Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Н. ГРИЦАН и А. М. БУЛГАКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 VII 1954)

Предыдущие исследования ([1,2]) показали, что электроосаждение металлических порошков сопровождается выделением тепла, локализующегося у поверхности катода. Выделяемое тепло можно характеризовать разностью температур между поверхностью катода и раствором. Максимальное значение разности температур (температурный эффект $\Delta t_м$), устанавливающееся в процессе электроосаждения порошка, хорошо воспроизводится в параллельных опытах и не зависит ни от способа измерения, ни от поверхности катода. Основными факторами, определяющими величину $\Delta t_м$ в данной системе металл — раствор, являются плотность тока и концентрация электролита.

В настоящей работе показана возможность применения дифференциальной термобатареи для измерения $\Delta t_м$, исследована связь между $\Delta t_м$ и катодной поляризацией, а также установлена количественная зависимость между $\Delta t_м$, плотностью тока и концентрацией электролита.

В сообщениях ([1,2]) описан метод исследования $\Delta t_м$ при помощи двух нормальных термометров. Результаты, полученные на установке с термометрами, отличались достаточной точностью и хорошей воспроизводимостью. Однако наличие ряда недостатков у этой установки побудило нас к разработке новой методики с применением дифференциальной термопары.

Примененный в данной работе прибор состоит из двух медных тонкостенных запаянных с одного конца трубок, внутрь которых помещены 10 спаев константан — медь: в одну трубку, служащую катодом, — первые спаи, в другую, контрольную, — вторые. Концы термобатареи подавались на зеркальный гальванометр М-21. Термобатарея калибровалась на разность температур по двум термометрам Бекмана и позволяла измерять изменение разности температур с точностью до 0,005°.

Одновременно с измерением $\Delta t_м$ при электроосаждении металлических порошков производилась осциллографическая запись изменения катодной поляризации восьмишлейфным осциллографом МПО-2 со специально сконструированным ламповым усилителем. Поляризующий ток стабилизировался электронным стабилизатором тока. Потенциал поляризованного катода измерялся по отношению к насыщенному каломелевому электроду, а в некоторых случаях по отношению к практически неполяризуемому аноду. Значения потенциала рассчитывались на основании осциллограмм при помощи тарировочных данных. Исследовалось электроосаждение порошкообразных кадмия, цинка и меди.

На рис. 1 приведена типичная осциллограмма, снятая при электроосаждении кадмия из раствора 0,1 M $CdSO_4$ при плотности тока 4,3 а/дм². По оси абсцисс отложено время, для всей осциллограммы оно состав-

ляет 34 сек. *1* и *2* — линии тарировки напряжения и тока, расстояние между ними, соответственно, 1,44 в и 2,5 ма; *3* — линия тока; отрезок *4* — потенциал катода до включения тока; кривая *5* — изменение потенциала катода в процессе электролиза; параллельный оси абсцисс участок на кривой *5* — потенциал при электроосаждении плотного осадка; величина этого участка определяет продолжительность выделения плотного осадка. Скачок потенциала на кривой *5* соответствует электроосаждению рыхлого осадка. Последнее происходит, как видно из рисунка, при более отрицательном потенциале катода, названном О. К. Кудрой «вторым» потенциалом (3). Последующее снижение потенциала связано как с уменьшением истинной плотности тока, так и с усилением диффузии из раствора в обедненный прикатодный слой. Приведенная на осциллограмме зависимость между потенциалом катода и временем при электроосаждении порошкообразного металла аналогична зависимости, обнаруженной Н. Т. Кудрявцевым (4) при исследовании образования цинковой губки при высоких плотностях тока.

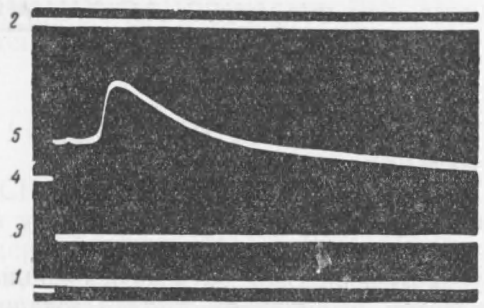


Рис. 1

Характер осциллограммы меняется в зависимости от концентрации электролита и плотности тока следующим образом. С уменьшением плотности тока величина максимума на кривой потенциал — время ($\Delta\varphi_м$) уменьшалась, участок кривой, соответствующий потенциалу выделения плотного осадка, увеличивался, и, наконец, при некотором значении плотности тока, лежащем ниже предельного тока диффузии, не обнаруживалось ни выделения дисперсного осадка, ни скачка потенциала. Увеличение концентрации электролита действует в том же направлении, что и уменьшение плотности тока. Проведенные измерения показали, что электроосаждение металлического порошка, скачок поляризации и выделение тепла на катоде, фиксируемое термобатареей, происходят одновременно.

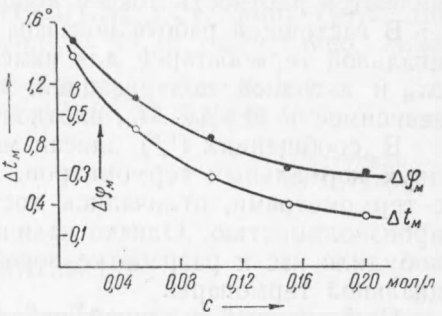


Рис. 2. Зависимость $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации $CdSO_4$ при 7,1 а/дм²

Из рис. 2 видно сходство зависимостей $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации электролита при электроосаждении порошкообразного кадмия из растворов сульфата кадмия при плотности тока 7,1 а/дм². Такое же сходство наблюдается при других плотностях тока, а также при электроосаждении порошкообразной меди.

С увеличением концентрации электролита $\Delta t_м$ стремится к нулю*, а $\Delta\varphi_м$ — к предельному значению, соответствующему поляризации при выделении на катоде плотного осадка. При более низкой плотности тока предельное значение $\Delta\varphi_м$ достигается при меньшей концентрации электролита. При электроосаждении меди и температурный эффект и

* Нуль температурного эффекта соответствует постоянной разности температур катод — раствор, т. е. отсутствию максимума на кривой Δt — время.

потенциал поляризации лежат выше соответствующих значений для кадмия.

Исследование зависимости $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от температуры в пределах от 0 до 100° для кадмия показало, что с повышением температуры обе величины снижаются, причем $\Delta t_м$ достигает нуля, а $\Delta\varphi_м$ — значения поляризации при электроосаждении плотного осадка. Изменение $\Delta t_м$ с температурой составляет 0,01° на 1° изменения температуры, а изменение $\Delta\varphi_м$ — 25 мв на 1°.

В связи с тем, что введение избытка «нейтральной» соли оказывает влияние на $\Delta t_м$ [1], мы исследовали электроосаждение порошкообразного кадмия из раствора 0,1 M $CdCl_2$ в присутствии 3 M KCl.

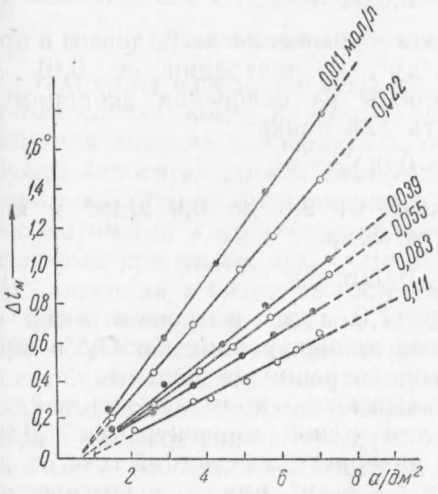


Рис. 3. Зависимость $\Delta t_м$ от плотности тока для различных концентраций $CdSO_4$

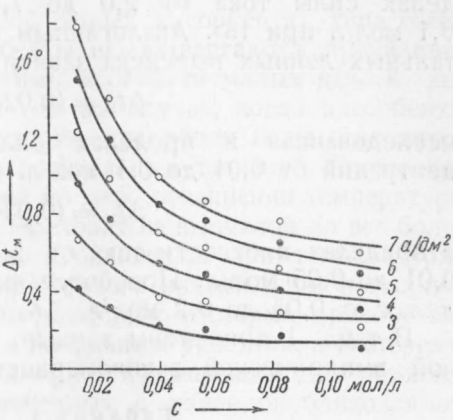


Рис. 4. Зависимость $\Delta t_м$ от концентрации $CdSO_4$ при различных плотностях тока

Оказалось, что в присутствии хлористого калия время до начала осаждения порошка меньше, потенциал катода нарастает круче, $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ выше, чем в растворе без добавки хлористого калия. Все это указывает на увеличение относительного обеднения приэлектродного слоя раствора разряжающимися ионами в присутствии нейтральной соли, что связано с понижением фактора миграции ионов.

Наблюдаемый скачок поляризации не связан с возрастанием омического сопротивления в обедненном приэлектродном слое, так как в присутствии большого избытка постороннего электролита омическое падение потенциала в этом слое очень мало ([5]).

Сходство зависимостей $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от различных факторов (плотности тока, концентрации, температуры) представляет практический интерес. Наличие связи между $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ позволяет, пользуясь простым методом измерения температурного эффекта, оценивать относительные изменения поляризации при электроосаждении дисперсных осадков металлов.

На рис. 3 показана зависимость $\Delta t_м$ от плотности тока при электроосаждении порошкообразного кадмия для 6 концентраций сернокислого кадмия. Опыты проведены на установке с термобатареей при стабилизации тока. Каждая точка представляет собою среднее из нескольких опытов. Полученные результаты обработаны по методу средних. Зависимость $\Delta t_м$ от плотности тока имеет линейный характер:

$$\Delta t_м = \alpha + \beta i, \qquad (1)$$

где α и β — константы; β зависит от концентрации электролита. Среднее отклонение экспериментальных точек от вычисленных составляет

0,02°. На основании полученной зависимости определены значения $\Delta t_м$ для различных концентраций при одном значении i (см. рис. 4).

Зависимость $\Delta t_м$ от концентрации выражается формулой:

$$\Delta t_м = ac^b. \quad (2)$$

Константа b не зависит от плотности тока и равна $-0,46$. Константа a линейно зависит от плотности тока:

$$a = A + Bi, \quad (3)$$

где $A = -0,02$, $B = 0,038$. Объединяя уравнения (2) и (3), получаем:

$$\Delta t_м = (0,038\,i - 0,02)\,c^{-0,46}. \quad (4)$$

Применимость данного эмпирического уравнения исследована в пределах силы тока от 2,0 до 7,0 а/дм², концентрации от 0,01 до 0,1 мол/л при 18°. Аналогичным способом на основании экспериментальных данных выведена зависимость для цинка:

$$\Delta t_м = (0,024\,i - 0,06)\,c^{-0,51}, \quad (5)$$

исследованная в пределах силы тока от 2,0 до 6,0 а/дм² и концентраций от 0,01 до 0,1 мол/л, и для меди:

$$\Delta t_м = (0,034\,i + 0,09)\,c^{-0,30} \quad (6)$$

в пределах плотности тока от 2,0 до 7,0 а/дм² и концентраций от 0,01 до 0,05 мол/л. При более высоких концентрациях $CuSO_4$, в пределах от 0,05 до 0,2 мол/л, $\Delta t_м$ от концентрации не зависит.

В табл. 1 приведены данные, показывающие применимость найденной эмпирической закономерности для одной концентрации $CdSO_4$ в интервале плотностей тока от 2,5 до 5,3 а/дм² при c аналитическом 0,0545 мол/л. Проведенное сравнение концентраций $CdSO_4$, вычисленных по уравнению (4), с найденными аналитически показывает, что установленная зависимость может служить для аналитических целей.

Таблица 1

i, а/дм²	$\Delta t_м$ средн.	c вычисл., мол/л	Отклонение от c аналит. в %
2,50	0,282	0,0569	—4,4
3,06	0,368	0,0543	+0,4
3,56	0,435	0,0557	—2,2
4,17	0,539	0,0511	+6,2
4,72	0,595	0,0570	—4,6
5,28	0,704	0,0515	+5,5
Средн. отклонение			3,9

Для приближенной количественной оценки измеряемого тепла и влияния теплопередачи на величину температурного эффекта мы попытались создать «модель» последнего на приборе с термобатареей путем подвода определенного количества тепла. Источником тепла служил специальный электронагреватель, помещенный на поверхности медной трубки — катода. Сопоставление измеренной на приборе разности температур с сообщенным количеством тепла показало возможность пересчета температурного эффекта в тепловой эффект в калориях. На основании ряда проведенных опытов было установлено, что 1° температурного эффекта $\Delta t_м$ соответствует приблизительно 1 кал выделенного тепла.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
14 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова, ЖФХ, 28, 2, 258 (1954). [2] Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова, Г. А. Золотарева, ЖФХ, 28, 2, 337 (1954). [3] О. К. Кудра, Е. Б. Гитман, Электролитическое получение металлических порошков, Киев, 1952. [4] Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, 26, 2, 270 (1952). [5] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 76.