

П. Ф. МИХАЛЕВ

**ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА  
Zn—Cd ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ВАНН**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 15 VII 1939)

Применение электролитического сплава Zn—Cd, полученного из сернокислых ванн, для защиты от коррозии различных металлических деталей представляет большой практический и теоретический интерес.

В литературе имеется несколько работ по получению такого сплава как из цианистых ванн (1—3), так и из сернокислых в присутствии различных органических и коллоидных добавок(4).

В данном сообщении приводятся результаты исследования процесса периодического электролитического осаждения сплава Zn—Cd из сернокислых ванн в присутствии добавок.

Периодическое изменение потенциала катода и послойное осаждение осадков при электролизе изучалось еще в 1910 г. Macfadyen (5), затем Grube и Russe (6), Morre (7), Mayer и Phillips (8). Последние изучали периодическое изменение потенциала катода со временем при электролитическом выделении меди из цианистых и сернокислых ванн в присутствии посторонних катионов Cd и Pb в количестве 0.1 г на 1 л. Потенциал катода изменялся в пределах 50 mV. Период колебания равен около 6 мин.

Наше исследование носит несколько иной специфический характер в отличие от всех выше перечисленных исследований, так как здесь кроме периодического изменения потенциала катода происходит также послойное осаждение осадка Zn и Cd и периодическое изменение со временем напряжения на электродах и силы тока.

Электролитическое осаждение сплава проводилось из ванны объемом в 150 см<sup>3</sup>. Катодом служила медная пластинка 6 см<sup>2</sup>, а анодом платиновая 5 см<sup>2</sup>. Температура ванны была 18—19°. Все примененные соли марки Гослаборснабжения перекристаллизовывались по несколько раз в зависимости от чистоты исходных продуктов. Кофеин и сернокислый кадмий употреблялись марки «Кальбаум». Измерение поляризации катода производилось компенсационным способом с помощью потенциометра Рапса.

Состав употребляемой сернокислой ванны: ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O—340 г, CdSO<sub>4</sub> 8/3H<sub>2</sub>O—16, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O—20, pH=3.2.

При силе тока до 10.5 mA и напряжении до 2.6 V на электроде осаждается только более благородный металл—кадмий. Однако сила тока в 10.5 mA, а напряжение в 2.6 V со временем самопроизвольно нарушаются, т. е. напряжение начинает увеличиваться до той величины, при которой возможно осаждение цинка, с 2.6 до 2.8 V; одновременно

сила тока уменьшается с 10.5 до 9.5 мА. Осадок моментально становится темным. Потенциал катода при этом с 0.502 V увеличивается также моментально до 0.798 V. При силе тока в 9.5 мА и напряжении 2.8 V процесс электролитического осаждения протекает очень долго. Совершенно по другому протекает процесс электролитического осаждения Zn—Cd при введении в ванну таких добавок, как декстрин, кофеин и крезолсульфовая кислота.

Влияние декстрина. При введении в сернокислую ванну декстрина в количестве от 0.2 до 7 г на 1 л при силе тока до 10.5 мА и напряжении

Т а б л и ц а 1

Периодическое изменение силы тока, напряжения и потенциала катода при осаждении сплава Zn—Cd из сернокислых ванн в присутствии декстрина в количестве 3 г на 1 л. Поверхность катода 6 см<sup>2</sup>.

Сила тока мА	Напряжение на электроде в V	Потенциал катода в V	Примечание
1	1.95	0.459	Осадок очень плотный и светлый
3	2.25	0.466	
5	2.3	0.470	
8	2.42	0.478	
10	2.5	0.498	
10.5	2.6	—	Самопроизвольно напряжение на электродах увеличилось с 2.6 до 2.8 V. Сила тока уменьшилась с 10.5 до 9.5 мА. Осадок слегка потемнел. Через 14 сек. самопроизвольно напряжение уменьшилось до 2.6 V, сила тока увеличилась до 10.5 мА и т. д.
9.5	2.8	0.788	
10.5	2.6	0.498	
9.5	2.8	0.788	
10.5	2.6	0.498	
10.5	2.6	0.498	

до 2.6 V происходит осаждение только кадмия, как и в отсутствие декстрина, хотя качество осадка значительно лучше. Со временем также начинает происходить самопроизвольное увеличение напряжения и уменьшение силы тока. Однако через несколько секунд, в зависимости от концентрации декстрина, напряжение снова мгновенно уменьшается с 2.8 до 2.6 V, а сила тока увеличивается с 9.5 до 10.5 мА. Через несколько секунд снова увеличивается напряжение и уменьшается сила тока и т. д., т. е. происходит самопроизвольное одновременное периодическое изменение со временем силы тока, напряжения на электродах и величины электродного потенциала (табл. 1).

Дальнейшие опыты показали, что это периодическое колебание силы тока, напряжения и электродного потенциала очень сильно зависит от концентрации вводимых добавок. Результаты исследования влияния концентрации декстрина на периодическое изменение напряжения, силы тока и потенциала катода со временем показано на фиг. 1.

Если во время периодического осаждения Zn—Cd незначительно изменяется напряжение на электродах, то меняется и период (т. е. продолжительность осаждения Zn и Cd).

С увеличением напряжения период осаждения Zn увеличивается, а период осаждения Cd уменьшается. Незначительное уменьшение напряжения на электродах приводит к увеличению периода осаждения кадмия и уменьшению периода осаждения цинка.

Если периодическое осаждение сплава Zn—Cd вести в течение 2—3 час., то происходит самопроизвольное изменение пределов колебаний напряжения и силы тока. Так например, в сернокислой ванне, содержащей 3 г декстрина на 1 л в начале электролиза напряжение колеблется от 2.6 до 2.8 V, а сила тока от 9.8 до 9 мА. В конце второго часа напряжение колеблется уже от 2.8 до 3 V, а сила тока от 9 до 8.2 мА. Причем это изменение происходит постепенно. При малых концентрациях декстрина (0.3 г на 1 л)

периодические изменения силы тока, напряжения и катодного потенциала в конце первого часа вообще прекращаются.

При концентрациях 0.5 г и выше периодическое осаждение продолжается в течение нескольких часов.

Однако, если из этой же ванны проводить электролиз на следующий день, то периодическое осаждение наблюдается слабо и быстро исчезает. Это объясняется тем, что произошла коагуляция коллоида, которую нетрудно было заметить визуально.

Перемешивание ванны влечет за собой изменение пределов колебания силы тока и напряжения при осаждении сплава; так, без перемешивания напряжение меняется от 2.6 до 2.8 V, а сила тока от 8 до 9 mA, при перемешивании же ванны напряжение изменяется уже от 2.9 до 3.1 V (иногда и больше), а сила тока от 28 до 29.5 mA. Кроме того периоды осаждения Zn и Cd со временем меняются, но изменение это идет нерегулярно.

Влияние кофеина. При введении в ванну кофеина (марки «Кальбаум») в количестве от 0.1 до 0.8 г на 1 л в процессе осаждения сплава из сернокислой ванны происходят аналогичные периодические изменения напряжения, силы тока и потенциала катода.

Перемешивание и изменение напряжения на клеммах в процессе периодического осаждения Zn—Cd в присутствии кофеина оказывают на периоды осаждения этих металлов совершенно аналогичные влияния, которые мы наблюдали в ванне с декстрином. В присутствии кофеина периодическое осаждение сплава Zn—Cd продолжается и на следующий день, так как кофеин не коагулирует; кислотность раствора в присутствии кофеина  $pH=2.3$ .

При увеличении концентрации ионов кадмия в растворе как в присутствии декстрина, так и кофеина пределы колебаний силы тока и напряжения изменяются (2).

При силе тока 150 mA на катоде можно визуально наблюдать периодическое осаждение Zn—Cd, т. е. периодическое чередование потемнения и просветления катода. Потемнение (осаждение Zn) всегда наступает в нижней части катода и распространяется в виде волны кверху в течение 3 сек. Затем следует просветление, которое продолжается также в течение 3 сек., за просветлением следует опять потемнение и т. д.

Дальнейшее увеличение предела колебаний силы тока с увеличением концентраций кадмия нарушает периодическое осаждение, так как наступает выделение водорода.

Влияние крезолсульфоновой кислоты. Присутствие крезолсульфоновой кислоты в ванне в количестве 10 см<sup>3</sup> на 1 л вызывает также периодические изменения напряжения, силы тока и потенциала катода. Однако период колебаний в этих условиях очень мал (3 сек.) и вообще периодичность быстро исчезает.

Количественный химический анализ электролитических осадков, полученных в условиях периодического осаждения в присутствии декстрина и кофеина, показал, что эти осадки содержат только от 20 до 35% Zn.

Большое содержание кадмия в осадке объясняется тем, что электролиз всегда начинался при малой силе тока и малом напряжении, которые

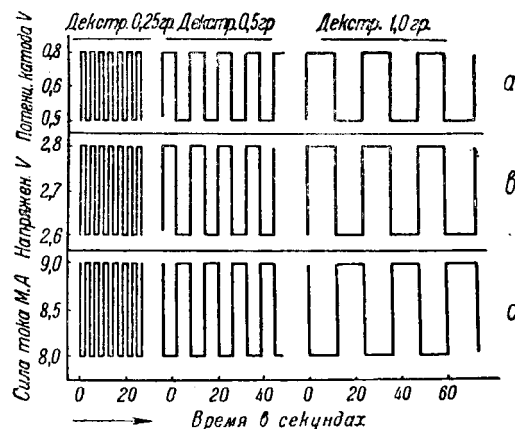
Т а б л и ц а 2

Изменения пределов колебаний силы тока и напряжения в зависимости от концентраций CdSO<sub>4</sub>. Поверхность катода 6 см<sup>2</sup>.

Концентрация в г на 1 л	Колебание силы тока в mA	Колебание напряжения V	Период колебания в сек.
16	10—10.6	2.6—2.8	14
32	20.5—21.5	2.94—3.1	15
62	45—46	3.1—3.35	15
132	150—153	3.8—3.98	3

являлись вполне достаточными для выделения кадмия, но недостаточными для выделения цинка. Таким образом, в начале электролиза выделялся один кадмий и лишь только после достижения в ванне определенной силы тока и определенного напряжения, начиналось периодическое осаждение обоих металлов.

Введение в ванну пептона в количествах от 0.2 до 0.4 г на 1 л не вызывает периодического осаждения. Правда, в начале наблюдается некоторая периодичность, которая затем быстро прекращается. Присутствие желатин в ванне периодических изменений не вызывает. Качество осадка в присутствии добавок, не вызывающих периодических изменений напряжения, силы тока и катодного потенциала (желатин, пептон), значительно хуже, чем качество осадка, полученного с активными добавками (декстрин, кофеин и др.). Поэтому качество осадка, образующегося во



Фиг. 1

- a—изменение потенциала катода.
- b—изменение напряжения на электродах.
- c—изменение силы тока.

время электролиза, является, по видимому, одним из существенных факторов, вызывающих периодическое осаждение сплава.

Кроме того такие добавки, как пептон и желатина, в условиях ванны коагулируют значительно быстрее, чем декстрин. Поэтому эти добавки и не вызывают периодического осаждения.

Если раствор, содержащий  $ZnSO_4$  и  $CdSO_4$ , электролизуется выше напряжения разложения  $CdSO_4$  и ниже  $ZnSO_4$ , то происходит разряжение только ионов  $Cd$ .

В результате разряжения катионов  $Cd$  концентрация его в первый момент включения сильно уменьшается. Однако благодаря диффузии, подвижности и конвекции происходит компенсация разрядившихся ионов. Если же эта компенсация недостаточна, то в процессе электролиза происходит уменьшение концентрации ионов  $Cd$ , в результате чего увеличивается напряжение и уменьшается сила тока. В нашем случае при осаждении  $Cd$  напряжение увеличивается только до той величины, при которой начинает осаждаться  $Zn$ . Цинк осаждается до тех пор, пока в результате диффузии концентрация ионов  $Cd$  при катодном слое не достигает некоторой определенной величины, при достижении которой выделение  $Zn$  прекращается, так как при такой силе тока для разряжения достаточно ионов  $Cd$ .

Поскольку напряжение разложения сернокислого кадмия меньше, чем напряжение разложения сернокислого цинка, а подводимая энергия от аккумуляторов к электродам остается постоянной, уменьшение напряжения разложения  $CdSO_4$  при постоянстве сопротивления цепи вызывает увеличение силы тока при выделении кадмия.

Осаждение кадмия продолжается до того момента, пока напряжение на электродах в результате уменьшения концентрации ионов кадмия при катодном слое снова не достигает величины напряжения разложения сернокислого цинка. При достижении этой величины напряжения снова начинает выделяться цинк и т. д.

Это периодическое осаждение сплава, как уже мы указывали, наблюдается только в присутствии некоторых добавок, а период колебания зависит от их концентрации. Следовательно в отсутствии добавок уменьшение концентрации Cd при катодном слое компенсируется диффузией ионов Cd из окружающего пространства.

В присутствии же добавок, повидимому, происходит благодаря возможным химическим, адсорбционным или электростатическим взаимодействиям между ионами и добавками истощение ионов кадмия вследствие их небольшой концентрации, результатом чего перенос адсорбционных комплексов, содержащих кадмий, к катоду замедляется. Вследствие этого происходит осаждение цинка и получается периодическое осаждение сплава Zn—Cd, описанное нами в этом сообщении.

КЭИН Академии  
Наук СССР

Поступило  
23 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Wernlund, Monthly Review. Am. Electr. Soc., 18 (1938). <sup>2</sup> Stout u. Faust, Metall Indust. N. Y. Vol. 28, 38 I (1930). <sup>3</sup> Кудрявцев, Перитурина, Лайнер и Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. II, 129. <sup>4</sup> Fink u. Uon, Trans Electroch. Soc., 67, 311 (1935). <sup>5</sup> Mastadyen, Trans Farad. Soc., 15, 98 (1920). <sup>6</sup> Grube u. Russe, Z. Electrochem., 27, 45 (1921). <sup>7</sup> Morre, Trans Electrochem. Soc. 71, 247 (1937). <sup>8</sup> Mayer u. Phillips, Trans. Electrochem. Soc., 73, 408 (1938).