

А. Т. ВАГРАМЯН и З. А. СОЛОВЬЕВА

**ПАССИВИРОВАНИЕ КАТОДА И СТРУКТУРА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА В РАСТВОРАХ
ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 9 VII 1949)

Проблема получения плотных и мелкокристаллических осадков металла является одной из актуальных задач прикладной электрохимии. Несмотря на большое число работ в этом направлении, механизм получения мелкокристаллических осадков до сих пор остается невыясненным. Среди основных факторов, определяющих структуру получаемого на катоде осадка, наиболее важным является природа электролита.

Никаким изменением плотности тока, температуры, концентрации электролита из простых солей (Ag, Cu, Zn) нельзя получить такого плотного мелкозернистого осадка, как из раствора комплексной соли (цианистые растворы тех же металлов).

Причина получения мелкозернистых осадков из растворов комплексных солей была предметом обсуждения многих исследователей. Обычно образование мелкокристаллических осадков, получаемых из растворов комплексных солей, объясняют высокой катодной поляризацией при их осаждении⁽¹⁾. Однако, как было показано в ряде работ, химическая поляризация в этом случае сравнительно невелика и мало отличается от поляризации, наблюдаемой при их осаждении из растворов простых солей⁽²⁾. В некоторых работах⁽³⁾ образование мелкозернистых осадков из комплексных растворов было объяснено незначительной концентрацией свободных ионов осаждаемого металла, причем предполагалось, что восполнение ионов металла идет за счет разложения комплексного иона.

Эта точка зрения нам кажется также не убедительной, так как выделение металла из цианистых растворов протекает не за счет их свободных ионов, а за счет разряда комплексных ионов. При электроосаждении металлов скорость разложения комплекса с образованием свободного иона металла должна была быть настолько высокой, что она теряет физический смысл.

В работах за последние годы⁽⁴⁾ было показано изменение структуры металлического осадка в зависимости от величины пассивирования. В этой связи мы ставили своей задачей изучение пассивирования катода в растворах простых и комплексных солей.

Применяемая методика отличается от ранее описанной⁽⁵⁾ тем, что применялся автоматический прибор специальной конструкции, позволяющий периодически поляризовать катод с различными интервалами перерыва тока и регистрировать потенциал катода на фотопленку при помощи высокоомного катодного вольтметра.

Одна из полученных кривых, снятая из 0,2 N раствора AgNO_3 без добавок при комнатной температуре, изображена на рис. 1; величина поляризации измерена по отношению к равновесному серебряному электроду.

Отдельные участки $a-d$ этой кривой представляют собой изменение потенциала катода при поляризации постоянным током $I = 5,6 \cdot 10^{-6}$ а во времени. Перед снятием каждого участка кривой катод (поверхностью 0,003 см²) подвергался 5-минутной поляризации, а затем ток

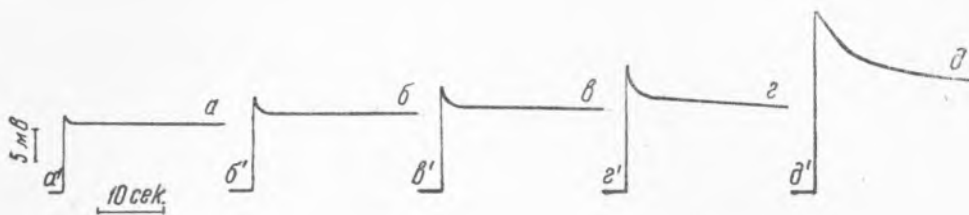


Рис. 1

выключался на различные промежутки времени τ . Так, участок a снимался после $\tau = 3$ сек., $б$ — после $\tau = 10$ сек., для $в$ $\tau = 30$ сек., для $г$ $\tau = 60$ сек. и для $д$ $\tau = 300$ сек. Запись потенциала катода начинается за 4 сек. до включения поляризующего тока. На рис. 1 участки $a, б, в, г$ и $д$ представляют собой стационарный потенциал катода до его поляризации. Участок a показывает, что потенциал электрода после включения тока резко повышается, достигая максимума, а затем понижается до некоторого постоянного значения, которое в дальнейшем будем обозначать η_{∞} . Как видно из кривых, начальное значение потенциала катода (η_0) увеличивается по мере роста τ . Разность между $\eta_0 - \eta_{\infty} = \Delta\eta$ характеризует степень пассивирования поверхности катода. Кривые зависимости $\Delta\eta$ от τ будем называть кривыми скорости пассивирования.

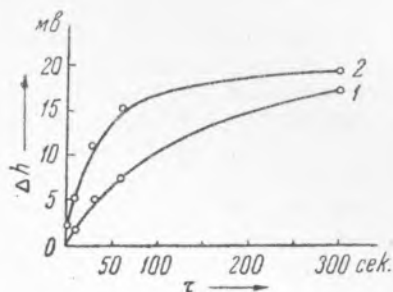


Рис. 2

На основании кривых рис. 1 получены кривые скорости пассивирования (рис. 2): кривая 1 — для случая растворов AgNO_3 (без добавок), кривая 2 — с добавкой декстрина (0,05 г/л). Как видно из рис. 2, в присутствии добавок скорость пассивирования выше, чем в чистом растворе.

На рис. 3 представлены кривые пассивирования для цианистых растворов ($0,2 \text{ N KAg}(\text{CN})_2 + 0,32 \text{ N KCN}$), снятые при тех же условиях, что и кривые рис. 1. Здесь ход изменения поляризации со временем резко отличается от кривых рис. 1. Такого типа пассивирования, как в азотнокислом растворе, здесь не наблюдается. Проведенные опыты с добавками и без добавок поверхностно-активных веществ (декстрин, желатина) показывают, что, в отличие от простых электролитов, величина поляризации в цианистых электролитах не меняется.

Отличие цианистых растворов от азотнокислых заключается не только в отсутствии скачка потенциала $\Delta\eta$, но и в медленном возвращении потенциала катода к стационарному значению. После выключения тока потенциал электрода имеет более отрицательное значение, которое со временем сравнительно медленно падает и достигает некоторого постоянного значения. Это указывает на то, что электрод в цианистых растворах, по сравнению с простыми электролитами, после вы-

ключения тока некоторое время обладает повышенной активностью*.

На рис. 4 представлены кривые изменения поляризации со временем при $\tau = 60$ сек., в различных электролитах, снятые при комнатной температуре. Кривая 1 снималась из 0,2 N раствора AgNO_3 при $D_k = 0,003$ а/см², кривая 2 — из того же раствора с добавкой декстрина 0,05 г/л, кривая 3 — из раствора цианистого серебра (0,2 N $\text{Ag}(\text{CN})_2 + 0,32$ N KCN) при $D_k = 0,003$ а/см², кривая 4 — из того же

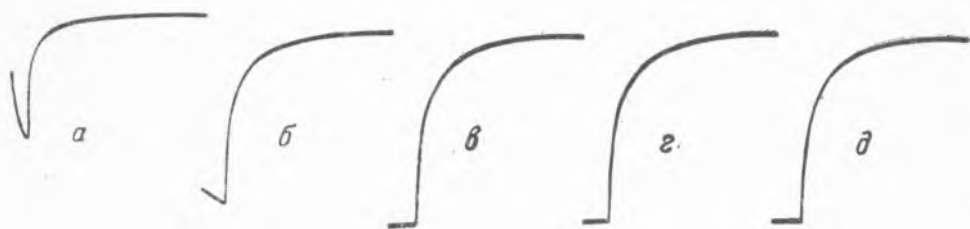


Рис. 3

раствора при $D_k = 0,0003$ а/см². При сравнении кривых 1 и 2 видно, что присутствие декстрина в растворе AgNO_3 резко повышает $\Delta\eta$. Кривые пассивирования из растворов цианистых солей (3 и 4) показывают, что повышенного значения поляризации в первый момент электролиза не наблюдается, а имеет место плавное возрастание потенциала катода во времени, причем при уменьшении силы тока в 10 раз форма кривой пассивирования не меняется, лишь уменьшается величина поляризации.

Отсутствие пассивирования в растворах цианистых солей можно объяснить на основании работы А. Н. Фрумкина и А. Д. Обручевой тем, что благодаря высокой адсорбционной способности комплексный ион серебра препятствует адсорбции других чужеродных веществ на поверхности катода (6). Выделение же металла вследствие отсутствия пассивных участков происходит равномерно по всей поверхности катода в результате непосредственного разряда самих адсорбированных ионов. Таким образом, при электроосаждении из растворов комплексных солей металла происходит равномерное выделение металла, в отличие от растворов простых солей.

Наблюдаемая в начале электролиза высокая катодная поляризация из растворов AgNO_3 на одноименном катоде объясняется как необходимая затрата добавочной работы для образования первых зародышей (7). Необоснованность этой точки зрения была показана в ряде работ при изучении электролитического выделения монокристалла на катоде (8), где было показано, что при изменении силы тока в цепи получают аналогичные скачки потенциала, однако новых кристаллов не образуется. Из кривых рис. 1 и 2 видно, что при постоянном токе поляризации первоначальный скачок потенциала закономерно возрастает, в зависимости от продолжительности перерыва тока и от наличия в электролите поверхностно-активных веществ. Это можно

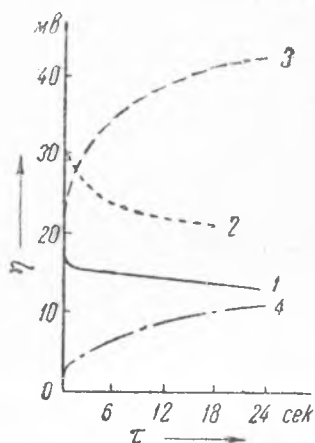


Рис. 4

* Исследования скорости достижения потенциала до постоянного значения после выключения и включения тока продолжаются.

без труда объяснить предположением, что повышение поляризации связано с резким сокращением числа и размера активных площадок катода и соответственным увеличением истинной плотности тока.

В последнее время при построении теории электрокристаллизации металлов исходят из типа кривых поляризации, полученных из растворов простых солей⁽⁹⁾. Наблюдаемый в начале электролиза переход поляризации через максимум объясняется по этой теории рядом последовательных процессов: заряджением двойного слоя, образованием двух- и трехмерного кристалла, концентрационной поляризацией, ростом активных участков и т. д.

Если максимум на кривой поляризации в растворах простых солей связан с последовательностью указанных процессов, то форма кривой поляризации и ее величина не должны зависеть от продолжительности предварительного нахождения электрода в растворе без тока, что противоречит экспериментальным данным. Если указанный максимум на кривой поляризации связан с образованием зародыша, то в цианистых растворах также должен был бы наблюдаться указанный максимум поляризации*. Однако, как показывает эксперимент, в цианистых растворах при тех же условиях опыта (плотность тока, температура, и т. д.) наблюдается совершенно отличный характер изменения поляризации по сравнению с растворами простых солей. Это указывает на неправильную трактовку причин, вызывающих такой ход кривой в растворах простых солей.

Поступило
7 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1, 1943; W. Blum and H. Rawdon, Trans. Am. Electrochem. Soc., 44, 397 (1923); A. H. W. A. ten et L. M. Boerlage, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 39, 720 (1920). ² S. Glasstone, Trans. Farad. Soc., 31, 1232 (1935). ³ А. Левин, Тр. Уральск. индустр. ин-та им. С. М. Кирова, Сб. 27 (1947); ЖФХ, 18, в. 1—2 (1944). ⁴ А. Г. Самарцев, Тр. II конфер. по корроз. мет., 133, 1940; А. Т. Ваграмян, там же, 1949, 1940. ⁵ А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 803 (1940). ⁶ А. Т. Ваграмян, Acta physicochim. URSS, 19, 148 (1944). ⁷ А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев, ЖФХ, 5, 854 (1934); А. Конкоган, ЖФХ, 8, 1097 (1939); А. Г. Самарцев, Тр. II конфер. по корроз. мет., 133, 1949. ⁸ А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 13, 311 (1939); ДАН, 22, 243 (1939). ⁹ К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ДАН, 48, № 1 (1945); Усп. хим., 17, 710 (1948). ¹⁰ О. Есин, А. Антропов и А. Левин, ЖФХ, 9, 269 (1937); П. Ф. Михалев, Изв. АН СССР, сер. ОХН, № 4, 789 (1937); В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, ЖФХ, 13, 605 (1939). ¹¹ P. Erdely-Gruz, Zs. phys. Chem., 172, 157 (1935).

* Поликристалличность получаемого в цианистых растворах осадка не может быть причиной отсутствия максимума поляризации, так как в растворах простых солей серебра, цинка, кадмия^(8,11) при образовании поликристаллического осадка все же имеет место указанный максимум. Кроме того, при плотностях тока, соответствующих росту монокристалла серебра из цианистых растворов⁽¹¹⁾, наблюдается такой же ход поляризации без максимумов, как и при условиях образования поликристаллического осадка.