

А. Т. ВАГРАМЯН и Д. Н. УСАЧЕВ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 IV 1954)

О механизме восстановления хромовой кислоты. Хромовая кислота широко применяется в технике для электролитического осаждения хрома. При восстановлении хромовой кислоты на катоде протекают следующие реакции ⁽¹⁾: 1) восстановление шестивалентного сложного иона до трех- и двухвалентного хрома, 2) восстановление иона водорода до атомарного, 3) восстановление шестивалентного иона до металлического хрома. Возникают вопросы: как распределяется ток между указанными реакциями и как меняется скорость этих реакций в зависимости от потенциала электрода? Представляет интерес также выяснение природы поляризации.

Изучение электрохимического восстановления хромовой кислоты осложняется тем, что каждая из указанных реакций протекает с определенной скоростью, а последняя изменяется с изменением потенциала электрода. При снятии кривой поляризации, как правило, получается сложная зависимость между величиной поляризации и плотностью тока, которая трудно воспроизводима.

В литературе можно найти поляризационные кривые самых различных форм ⁽²⁾, зачастую противоречивых, которые не могут в полной мере отразить действительного характера протекающих на электроде процессов. Причиной этих противоречивых результатов могло явиться то обстоятельство, что ряд факторов, резко влияющих на величину поляризации, а следовательно, и форму поляризационной кривой, недостаточно учитывался. Так например, в зависимости от применяемой схемы измерения форма кривой поляризации резко меняется. Поэтому на основании одной формы поляризационной кривой трудно судить о механизме реакции, и для полного представления часто бывает целесообразно сопоставить результаты, полученные различными способами.

В данной работе скорость катодной реакции изучалась двумя методами: а) при строго постоянном катодном потенциале ⁽³⁾ и б) при постоянной силе тока.

Все опыты проводились с 25% водным раствором хромового ангидри-

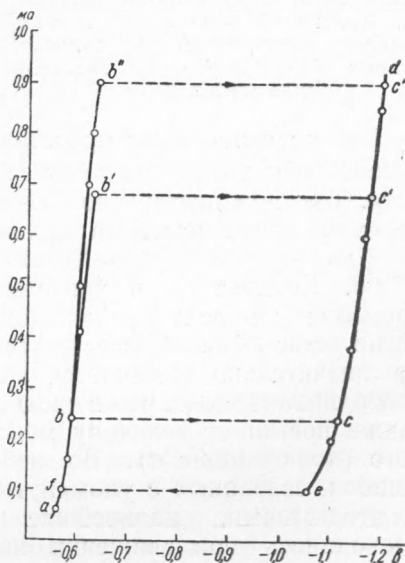


Рис. 1. Зависимость величины поляризации катода от плотности тока, полученная при условии заданной силы тока i

да, содержащим различное количество серной кислоты, при температуре 20°. Анодом служила покрытая хромом платиновая пластинка площадью

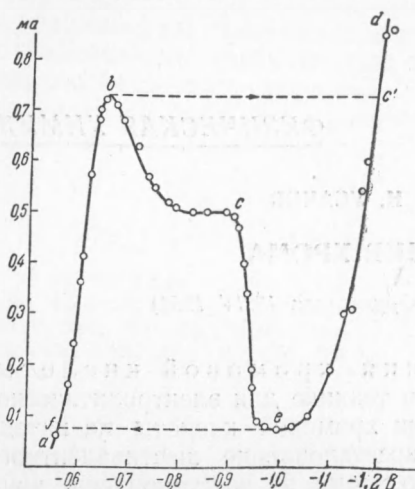


Рис. 2. Зависимость величины плотности тока от потенциала электрода. Кривая $abcd$ получена при заданном электродном потенциале, кривые $abc'd$ и $deja$ — при заданной силе тока в цепи

Весьма интересным представляется тот факт, что положение точки b в некотором интервале резко зависит от степени перемешивания электролита. Так, при достаточно интенсивном перемешивании раствора кривая вместо формы $abcd$ принимает форму $ab'c'd$. Кроме того, в зависимости от продолжительности поляризации катода на ветви cd по мере осаждения хрома значительно изменяется истинная поверхность катода, что в свою очередь также повышает величину максимального тока ($ab''c''d$). Во избежание ошибок, связанных с упомянутыми обстоятельствами, дальнейшие опыты проводились при движении катода и с учетом изменения истинной поверхности электрода.

Рис. 2 демонстрирует кривую, полученную в тех же условиях при постоянной катодной поляризации. Сопоставляя рис. 1 и 2, можно заметить, что, несмотря на совпадение отдельных участков кривых, наблюдается резкое отличие их форм. В случае кривой рис. 2 переход от участка ab к участку ed проходит плавно, без скачка. Прямой и обратный ход совпадают, из чего становится совершенно ясной причина расхождения прямого и обратного хода на рис. 1.

Для выяснения характера электролитических процессов, протекающих соответственно каждой ветви кривой рис. 2, и их относительной ско-

50 см², в качестве катода использовалось поперечное сечение впаянной в стеклянную трубку медной проволоки диаметра 0,045 см, которое предварительно хромировалось. Потенциалы измерялись против насыщенного каломельного полуэлемента.

На рис. 1 представлена кривая, снятая в присутствии 5 г/л серной кислоты, при постоянной силе тока в цепи.

Вначале с увеличением тока до 0,24 ма потенциал катода плавно возрастает, после чего наступает скачок потенциала с 0,59 до 1,12 в. Дальнейшее повышение тока влечет непрерывное увеличение потенциала. При снятии кривой в обратном направлении, т. е. при постоянном уменьшении тока от точки d , скачок потенциала наблюдается при значительно меньшей плотности тока, т. е. прямой и обратный ход поляризационной кривой в сильной степени отличаются.

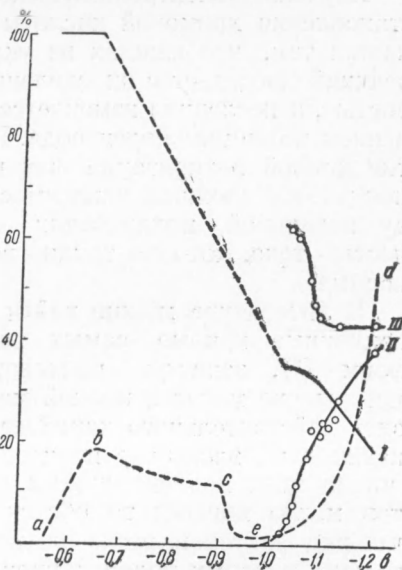


Рис. 3. Распределение тока в процессе электролиза между реакциями: I — $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$; II — $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$; III — $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$. Пунктир — кривая II рис. 4

рости нами изучалось распределение тока по отдельным реакциям.

Количество тока, идущее на восстановление водорода, определялось по объему выделившегося газа; часть тока, идущая на восстановление шестивалентного иона хрома до металла, устанавливалась по привесу катода. Разность между общим количеством тока и током, идущим на восстановление водорода и выделение металла, относилась к неполному восстановлению хромовой кислоты.

Данные, полученные при 0,25% концентрации серной кислоты представлены на рис. 3, где пунктиром обозначена соответствующая этой концентрации серной кислоты поляризационная кривая. Кривая *I* представляет процент тока, идущего на неполное восстановление хромовой кислоты, *II* — выход по току металлического хрома, *III* — выход водорода.

Рис. 3 показывает, что на ветви *ab* поляризационной кривой происходит исключительно восстановление хромовой кислоты в Cr^{+++} . Ветвь *ed* характеризуется тремя одновременно протекающими электродными реакциями с различными в зависимости от потенциала катода относительными скоростями. Для участка *be* в связи с экспериментальными трудностями нам удалось лишь качественно установить, что, помимо неполного восстановления, здесь наблюдается довольно незначительное выделение водорода.

Изменение концентрации серной кислоты в растворе оказывает заметное влияние на участок *abce* поляризационной кривой (рис. 2), почти не затрагивая поляризацию катода на ветви *ed*.

На рис. 4 показана зависимость силы тока от потенциала электрода для различных концентраций серной кислоты, в том числе и при отсутствии H_2SO_4 (кривая *I*).

Необходимо также отметить, что скорость восстановления шестивалентного хрома до трех- и двухвалентного состояния (рис. 2, участок *ab*) резко увеличивается от интенсивности перемешивания электролита, что весьма отчетливо указывает на наличие концентрационной поляризации на этом участке. В противоположность этому на участке *ed* перемешивание не влияет на величину поляризации, т. е. на этом участке при применявшихся плотностях тока поляризация является в основном химической.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Бирюков, С. П. Макарова, Вест. металлопром., №№ 4, 5, 8—9, 11 (1934); ЖПХ, № 6 (1939); E. Liebreich, Zs. Elektrochem., 27, 94 (1921); E. Müller, ibid., 32, 399 (1926); E. Müller, O. Essin, ibid., 36, 2 (1930).
² В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1953; E. Müller, Trans. Farad. Soc., 31, 1194 (1935).
³ Nernst, Glasser, Zs. Elektrochem., 12, 333 (1893).

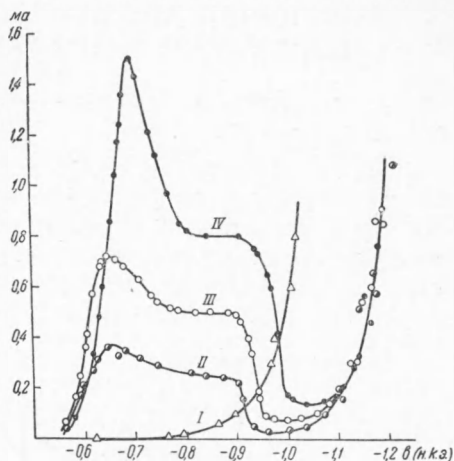


Рис. 4. Зависимость скорости восстановления хромовой кислоты от потенциала электрода в присутствии различных количеств серной кислоты. *I* — без добавки H_2SO_4 , *II* — 2,5 г/л H_2SO_4 , *III* — 5 г/л H_2SO_4 , *IV* — 10 г/л H_2SO_4