

К. М. ГОРБУНОВА и А. Т. ВАГРАМЯН

МЕХАНИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком В. А. Кистляковским 23 XI 1933)

Электролитическое выделение металлов на полированной поверхности представляет собой явление, связанное с некоторым торможением, зависящим отчасти от количества активных мест электрода. Пассивность электрода может быть преодолена путем повышения внешней электродвижущей силы. Величина повышения, однако, настолько мала, что на

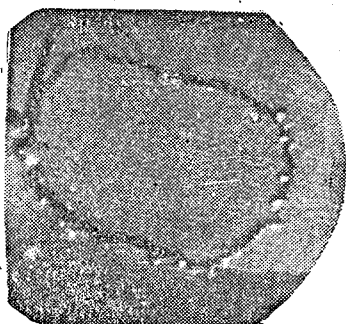


Рис. 1.—Fig. 1.

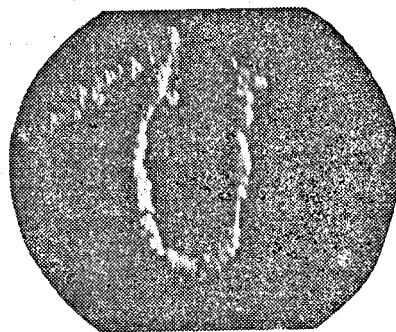


Рис. 2.—Fig. 2.

практике оно редко когда отмечалось. В настоящее время замечается повышенное внимание к скоростным процессам, протекающим на электроде при выделении металлов ⁽¹⁾. В связи с этим представляет некоторый интерес явление механического активирования, наблюдаемое нами при исследовании процессов образования и роста кристаллов при электролизе.

Серебряный малый катод с хорошо отполированной поверхностью погружался в 3*n* раствор AgNO_3 и при поляризации до $\sim 0.6 \cdot 10^{-2}$ V оставался пассивным. Повышение поляризации до $1.7 \cdot 10^{-2}$ V (указанная величина колебалась в зависимости от обработки поверхности) приводило к образованию того или другого числа микроскопических кристалликов, способных расти уже при пониженном напряжении. Иначе дело обстояло при нанесении на поверхность электрода парапина. Уже при значительно низших потенциалах внутри парапины возникали зародыши, способные развиваться нормальным образом ⁽²⁾. Парапина наносилась под электролитом или же непосредственно перед погружением в него. Тотчас же после погружения электрод поляризовался. При более длительном пребывании в электролите без достаточной поляризации нарушенное место катода не представляло каких либо преимуществ для воз-

никнования центров кристаллизации. По предложению академика В. А. Кистяковского в одном из опытов была нанесена стеклянной палочкой царапина сложной формы, исключающей элементы случайности в опыте.

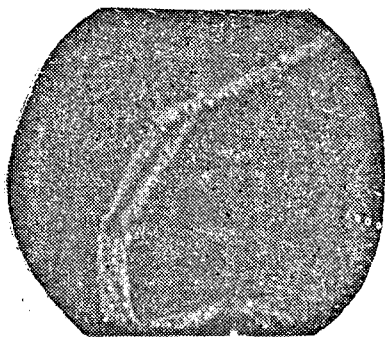


Рис. 3.— Fig. 3.

Как и следовало ожидать, образование микрокристаллов по месту овальной царапины (микрофотографии, рис. 1, 2 и 3) протекало при пониженных потенциалах, как и в предыдущих случаях. Обнаруженное явление находится в согласии с весьма интересными взглядами Странского, развитыми в его работе о росте и растворении неполярных кристаллов⁽³⁾. Царапание вызывает видимому увеличение количества активных мест, благодаря обнажению свободных углов и ребер микрокристаллов электрода, на которых локализуется выделение металла⁽⁴⁾.

Явление кристаллообразования по месту нарушения полированной поверхности, охарактеризованное акад. В. А. Кистяковским „локальной электрокристаллизацией“, представляет существенный интерес для выяснения природы активных мест электрода.

Коллоидо-электрохимическая лаборатория
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
20 XI 1933.

CHIMIE

L'ACTIVATION MÉCANIQUE À LA SURFACE DE L'ÉLECTRODE

Par K. GORBUNOVA et A. VAHRAMJAN

(Présenté par V. Kistiakovskij, de l'Académie, le 23. XI. 1933)

La séparation électrolytique de métaux sur une surface polie est un phénomène comportant certaines résistances qui dépendent en partie du nombre des endroits actifs de l'électrode. La passivité de l'électrode peut être surmontée au moyen d'un accroissement de la force électromotrice. Cet accroissement, toutefois, est tellement minime, que dans la pratique son existence a été rarement signalée. A l'heure actuelle un redoublement d'intérêt se fait sentir pour les processus de vitesse s'effectuant sur l'électrode pendant la séparation des métaux⁽¹⁾. A ce propos, nous croyons que le phénomène de l'activation mécanique observé par nous dans nos études des processus de formation et d'accroissement des cristaux dans l'électrolyse présente un certain intérêt.

Une petite cathode en argent à surface bien polie était plongée dans une solution 3 n de AgNO_3 et restait passive pendant la polarisation jusqu'à près de $0.6 \cdot 10^{-2}$ V. Une augmentation de la polarisation jusqu'à $1.7 \cdot 10^{-2}$ V (la valeur indiquée variait suivant l'état de préparation de la surface) amenait la formation d'un certain nombre de cristaux microscopiques, susceptibles d'accrois-

sement même pour des intensités réduites. Il n'en était pas de même lorsque la surface de l'électrode était égratignée ou entaillée. Déjà pour des potentiels bien moindres des rudiments cristallins apparaissaient dans l'entaille pouvant se développer normalement ⁽²⁾. L'incision se pratiquait ou bien dans l'électrolyte, ou immédiatement avant l'immersion. Aussitôt après l'immersion l'électrode était polarisée. Pendant un séjour plus prolongé dans l'électrolyte, sans polarisation suffisante, l'endroit entamé de la cathode ne présentait plus aucun avantage pour la formation de centres de cristallisation. Sur la proposition de V. Kistiakovskij, de l'Académie, on fit dans l'une des expériences avec une baguette de verre un trait de forme compliquée qui éliminait tout élément de hasard dans l'expérience. Comme il y avait lieu de s'y attendre, la formation des microcristaux à l'endroit de l'égratignure à forme ovale (microphotographies, fig. 1, 2 et 3) s'accomplissait pour des potentiels faibles tout comme dans les cas précédents. Le phénomène constaté s'accorde avec les vues fort intéressantes de Stranskij, développées dans son ouvrage sur la croissance et la dissolution de cristaux non polaires ⁽³⁾. L'égratignure provoque apparemment une augmentation du nombre des endroits actifs, grâce à la mise à nu d'angles et d'arêtes de microcristaux de l'électrode, sur lesquels se localise la séparation du métal.

Le phénomène de la formation de cristaux à l'endroit de l'atteinte portée à une surface polie, que Kistiakovskij qualifie „d'électrocristallisation locale“, présente un intérêt essentiel pour l'explication de la nature des endroits actifs de l'électrode.

Laboratoire d'Electrochimie colloïdale
de l'Académie des Sciences. Leningrad.

Manuscrit reçu
le 20. XI. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE

¹ Brandes. Z. phys. Chem. (A), **142**, 97 (1929). — Volmer. Z. phys. Chem. (A), **139**, 597 (1928). — Erdey-Gruz u. Volmer. Z. phys. Chem. (A), **157**, 165 (1931). — Erdey-Gruz u. Volmer. Z. phys. Chem. (A), **157**, 182 (1931). — Kohlschütter u. Torricelli. Z. Elektrochem., **38**, 213 (1932). — Erdey-Gruz u. Wick. Z. phys. Chem. (A), **162**, 63 (1932). — Самарцев и Евстропьев. Доклад на Октябрьской сессии Академии Наук, 1933. Samarcev et Evstropiev. Communication lue à la session d'Octobre de l'Acad. d. Sc. de l'URSS, 1933.

² Kohlschütter u. Torricelli. Z. Elektrochem., **38**, 213 (1932).

³ Stranskij. Z. phys. Chem. (B), **11**, 342 (1930).