

А. Т. ВАГРАМЯН

К ВОПРОСУ О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ СЕРЕБРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 XII 1938)

В литературе имеется ряд исследований, посвященных зависимости поляризации металлов от плотности тока. Однако во всех этих исследованиях величина поляризации рассматривается как функция кажущейся плотности тока d_1 (определяемой отношением силы тока к геометрической поверхности катода).

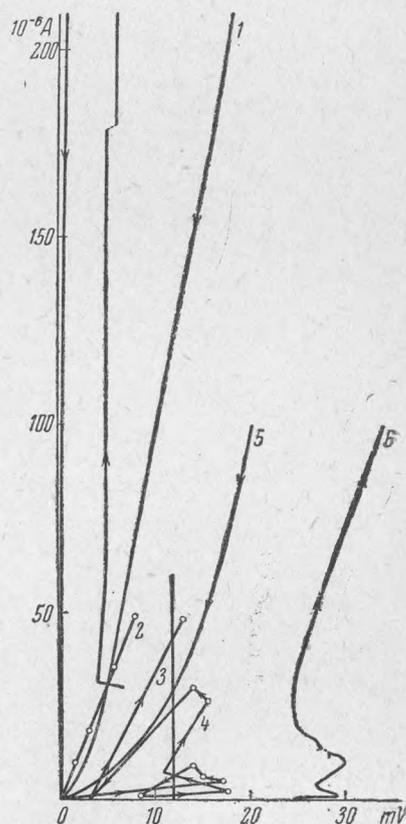
На примере электролитического осаждения серебра⁽¹⁾ нами было экспериментально показано, что величина плотности тока d_1 не совпадает со значениями плотности тока d_2 , определяемой отношением силы тока к активной части поверхности катода*. Никакой зависимости между величинами d_1 и d_2 нами не было обнаружено.

Величина поляризации является функцией лишь плотности тока d_2 , и естественно поэтому, что имеющиеся в литературе данные о поляризации одного и того же металла не совпадают друг с другом (фиг. 1).

Кривая 1 на фиг. 1 изображает результаты измерений Эрдей-Груц и Фольмера⁽²⁾ для 1/n раствора AgNO_3 , кривые 2 и 4 получены Гекстра⁽³⁾, кривая 2 изображает результаты опытов, проведенных ими с непрерывным сближением поверхности катода во время электролиза. Кривая 4 получена из опытов с обыкновенным электродом. Кривая 3 построена нами по данным Самарцева и Евстропьева⁽⁴⁾. Кривые 5 и 6 получены Эрдей-Груц и Фольмером⁽⁵⁾ для раствора 0.05 N $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0.1 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и т. д.

Однако экспериментальное исследование зависимости между плотностью тока d_2 и величиной поляризации затрудняется из-за наличия следующей закономерности. С момента изменения силы тока начинает изменяться и величина активной поверхности катода, вследствие чего плотность

* Активной поверхностью условно принимается та часть поверхности катода, на которой происходит осаждение металла.



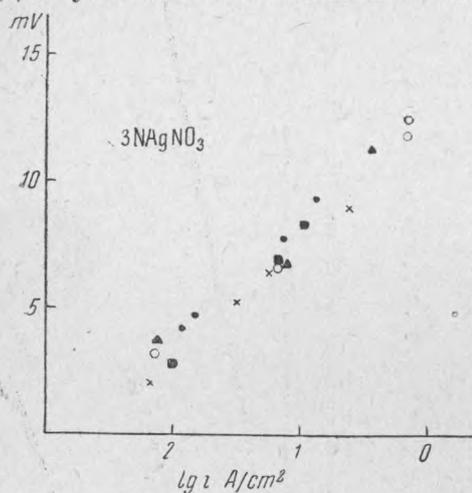
Фиг. 1.

тока d_2 постепенно снова приобретает свое прежнее значение. Так, Атен и Борлейдж⁽⁶⁾ показали путем подсчета и измерения кристаллов при электроосаждении серебра, что действительная плотность тока остается постоянной, когда сила тока растет в цепи, и соответственно растет кажущаяся плотность тока. Затем Кольшюттер и Торричелли⁽⁷⁾ показали, что при постоянном напряжении на электродах сила тока i приспосабливается к активной поверхности s электрода [$i=f(s)$].

Самарцев⁽⁸⁾ наблюдал, что при переходе от одной постоянной силы тока к другой активная поверхность приспосабливается к силе тока [$s=F(i)$].

Нами⁽⁹⁾ на примере Ag и Pb также было показано, что эта закономерность имеет место и при поликристаллическом осаждении металлов. Наличие этой закономерности препятствует нормальному изменению силы тока и установлению желательной величины плотности тока d_2 .

Чтобы обойти эту трудность, мы воспользовались тем обстоятельством, что увеличение активной поверхности катода и восстановление прежнего значения плотности тока происходят не сразу после изменения силы тока, а в течение некоторого промежутка времени. Известно, что в первый момент после увеличения силы тока плотность его соответственно возрастает, так как активная поверхность катода еще не успела измениться. Для установления зависимости между плотностью тока d_2 и величиной



Фиг. 2.

поляризации нами из кривых изменения поляризации со временем для разных плотностей тока были использованы точки, соответствующие первому моменту после изменения силы тока (фиг. 3, точки b' , g' и e').

Методика, применяемая нами в настоящем исследовании, подробно описана нами в другой статье.

Измерения перенапряжения проводились в 3N растворе $AgNO_3$ в интервале плотности тока d_2 от 0.0075 до 0.7A/cm². Точность измерения перенапряжения в основном определяется точностью измерения активной поверхности катода.

Полученные результаты* приведены на фиг. 2.

Как видно из фиг. 1 и 2, полученные нами величины поляризации резко отличаются от величин, полученных названными выше авторами, и по своему абсолютному значению они немного ниже значений, найденных этими авторами. Найденная нами зависимость между величиной поляризации и логарифмом плотности тока выражается прямой.

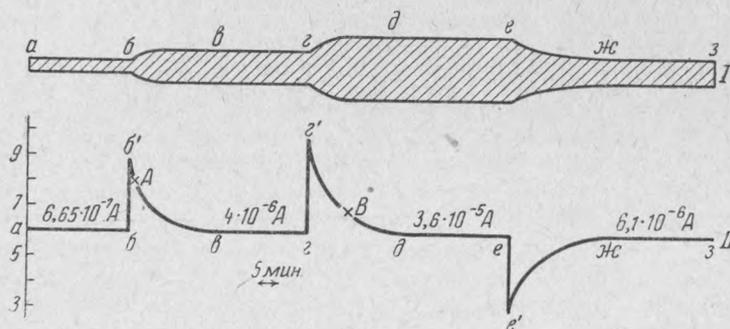
Как было сказано выше, данные о перенапряжении серебра, полученные разными авторами, не совпадают друг с другом. Различны не только абсолютные значения величин поляризации, но и закономерность изменения их с изменением плотности тока.

Для выяснения причин такого разнообразия результатов необходимо рассмотреть, как изменяется во время электролиза активная поверхность

* Для этих опытов электролит не так тщательно очищался, так как в совершенно чистых растворах нитеобразный рост кристалла нарушается, и потому определение активной поверхности катода становится весьма неточным. Наклон кривой при этом зависит от степени чистоты электролита и присутствия кислорода.

катода, а следовательно и плотность тока d_2 . Как известно, при электроосаждении серебра из AgNO_3 при строго коррозионной силе тока кристалл, растущий на катоде, принимает форму нити с постоянным сечением. Эта часть кристалла на фиг. 3 схематично представлена участком ab . Плотность тока d_2 определяется отношением силы тока к величине поверхности поперечного сечения нити. При увеличении силы тока в цепи происходит постепенное утолщение нити. Величина этой части кристалла, представленной на фиг. 3 участком bc , зависит от состава электролита и находящихся в нем загрязнений. После установления первоначальной величины плотности тока d_2 утолщение нити прекращается, и она продолжает расти дальше с большим постоянным поперечным сечением (на фиг. 3 участок cd). Дальнейшее повышение силы тока имеет аналогичные последствия.

Плотность тока на участках ab , cd , de и $жз$ одинакова. Фиг. 3, I , схематически изображающая форму растущего кристалла, дается нами для сопоставления с кривой изменения поляризации со временем при изменении силы тока (см. кривую II). На кривой и на схематическом рисунке кристалла участки, соответствующие одному и тому же промежутку времени, отмечены одинаковыми буквами. Кажущаяся плотность тока на участках ab , cd , de и $жз$ различна, так как при постоянной первоначальной поверхности катода сила тока в течение электролиза несколько раз изменялась. Плотность же тока d_2 на всех этих участках одинакова. С этой точки зрения понятно, что величина поляризации, соответствующая этим



Фиг. 3.

участкам (участки ab , cd , de и $жз$ на кривой II), должна быть одинаковой. При учете же кажущейся плотности тока d_1 такое постоянство величины поляризации было бы совершенно непонятным. Кажущаяся плотность тока в точке A (кривая II фиг. 3) значительно меньше, чем в точке B . Между тем величина поляризации в точке A выше, чем в точке B . Если же учитывать не кажущуюся плотность тока, а плотность тока d_2 , то такое отношение величин поляризации в этих точках будет совершенно понятно, так как плотность тока d_2 в точке A выше, чем в точке B .

Из схематического чертежа растущего кристалла I и кривой II фиг. 3 видно, что в зависимости от того, с какой скоростью будет изменяться сила тока в цепи и через какой промежуток времени после изменения силы тока будет измеряться поляризация, результаты будут совершенно различны. Если поляризация будет измерена тотчас же после увеличения силы тока, то будет получена большая величина. Если же измерение поляризации будет произведено через некоторый промежуток времени после изменения силы тока, но до установления самоприспосабливающейся плотности тока величина поляризации будет меньше. Наконец, если по-

ляризация будет измерена после установления самоприспособляющейся плотности тока (после точек ϵ , δ и κ), то будет получена первоначальная постоянная величина ее.

Все названные нами выше авторы пытались установить зависимость между величиной поляризации и кажущейся плотностью тока. Нами показано, что прямой зависимости между этими величинами нет, и в зависимости от того, в какой промежуток времени после изменения силы тока измерять поляризацию, кажущаяся зависимость между ними будет выражена совершенно по-разному.

Действительная зависимость между плотностью тока и величиной поляризации может быть установлена только в том случае, если плотность тока выражается отношением силы тока не ко всей поверхности катода, а лишь к активной поверхности растущего кристалла.

Исследование зависимости между величиной поляризации и плотностью тока d_2 в различных условиях нами в настоящее время продолжается.

Выражаю благодарность А. Н. Фрумкину за советы, способствовавшие выполнению этой работы.

Физико-химический институт
им. Карпова.
Москва.

Поступило
25 XII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ваграмян, ЖФХ, **10**, 443 (1937); Acta physico-chimica, **7**, 683 (1937).
² Erdey-Grúz u. Volmer, Z. phys. Chem., **157**, 165 (1931). ³ Heokstra, Coll. trav. chim. Tchecosl. **6**, 17 (1934). ⁴ Самарцев и Евстропьев, ЖФХ, **5**, 854 (1934). ⁵ Erdey-Grúz u. Volmer, ZS. phys. Chem., **157**, 182 (1931). ⁶ Aten et Boerlage, Rec. trav. chim., **39**, 720 (1920). ⁷ Kohlschütter u. Torricelli, **38**, 213 (1932). ⁸ Самарцев, ДАН, **2**, 475 (1935). ⁹ Ваграмян, ЖФХ, **9**, 511 (1937).