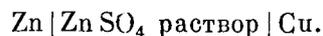


В. А. ПЛОТНИКОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и Д. П. ЗОСИМОВИЧ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СПЛАВОВ

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента определяется свободной энергией того процесса, который вызывает появление электрического тока.

Действие гальванического элемента типа Даниэля сводится к вытеснению более благородного металла менее благородным. Но можно построить гальванический элемент и по такой схеме:



При замыкании этого элемента цинковый электрод растворяется, а на медном электроде осаждаются цинк. Работа происходит здесь на счет изменения свободной энергии при образовании новой кристаллической решетки, соответствующей интерметаллическим соединениям меди с цинком, или на счет изменения свободной энергии при образовании твердых растворов. Элементы подобного рода мы назвали «гальваническими элементами с образованием сплавов». Если температура опыта немного превышает температуру плавления эвтектической смеси из осаждающегося металла и металлов, на которых происходит осаждение, то на поверхности электрода образуется жидкая эвтектика, капли которой стекают с электрода. Если тройной сплав из более благородных металлов—висмута, олова и свинца—замкнуть накоротко с менее благородным кадмием в растворе CdSO_4 при температуре 70° , то на тройном сплаве образуются капли эвтектики четверного сплава (1).

При замыкании элемента ЭДС обыкновенно быстро уменьшается. При измерении ЭДС можно наблюдать скачки, соответствующие интерметаллическим соединениям, как это наблюдается например для указанного выше элемента. Чем выше температура, тем яснее скачки потенциала, так как атомы отлагающегося металла при высокой температуре легче диффундируют в глубь электрода, образуются все новые и новые количества интерметаллического соединения. Потенциал сплава при более значительной диффузии держится более продолжительное время, чем в случае слабой диффузии. При недостаточной диффузии образовавшаяся на поверхности электрода кристаллическая решетка интерметаллического соединения очень скоро обогащается новыми атомами отлагающегося металла и образует новую кристаллическую решетку, обладающую другим запасом свободной энергии и следовательно новым потенциалом.

Образование сплава при замыкании гальванического элемента мы наблюдали впервые при работах с расплавленными солями (2,3).

Обратившись к литературным источникам, мы нашли, что осаждение неблагородного металла на благородном было замечено еще в 1873 г. Раулем (4). Рауль обвивал золотую или серебряную пластинку неблагородным металлом Zn, Sn или Cd и опускал ее в раствор соли неблагородного металла; благородный металл покрывался слоем менее благородного.

Позже Тамман (5) исследовал это явление. На основании кривых напряжения—время, полученных после прекращения короткого замыкания, Тамман делает вывод, что кривая деполяризации металла может быть объяснена окислением неблагородного металла кислородом. Тамман полагает, что при коротком замыкании электрод покрывается слоем менее благородного металла, который диффундирует в благородный. Видимых осадков Тамман не наблюдал.

При изучении гальванического элемента $Zn|ZnSO_4$ насыщенный раствор $|Cu$ мы исследовали изменение ЭДС в зависимости от времени при различных температурах (6).

Измерение ЭДС производилось потенциометром. Элемент во время опыта включался на короткое время и разъединялся только на 1—2 сек. во время измерения ЭДС. Химически чистые медь и цинк погружались в насыщенный раствор $ZnSO_4$ и измерялась начальная ЭДС, затем элемент замыкался на короткое время и наблюдалось изменение ЭДС с течением времени.

При 18°C ЭДС элемента уменьшается довольно быстро от 980 до 10mV. Вследствие малой ЭДС видимый слой цинка на меди появляется только на третьи сутки. При температуре 70—90°C ЭДС изменяется несколько медленнее, и процесс осаждения цинка на медь происходит сравнительно быстро, причем на поверхности меди образуется тонкий поверхностный слой латуни с большим содержанием цинка серебристо-серого цвета. Если разъединить элемент, который был замкнут в течение 60—100 мин., то ЭДС возрастает за 1—2 мин. до начальной величины. Если же разъединить элемент через 25—30 суток короткого замыкания, то за сутки ЭДС поднимается только на 100—110 mV; очевидно в этом случае цинк продиффундировал на значительную глубину в медь.

В одном нашем опыте после короткого замыкания в течение 35 суток был сделан микрошлиф, на котором очень хорошо виден слой образовавшейся латуни (6).

В нашей последней работе были исследованы изменения потенциалов отдельных электродов (7). Исследован был элемент $Zn|ZnSO_4^1N|Cu$. Измерения производились во время короткого замыкания элемента компенсационным методом на круглом мостике с длиной проволоки в 3 м. Нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр чувствительностью $3 \cdot 10^{-9}A$.

Вспомогательный электрод применялся каломельный с насыщенным раствором KCl. Измерения производились при 18°C.

Электроды помещались в H-образный сосуд с кранами в каждом колене для соединения с вспомогательным электродом. Вначале измерялись потенциалы обоих электродов, затем элемент замыкался и через каждые 2 мин. производились измерения потенциалов меди и изредка потенциала цинка. В каждом опыте было сделано в среднем до 100 измерений. При повторении опытов данные совпадают. Во внешнюю цепь элемента был включен гальванометр и магазин сопротивления.

При большом сопротивлении во внешней цепи скорость изменения потенциала не очень велика, и можно наблюдать изменения, происходящие во времени.

Полученные результаты измерений показывают, что потенциал цинка в течение опыта почти не изменялся и был равен $-0,790 V$, тогда как потен-

циал меди изменяется от +0,22 до -0,70 V, т. е. становится все более отрицательным и приближается к потенциалу цинка.

Аналогичным образом были исследованы гальванические элементы в расплавленных солях.

Был изучен элемент $Zn|ZnCl_2|Cu$ при $380 \pm 5^\circ C$ (6).

После короткого замыкания ЭДС элемента уменьшается, но не так быстро, как в водных растворах, доходя до 50—70 mV.

Медная пластинка, вынутая из расплавленного $ZnCl_2$, после опыта имеет цвет от желтой латуни до серебристо-серой, в зависимости от времени короткого замыкания.

За 40 мин. получают желтые сплавы, а за 180 мин. — серебристо-серые. Судя по цвету, в первом случае получались α - или β -латуни, а при более длительной выдержке γ - или η -латуни. Поверхностный слой латуни, полученный за 3 часа, имел толщину 0.012 мм (металлографический снимок).

На кривой ЭДС—время полученные перегибы соответствуют потенциалу сплавов β - и γ -латуней.

Для выяснения состава латуней, образующихся на поверхности меди в нашем элементе, были получены на медной проволоке образцы сплавов для соответствующих мест кривой ЭДС—время и подвергнуты рентгенографическому анализу (8).

Результаты рентгенографических измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ образца	Время выдержки в ванне, мин.	ЭДС в mV при размыкании э-та	Предполагаемая латунь по Зауервальду	Результаты рентген. анализа			Медь контрольная
				латунь	латунь	латунь	
				α	β	γ	$a = 3\ 619 \text{ \AA}$
3	33	123	α	$a = 3\ 675 \text{ \AA}$	—	—	—
4	11	89	β	$a = 3\ 670 \text{ \AA}$	—	—	—
5	10	54	γ	$a = 3\ 625 \text{ \AA}$	$a = 2\ 953 \text{ \AA}$	—	—
6	30	48	γ	$a = 3\ 629 \text{ \AA}$	$a = 2\ 961 \text{ \AA}$	$a = 8\ 841 \text{ \AA}$	—

Полученный на поверхности сплав № 6 представляет γ -латунь, под ним β -латунь и дальше α -латунь и медь.

Из таблицы видно, что по Зауервальду (9) в четвертом образце следовало ожидать β -латунь, между тем на рентгенограмме обнаружена α -латунь, β -латунь появляется на рентгенограмме только в пятом образце, т. е. при большем количестве осевшего цинка.

Подобным же образом в пятом опыте по Зауервальду следовало ожидать γ -латунь, между тем на рентгенограмме обнаружено присутствие только α - и β -латуни, γ -латунь появляется только в шестом образце.

Мы думаем, что указанное выше расхождение потенциалов сплавов, изученное Зауервальдом в зависимости от диаграммы состояния, с нашими результатами объясняется чрезвычайно тонким слоем сплава при начальном его возникновении.

Полученный тонкий поверхностный слой дает потенциал соответствующего сплава, но на рентгенограммах он возможно дает такие слабые линии, что обнаружить их не удастся, а рентгенограмма показывает отражение от более глубоких слоев сплава, образовавшихся вследствие диффузии цинка в медь.

Таким образом образование сплава на поверхности подтверждается рентгенографически, потенциометрически и внешним видом образцов.

Аналогичным образом был исследован в расплавленных солях гальванический элемент $\text{Al}|\text{AlCl}_3\text{NaCl}|\text{Cu}$ при различных температурах. В результате короткого замыкания были получены сплавы алюминия и меди с различной окраской в зависимости от температуры электролита и времени короткого замыкания (10).

Измерения ЭДС указывают на значительную диффузию алюминия в медь.

Рентгенографическое исследование медно-алюминиевых сплавов дало следующие результаты:

Таблица 2

№ образца	Температура электролита	Время, мин.	Результаты рентген. анализа		Примечание
			Параметр α -сплава, Å	Параметр γ -сплава, Å	
1	200	60	3 600	—	—
2	200	180	3 601	—	—
3	300	60	3 606	—	—
4	300	180	3 607	—	—
5	350	60	3 601	8 690	2 слабых линии γ -сплава
6	480	75	3 605	8 696	5 » » »
7	500	15	3 606	8 700	5 » » »
8	500	60	3 608	8 710	6 сильных линий »
9	500	60	3 608	8 702	6 » » »

По мере увеличения температуры электролита до 300° замечается увеличение параметра решетки по сравнению с медью, это указывает на образование α -фазы сплава $\text{Al}-\text{Cu}$.

В интервале между 300 и 350° начинается интенсивная рекристаллизация α -фазы, что хорошо видно на снимках, и появляются очень слабые линии γ -сплава. С повышением температуры количество α -фазы на поверхности электрода уменьшается, а γ -фазы растет (11).

Таким образом изменение ЭДС нашего гальванического элемента зависит от процессов, происходящих на поверхности меди. Постепенно образуются сплавы с увеличивающимся содержанием менее благородного металла, поэтому потенциал более благородного электрода приближается к потенциалу цинка или алюминия, а ЭДС гальванического элемента постепенно уменьшается до очень малой величины.

Институт химии.
Академия Наук УССР.
Киев.

Поступило
10 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Плотников, Н. Фортунатов, Е. Горенбейн, ЖОХ, IV, 8, 10 (1934). ² В. Плотников, Н. Фортунатов, В. Машовец, Ж. хим. пром., 24, 1476. ³ В. Плотников и Н. Грацианский, Вестник металлопром., № 3, 88 (1934). ⁴ Raoult, C. R., 76, 156 (1873). ⁵ G. Tamman, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., 125, 1 (1920). ⁶ В. Плотников, Д. Зосимович, ЖОХ, V, 3, 327 (1935). ⁷ В. Плотников, Д. Зосимович, Зап. Ин-та химии АН УССР, IV, вып. 2, 125 (1937). ⁸ Д. Зосимович, Зап. Ин-та химии АН УССР, II, вып. 1, 45 (1935). ⁹ Sauerwald, ZS. f. anorg. Chem., III, 243 (1920). ¹⁰ В. Плотников, Д. Зосимович, Зап. Ин-та химии АН УССР, III, вып. 4, 509 (1936). ¹¹ Д. Зосимович, А. Бренайзен, Зап. Ин-та химии АН УССР, III, вып. 2, 237 (1936).