кобальтом и никелем может достигать 0,6 V*. Нормальный равновесный потенциал алюминия лежит около 1,7 V. Таким образом, если сместить потенциал выделения кобальта и никеля до 1,1—1,2 V по отношению к нормальному водородному электроду, то можно ожидать совместного осаждения алюминия с этими металлами.

Осаждение алюминия совместно с кобальтом или никелем производилось нами из ванны, содержащей сернокислый алюминий 80 *г/л* и лимонную кислоту 200 *г/л*. В этом растворе содержание сернокислого кобальта или сернокислого никеля доводилось до 0,2 *N*. При электроосаждении поддерживался потенциал около 1,2 V по отношению к нормальному водородному электроду.

Весовым количественным анализом было установлено, что совместно с кобальтом осаждалось до 5% алюминия.

Количество алюминия в осадке никеля не превышало 4%. Осадки в тонких слоях (2—3 μ) имели блестящий вид. Наряду с образованием сплава происходило бурное выделение водорода. Получить толстые осадки в этих условиях не удавалось.

О возможности соосаждения магния с никелем из водных растворов. В литературе неоднократно отмечалось, что при выделении никеля из растворов, содержащих соли магния, последний включается в осадок. При рассмотрении термодинамических возможностей образования на катоде сплава Ni — Mg приходится придти к заключению о малой вероятности попадания металлического магния в осадок. Вследствие сильно отрицательного значения электродного потенциала магния (—2,3 V) разница потенциалов между ним и никелем, даже при сравнении с никелем, находящимся в растворе, содержащем столь сильный комплексообразователь, как лимоннокислый натрий, составляет 1,2—1,5 V. Столь значительный сдвиг потенциала за счет энергии смешения был бы связан с величиной $\overline{\Phi} = 1{,}5 \cdot 2 \cdot 23060 \approx 70$ *ккал*, далекой от реально возможных величин для этой системы.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что облагораживание потенциала выделения ($\Delta E_{\text{спл}}$) металла при его вхождении в сплав совпадает с величиной, рассчитанной на основе данных для изменения его парциального термодинамического потенциала.

2. Отмечена возможность использования данных по сдвигу потенциала выделения для расчетов в обратном направлении, т. е. для при-

* Действительно, основываясь на данных для теплот смешения, приводимых в монографии Н. В. Агеева [8] $\Delta U = 38$ *ккал*, и оценивая $T\Delta S$ величиной порядка 2 *ккал*, получим $\overline{\Phi} = 40$ *ккал*. Следовательно, максимальное смещение потенциала оказывается поряда 0,6 V.

близительной оценки дифференциальных теплот смешения некоторых неисследованных систем. Преимуществом этого пути является значительная простота методики работы.

3. Показана возможность при осаждении никеля включения в осадок алюминия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, Серия хим., № 4, 893, 1938.
2. Д. С. Абрамсон, Изв. АН СССР, Серия хим., № 5 и 6 1197, 1938.
3. A. Oländer, Zs. phys. Chem., 164, 428, 1933.
4. O. Kubaschewski, Zs. Elektrochem., 48, 570, 1942.
5. П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, Ленинград, Химтеоретиздат, 1936, стр. 206.
6. Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, 20, 1005, 1946.
7. W. Biltz, Zs. Metallkunde, 29, 73, 1937.
8. Н. В. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 68.