

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН, А. И. ФАЛИЧЕВА, Е. А. УКШЕ и Н. С. БРЫЛИНА

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 I 1954)*

Несмотря на то, что гальваническое хромирование нашло широкое применение, теория этого процесса не сможет считаться достаточно выясненной. Многочисленные попытки создания четких теоретических представлений о механизме катодного осаждения хрома, в том числе и наиболее распространенные теории Либрейха⁽²⁾ и Мюллера⁽¹⁾, до сих пор не приводили к сколько-нибудь убедительным результатам и в ряде случаев противоречили опыту. Вместе с тем, общая теория электроосаждения металлов продвинулась столь заметно, что необходимость в развитии установившихся ранее взглядов на электролитическое хромирование становится очевидной. Накопившийся в настоящее время литературный и экспериментальный материал создает все предпосылки для выдвижения новых теоретических представлений. Подобная попытка и делается в настоящей работе.

Известно, что водный раствор хромового ангидрида представляет собой сложный комплексный электролит, в котором во взаимном равновесии находятся анионы Cr_2O_7^- , HCrO_4^- и CrO_4^{2-} ⁽³⁾. Можно полагать, что при электролизе таких растворов мы имеем дело с особым видом электродных процессов — восстановлением анионов.

Исследованиями А. Н. Фрумкина⁽⁴⁾, Т. А. Крюковой и Г. М. Флорианович⁽⁵⁾ установлено, что в случае восстановления анионов на катоде при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному (при потенциалах несколько более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда) происходит снижение скорости реакции за счет действия сил отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью катода и анионами. В связи с этим для выяснения картины восстановления хроматных анионов при электролизе водных растворов CrO_3 нами было предпринято экспериментальное исследование зависимости силы тока от потенциала. В качестве катодов были использованы различные металлы (Pt, Cr, Ni, Ag, Cu, Zn).

С целью устранения влияния возможных примесей хромовый ангидрид подвергался трехкратной перекристаллизации. Условия, при которых производились измерения, поддерживались строго постоянными, температура 20°, перемешивание отсутствовало. Во всех опытах для устранения влияния на катодные процессы анодных продуктов электролиза применялся один и тот же электролизер с разделением анодного и катодного пространства фильтром Шотта. Площадь катода при всех измерениях сохранялась одна и та же $\sim 1 \text{ см}^2$. Для снятия поляризационных кривых на Cr, Ni, Zn и Cu указанные металлы предварительно осаждались на платиновом катоде.

Наблюдаемая нами зависимость силы тока от потенциала катода приводится на рис. 1, 2, и 3.

Как следует из опытных данных, на платиновом, медном и серебряном катодах имеют место заметные спады силы тока. Для окисленной платины резкое падение силы тока происходит в интервале потенциалов

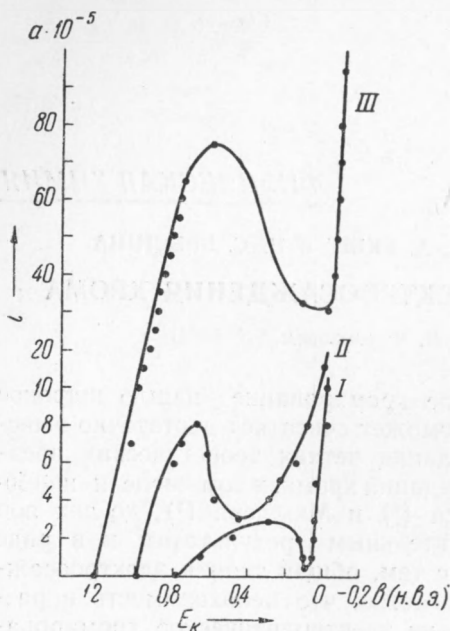


Рис. 1. Поляризация Pt-катада в растворе CrO_3 . I — 0,1 M CrO_3 , II — 1,0 M CrO_3 , III — 3,0 M CrO_3 .

от +0,7 — +1,0 в (рис. 1), для меди +0,4 — +0,25 в, для серебра +0,3 — +0,0 в (рис. 2), т. е. как раз вблизи потенциалов нулевых зарядов перечисленных металлов (4, 6, 7). При снятии поляризационных кривых на хромовом, никелевом, цинковом катодах заметного снижения силы тока не наблюдалось, что вполне согласуется с тем фактом, что нулевые точки этих металлов расположены в более отрицательной области; для хрома — 1,05 в (6), никеля — 0,3 в (7), цинка — 0,63 в (8).

Учитывая далее, что на потенциал восстановленных анионов оказывают заметное действие посторонние катионы в электролите (4), мы исследовали влияние катионов Sr^{++} (в виде SrCO_3) на ход поляризационных кривых на серебряном и хромовом электродах. Было обнаружено, что добавление SrCO_3 в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ M устраняет спад тока на поляризационной кривой для серебряного катода (рис. 2, кривые II, III) и смещает потенциал к более положительным значениям. Повидимому, катионы стронция, адсорбируясь на серебряном катоде, уменьшают отрицательный заряд поверхности металла. Одновременно добавка SrCO_3 в количестве $2 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1} M не изменяла хода поляризационной кривой на хромовом катоде (рис. 3, кривые III, V). Небольшое несовпадение кривой в области положительных потенциалов вызвано в данном случае различием степени окисления катода.

Результаты исследования свидетельствуют, таким образом, что при электроосаждении хрома из водных растворов хромового ангидрида на катодах из различных металлов во всех случаях и наблюдается непосредственное восстановление хромовых анионов.

Такой вывод находится в согласии с данными Кольтгофа и Лингейна (9), которые установили, что в нейтральных незабуференных растворах полярограмма восстановления хромата состоит из четырех волн: —0,3; —1,0; —1,0; —1,5; —1,7 в. Первая волна соответствует неполному восстановлению $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, последние три отвечают реакциям:

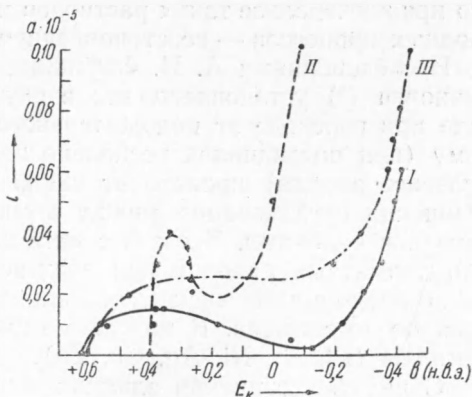
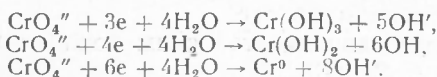


Рис. 2. Поляризация катода в растворах CrO_3 . I — 0,1 M CrO_3 , катод Ag; II — 0,1 M CrO_3 , катод Cu; III — 0,1 M CrO_3 + $2 \cdot 10^{-3}$ M SrCO_3 , катод Ag.

В буферных растворах с pH 8—9 образуются только две волны, отвечающие восстановлению хромата до трехвалентного и металлического хрома.

Эти результаты согласуются также с опытами Мюллера (1) и Либрейха (2), установивших ряд перегибов в кривых $I-E$ при электроосаждении хрома из растворов хромового ангидрида.

Наиболее интересным, однако, является тот факт, что поляризационные кривые, снятые Мюллером на платиновом катоде в 30% растворе CrO_3 , также имеют спады тока (рис. 4, кривая II). Подобную аномалию в ходе поляризационных кривых Мюллер объяснил образованием на катоде пассивной пленки (1). Исходя из указанной точки зрения, следовало бы ожидать заметного уменьшения тока и при использовании хромового катода, который, как известно, также обладает весьма большой склонностью к пассивированию. Однако приведенные Мюллером опытные данные для хрома (рис. 4, III) и угля (рис. 4, I) свидетельствуют, что в случае применения таких катодов спадов тока не наблюдалось. Последние экспериментальные факты хорошо согла-

суются с положением потенциалов точек нулевых зарядов для использованных Мюллером электродов. Известно, что потенциал нулевого заряда платины (окисленной) соответствует значениям +0,4 — +1,0 в. Из рис. 4 видно, что заметное уменьшение силы тока наблюдается именно в этом интервале.

Для нулевой точки угля наиболее вероятные значения 0,0 — +0,2 в (8). Но, как видно, такой потенциал при использовании угольного электрода практически не достигается. Аналогичная картина наблюдается и на хромовом катоде, потенциал нулевого заряда которого близок к —1,0 в (6). Поэтому в двух последних случаях поляризационные кривые принимают нормальный вид, без спадов тока. Можно, следовательно,

сделать заключение, что давно описанные Мюллером опытные факты объясняются вполне удовлетворительно только на основе современных представлений о возможности непосредственного восстановления хроматных анионов на катоде.

Следует отметить, что описанная выше картина в основных чертах аналогична наблюдаемой нами ранее при электроосаждении меди из

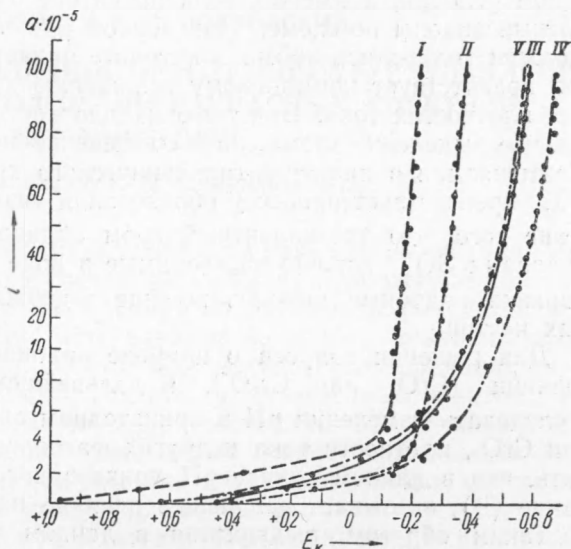


Рис. 3. Поляризация катода в растворе CrO_3 . I — 4 M CrO_3 , катод Ni; II — 0,1 M CrO_3 , катод Ni; III — 0,1 M CrO_3 , катод Cr; IV — 0,1 M CrO_3 , катод Zn; V — 0,1 M CrO_3 + $2 \cdot 10^{-3}$ M SrCO_3 , катод Cr

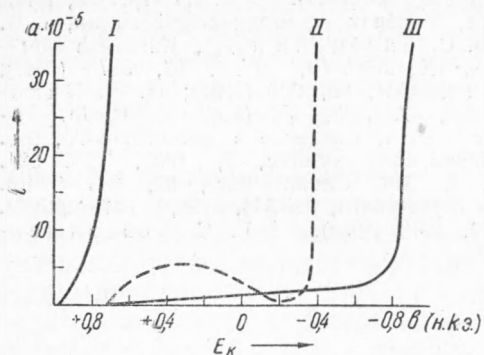


Рис. 4. Поляризационные кривые в 30% CrO_3 по Мюллеру. I — C, II — Pt, III — Cr

пирофосфатного комплексного электролита, где особенности электровосстановления аниона выступают наиболее отчетливо (¹⁰⁻¹²).

Нетрудно заметить что наблюдавшиеся Мюллером и Либрейхом и другими исследователями слизистые образования на катоде имеют ту же природу, что и катодные пленки в пирофосфатной ванне, т. е. вызываются концентрационными изменениями в прикатодном слое (¹¹). Факт повышения концентрации гидроокиси трехвалентного хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, произведение растворимости которой очень мало ($5,4 \cdot 10^{-31}$), возможен при одном условии, а именно, если на катоде будут восстанавливаться хроматные анионы по схеме, приведенной выше. Следствием плохой растворимости гидроокиси хрома в катодите является выделение ее на катоде, что препятствует нормальному осаждению хрома при относительно низких плотностях тока. При высоких плотностях тока происходит незначительное выделение хрома, но в совершенно неудовлетворительной форме. Применяемая в практике гальванического хромирования добавка ионов SO_4^{2-} препятствует процессу образования вязкой пленки на катоде вследствие того, что трехвалентный хром обладает способностью давать с анионами SO_4^{2-} хорошо растворимые в воде комплексы (³). Кроме того, добавка подобных анионов вообще задерживает коагуляцию коллоидных частиц.

Для решения вопроса о природе анионов, участвующих в катодной реакции (CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), в дальнейшем необходимо специально исследовать изменения рН в прикатодном слое как функцию концентрации CrO_3 , плотности тока и других факторов электролиза. Можно ожидать, что в данном случае рН прикатодного слоя, подобно никелевой ванне (¹²), оказывает решающее влияние на электродную реакцию.

Таким образом, выдвинутая в данном исследовании точка зрения на механизм катодного осаждения в хромовой ванне может объяснить экспериментальные факты, которые до сих пор не находили удовлетворительного толкования.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
28 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Müller, Zs. f. Elektrochem., 32 (1926); 33 (1927). ² E. Libreich, *ibid.*, 27 (1921); 29 (1923); 33 (1927). ³ Г. Реми, Учебник неорганической химии, ч. II, 1933, стр. 62, 71. ⁴ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ⁵ Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1947); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорнатович, ДАН, 80, 907 (1951); Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 36, 581 (1952). ⁶ Р. М. Васенин, ЖФХ, 27, 879 (1953). ⁷ С. Глесстон, Введение в электрохимию, доп. Б. Н. Кабанова, 1951, стр. 726. ⁸ Справочник химика, 3, 1952, стр. 591. ⁹ J. M. Kolthoff, J. J. Lingein, J. Am. Chem. Soc., 62, 852 (1940). ¹⁰ А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953). ¹¹ А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, 91, 1045 (1953). ¹² Г. С. Воздвиженский, М. Березин, ЖПХ, 24, 832 (1951).