

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ОЛОВА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ЕГО ПРОСТЫХ СОЛЕЙ

М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова

Лаборатория теоретической электрохимии Уральского индустриального института им. С. М. Кирова. Свердловск

I. Введение

Электрохимическое осаждение олова из растворов его простых солей получило распространение в гальванотехнике (так наз. кислые ванны) после того как было найдено, что большая склонность олова к образованию игольчатых, дендритных осадков¹ может быть почти полностью устранена введением в электролит известных добавок.² К ним прежде всего относятся: клей, крезол, крезолсульфоновая кислота и некоторые другие вещества.

В ряде работ³ Ферстер и его сотрудники показали, что такое благоприятное влияние крезолсульфоновой кислоты обязано не только кислоте, но и содержащимся в ней примесям, возникающим, повидимому, при сульфировании крезола. Ферстер подчеркивает, что характер полученного осадка олова сильно меняется в зависимости от природы и концентрации этих примесей, а также от начальной структуры поверхности катода. Уменьшение тенденции олова к образованию игольчатых кристаллов объясняется в этих работах значительной адсорбцией веществ добавки на границе раздела электрод—электролит.

Возможная связь между улучшением структуры катодного осадка и изменением величины поляризации обсуждается, однако, Ферстером лишь в самых общих чертах. Во всяком случае, соответствующих измерений катодного потенциала в этих работах не производится. Как показывают исследования ряда авторов, в частности Н. Изгарышева⁴ и его сотрудников, такая связь обычно имеет место и констатирована при осаждении других металлов. Что же касается олова, то литературные данные ограничиваются, насколько нам известно, лишь ориентировочными опытами Ф. Маршак,⁵ которые привели автора к выводу, что „коллоиды (клей), как и капиллярно-активные вещества, не влияют заметно на катодную поляризацию олова в сернокислом растворе“, и совершенно противоположными данными В. Хейфец,⁶ согласно которым крезолсульфоновая кислота и клей сильно увеличивают катодную поляризацию в кислых оловянных ваннах.

В связи с этим представляло известный интерес исследовать, как отражается введение таких наиболее распространенных добавок (при лужении из кислых ванн), как клей и крезолсульфоновая кислота, на величине и характере катодной поляризации олова.

II. Методика измерений

Измерение электродной поляризации осуществлялось прямым компенсационным методом (барабанный мостик) с зеркальным гальванометром в качестве нульинструмента. Опыты проводились либо с твердым электродом (платиновая пластинка, поверхностью около 4 см², на которую „горячим“ способом наносился слой олова), либо на струйчатом ртутном катоде (рабочая поверхность приблизительно 0.15 см²). В первом случае электролизер в основном не отличался от ранее описанного,⁷ за исключением того, что проводники от компенсационной и поляризующей цепи подходили (изолированные от электролита стеклом) к поверхности электрода отдельно. Это устраняло включение в изме-

ряемый потенциал омической потери напряжения в полудлящем проводнике, существенной при малых значениях поляризации. Что касается конструкции электролизера со струйчатым ртутным катодом, то она была аналогична примененной ранее.⁷

Для приготовления хлоридных ванн применялись $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), дистиллированная вода и химически чистая соляная кислота. Растворы сернокислого олова были получены анодным растворением олова в ванне $\text{Sn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$. Несмотря на избыток кислоты, те и другие растворы заметно гидролизывались через 3—5 суток. Состав их после фильтрования менялся, однако, незначительно. При продолжительной работе (10—15 дней) гидролиз достигал уже таких размеров, что растворы заменялись новыми. Крезолсульфоновая кислота была получена нагреванием, при 100—110°С в течение часа, соответствующей смеси крезола с олеумом. Нужное количество столярного клея растворялось в небольшой порции электролита и вводилось в соответствующий объем раствора. К последнему затем добавлялась крезолсульфоновая кислота. Через 2—3 дня из электролита выпадал небольшой осадок, который отфильтровывался. Полученный прозрачный, светлый раствор использовался для поляризационных измерений. Концентрация олова в электролитах без добавок определялась перманганатным методом, при наличии же клея и крезолсульфоновой кислоты — иодометрически. Содержание свободной H_2SO_4 устанавливалось титрованием щелочью с тропсолином в качестве индикатора.⁸

Вследствие большой склонности олова к образованию игольчатых, дендритных осадков измерение поляризации в электролитах без добавок производилось „обратным ходом“ (т. е. от больших токов к малым). Этим путем создавалась большая поверхность электрода, дальнейшее увеличение которой было относительно меньшим, чем при измерении прямым ходом. В „технических“ электролитах (с добавками) измерения были уже достаточно воспроизводимы и при прямом ходе.

Отклонения полученных таким образом значений поляризации составляли в параллельных опытах 0.2—0.3 mV для растворов без добавок и 0.3—0.5 mV с добавками для малых плотностей тока. При высоких плотностях тока в техническом электролите расхождение было большим, но не превышало 10 mV. В случае струйчатого катода воспроизводимость была: 2—3 mV для чистой ртути и 1 mV для амальгам.

III. Результаты опытов и их обсуждение

1. Поляризация при отсутствии клея и крезолсульфоновой кислоты

Как показали измерения, осаждение олова из растворов хлоридов и сульфатов (различной концентрации) сопровождается сравнительно малой поляризацией (η). Представление о ее величине дает, например, рис. 1. Кривые a , b и c [координаты $\eta(i)$] получены для раствора 0.5 н. SnCl_2 , 0.5 н. HCl при интенсивном (a), среднем (b) перемешивании и в неподвижном (c) электролите. Значительное дендритообразование не позволило применять, даже при достаточно быстрых измерениях, плотности тока большие, чем 25 mA/cm².

Очень малые значения η и большая зависимость ее от скорости перемешивания делают весьма вероятным допущение о чисто концентрационном характере наблюдаемой здесь поляризации. Действительно, как показывает пря-

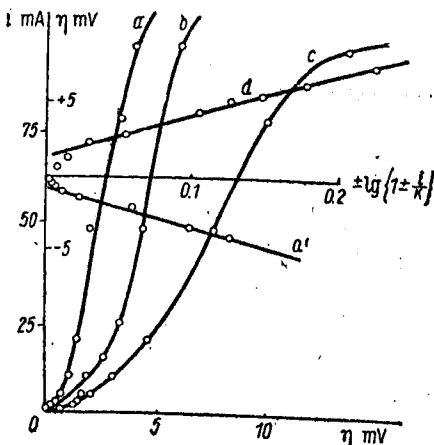


Рис. 1. Поляризация для раствора хлорида олова (без добавок).

мая a^1 рис. 1, связь между η и i удовлетворительно охватывается уравнением:

$$\eta = 0.029 \lg \left(1 - \frac{i}{k} \right). \quad (1)$$

При этом значение полученного k , равного по теории концентрационной поляризации для данного случая

$$\frac{1}{k} = \frac{(1 - \alpha n) \delta}{2F \Delta C_0 S},$$

дает при подстановке соответствующих величин вполне допустимую (для интенсивного перемешивания) толщину диффузионного слоя ($\delta = 0.003$ см).

Для подтверждения предположения о чисто концентрационном характере η , измерялась, кроме того, поляризация для анодного растворения олова в том же растворе. Как видно из рис. 1 (прямая d), она также удовлетворяет требуемому уравнению:

$$\eta = 0.029 \lg \left(1 + \frac{i}{k} \right). \quad (2)$$

Отклонение от прямых a^1 и d точек, отвечающих наименьшим плотностям тока, следует, повидимому, отнести за счет вполне возможных здесь коррозионных процессов (относительно большая кислотность электролита и малые плотности тока).

Еще более характерные результаты, полученные для сернокислых растворов, представлены на рис. 2. Здесь кривые a , b и c [в координатах $\eta(i)$] относятся соответственно к катодному осаждению олова: из раствора 0.8 н. SnSO_4 , 0.6 н. H_2SO_4 при интенсивном перемешивании (a), из раствора с меньшей концентрацией олова 0.15 н. SnSO_4 , 0.17 н. H_2SO_4 при интенсивном перемешивании (b) и при полном отсутствии его (c). Цифровой материал этих опытов собран в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Сила тока i в мА	Поляризация η в мВ для раствора		
	а) 0.8 н. SnSO_4 , 0.6 н. H_2SO_4 при интенс. перемешив.	0.15 н. SnSO_4 , 0.17 н. H_2SO_4	
		б) при интенс. перемешив.	в) без перемешив.
2	0.05	0.5	-1.1
5	0.10	1.2	2.9
10	0.4	1.9	4.4
15	0.7	2.5	5.7
20	—	2.7	7.1
25	0.9	3.2	8.9
30	1.1	3.5	—
40	1.3	4.3	12.0
50	—	5.1	14.0
60	1.5	5.5	18.1
70	—	6.2	24.8
80	1.6	7.6	34.5
100	1.8	—	—

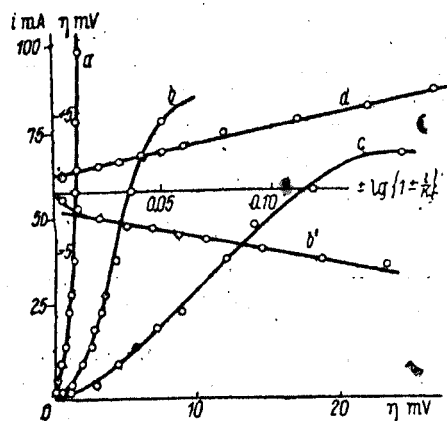


Рис. 2. Поляризация для растворов сульфата олова (без добавок).

На рис. 2 прямые b^1 и d иллюстрируют удовлетворительное согласие полученных данных для катодной (b^1) и анодной (d) поляризаций с уравнениями (1) и (2) при вполне приемлемом значении k . Существенно, кроме того, отметить, что применением интенсивного перемешивания удалось для достаточно концентрированного раствора (кривая a) практически полностью устранить поляризацию, точнее уменьшить ее до 1.8 мВ при 25 мА/см².

Дендригобразование и связанное с ним непрерывное изменение рабочей поверхности катода под током вносит, однако, известную неопределенность

в полученные результаты. С целью дальнейшей проверки сделанных выводов были предприняты опыты со струйчатым ртутным катодом, полностью устраняющим кристаллизационные явления. Значительная линейная скорость протекания струйки позволяет пренебречь в растворах с небольшим коэффициентом внутреннего трения концентрационной поляризацией в электролите и в сочетании с отсутствием здесь процессов кристаллизации сильно упрощает анализ опытных данных.

Как было показано ранее,⁷ зависимость потенциала E от i при отсутствии химической поляризации для катода из амальгамы имеет вид:

$$E + iR = -0.029 \lg \left(1 + \frac{i}{k}\right) + \text{const} \quad (3)$$

и переходит для катода из чистой ртути в уравнение:

$$E + iR = -0.029 \lg i + \text{const}, \quad (4)$$

На рис. 3 приведены результаты опытов с раствором 0.5 н. SnCl_2 , 0.5 н. HCl , причем прямые 1, 2, 3, изображенные в координатах $E - 0.46i / \lg \left(1 + \frac{i}{k}\right)$, относятся к катодам из амальгам олова различной концентрации, а прямая 4 (в координатах $E - 0.46i / \lg i$) получена для катода из чистой ртути. Во всех четырех случаях угловой коэффициент весьма близок (0.0282—0.0296) к требуемому уравнениями (3) и (4). Более того, следует отметить хорошее совпадение отношения концентраций амальгам, вычисленных по значениям k (16.7; 10; 6.7) и по равновесным потенциалам (402.5; 396.6; 391.2) по отношению к каломельному электроду. В самом деле, разность последних должна быть пропорциональна логарифму отношения концентраций, т. е.

$$E''_p - E'_p = 0.029 \lg \frac{c_1}{c_2};$$

а отношение первых равняется:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Для прямых 1 и 3 имеем:

$$0.0113 = 0.029 \lg \frac{c_1}{c_3}, \quad \text{откуда} \quad \frac{c_1}{c_3} = 2.45,$$

в то время как:

$$\frac{k_1}{k_3} = \frac{16.7}{6.7} = 2.49.$$

Изложенное показывает, что опыты со струйчатым ртутным катодом не стоят в противоречии и подтверждают выводы, сделанные для твердого электрода.

Таким образом можно считать установленным, что осаждение олова из растворов его хлористых и сернокислых (простых) солей происходит без заметной химической поляризации; изменение потенциала с плотностью тока здесь целиком определяется скоростью диффузии ионов Sn^{2+} .

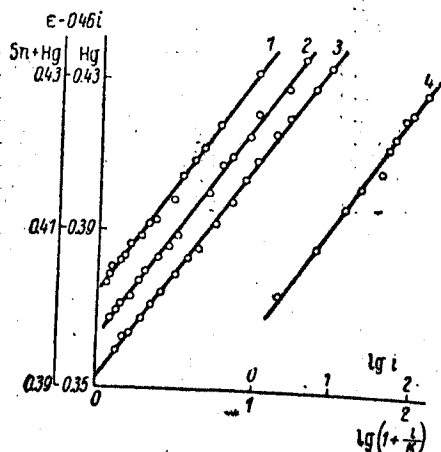


Рис. 3. Поляризация для раствора хлорида олова на струйчатом ртутном катоде

2. Влияние добавок клея и крезолсульфоновой кислоты

а) Опыты с твердым катодом

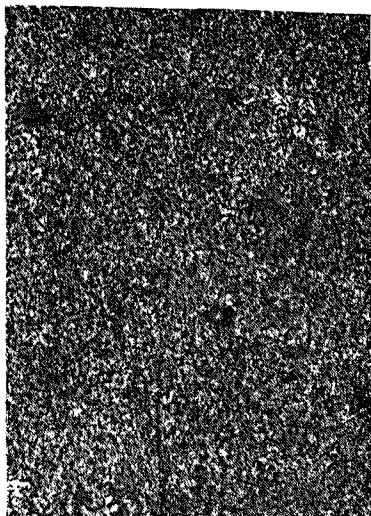
Наиболее характерные результаты опытов на твердом катоде с растворами, содержащими добавки крезолсульфоновой кислоты и клея, сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

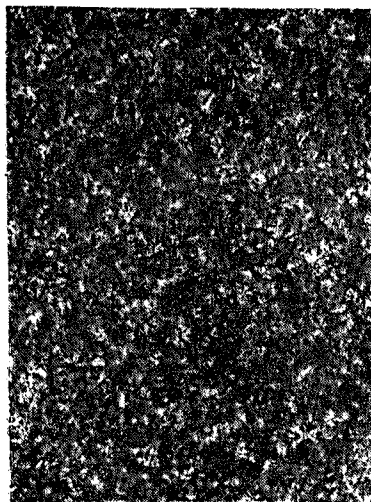
Опыты с раствором 0.5 н. SnSO_4 , 0.6 н. H_2SO_4 , 60 г/л крезолсульфоновой кислоты и 2 г/л клея		б) Поверхность гладкая	i mA для опытов б), в) и д)	в) Опыт с раствором 0.5 н. SnSO_4 , 0.6 н. H_2SO_4 , 60 г/л крезол- сульфоновой кислоты. Поверхность гладкая $E_p = -207$ mV	д) Опыт с раство- ром 0.5 н. SnSO_4 , 0.6 н. H_2SO_4 , 2 г/л клея, $E_p = -206$ mV
а) Поверхность шероховатая $E_p = -212$ mV (водор. шкала)					
i mA	η mV	η mV	i mA	η mV	η mV
6.8	8.0	8.6	5	6.6	1.0
12.5	5.0	16.0	10	14.2	—
19.0	6.6	33.6	15	27.5	—
25.0	8.0	138.2	20	61.7	2.7
31.8	10.6	218.0	30	128.2	—
37.5	12.6	256.6	40	160.5	3.6
44.0	16.0	279.0	50	183.3	—
50.0	19.0	291.6	60	201.4	—
62.5	30	305.0	80	224.2	4.4
75.0	184	312.6	100	234.6	4.9
87.5	220	318.2	120	249.8	—
100.0	244	325.8	150	261.8	6.1
112.5	260	333.2	200	284.0	7.0
125.0	272	342.6	250	—	7.8
150	290	349.6	300	343.9	9.1
190	304	368.6	400	441.7	11.2
200	312	—	500	483.5	14.8
250	322	—	600	—	20.5
300	330	—	700	—	26.6
400	338				
500	350				
600	378				

Обратимся сначала к рассмотрению опытов с растворами, содержащими обе добавки. Как нетрудно видеть, величина поляризации здесь существенно больше, нежели в предыдущих опытах. Она в десятки раз превосходит значения η для растворов без добавок. Более того, изменение η с i , как это следует из рис. 4—5 (гладкая и шероховатая поверхности), имеет здесь совершенно иной характер. Вся кривая потенциал — плотность тока может быть разбита на три участка. Первый, лежащий в области малых токов, характеризуется сравнительно небольшим изменением потенциала. Второй, почти горизонтальный участок (резкое возрастание поляризации) весьма напоминает наступление предельной плотности тока. Наконец, третий участок, отвечающий плотностям тока, близким к техническим, подобен первому, но отличается от него большим изменением поляризации и почти полной независимостью последней от скорости перемешивания.

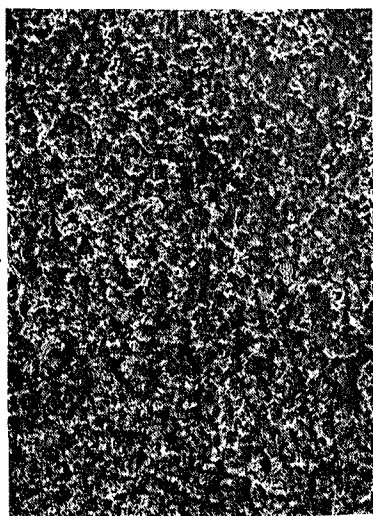
На все эти участки кривой значительное влияние оказывает структура начальной поверхности катода (ср. рис. 4 и 5). Так, величина первого участка кривой оказалась при сравнении аналогичных опытов довольно непостоянной и сильно зависящей от характера предварительной обработки поверхности электрода, а также от ряда других полностью невыясненных факторов. Далее, на гладкой поверхности наблюдалось внезапное наступление „предельной“ плотности тока, сопровождающееся весьма резким изменением потенциала, устойчивым и воспроизводимым уже на второй или третьей точке после „пре-



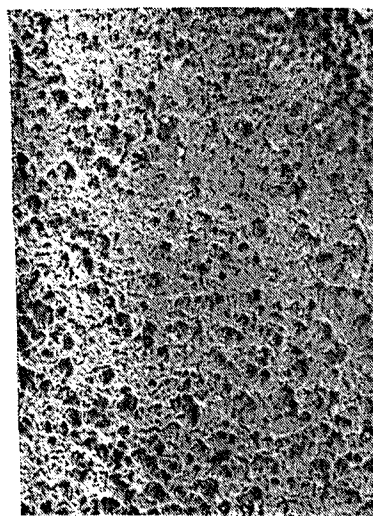
a)



b)



c)



d)

Фото 1. а) Структура осадка для $D = 2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$; до наступления „предельной плотности тока“. Увеличение $\times 500$.

б) Структура осадка для $D = 16 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ после „предельной плотности тока“. Увелич. $\times 500$.

в) Структура осадка для $D = 33 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, близкой к технической. Увелич. $\times 500$.

г) Структура осадка для $D = 50 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, близкой к технической. Увелич. $\times 500$.

дельной". На шероховатой поверхности, напротив, этот участок был размыт; возрастание потенциала происходит здесь более постепенно, чем в первом случае. При переходе от гладкой к шероховатой поверхности наблюдалась также тенденция к увеличению значения „предельной“ плотности тока. Необходимо заметить, что с понижением концентрации крезолсульфоновой кислоты как первый участок кривой, так и положение „предельной“ плотности тока становились менее устойчивыми и воспроизводимыми. Наконец, в третьем участке кривой для шероховатой поверхности имело место более резкое возрастание η с i , чем для гладкой.

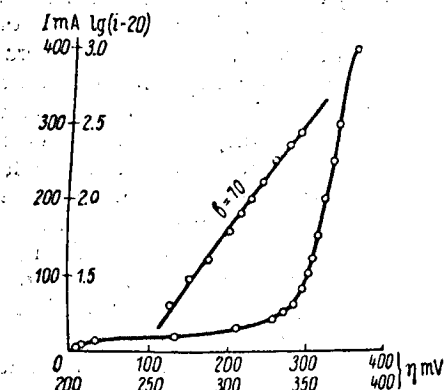


Рис. 4. Поляризация на твердом катоде в присутствии добавок клея и крезолсульфоновой кислоты (начальная поверхность катода — гладкая).

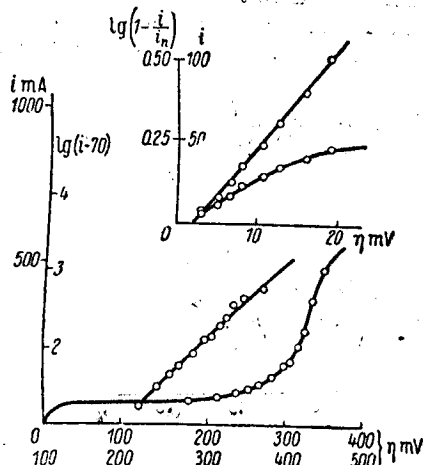


Рис. 5. Поляризация на твердом катоде в присутствии добавок клея и крезолсульфоновой кислоты (начальная поверхность катода — шероховатая).

Существование вышеуказанных участков кривой естественно приводит к предположению о различии механизмов катодного процесса в областях малых и больших токов. Возможность преимущественного выделения водорода на третьем участке кривой здесь отпадает, так как величина „предельной“ плотности тока обычно не превосходила 10 mA/cm^2 , в то время как производственное лужение, осуществляемое при $50\text{--}60 \text{ mA/cm}^2$, сопровождается довольно высоким выходом по току. Специально поставленные нами опыты по измерению выходов по току (см. табл. 3) показали, что на всех трех участках двухвалентное олово разряжается практически со 100% использованием тока (до $i = 500 \text{ mA}$).

В связи с этим можно, повидимому, говорить лишь о различном механизме разряда ионов олова. Интересно отметить, что это предположение подтверждается также и (микро) структурой поверхности осадков. На фото *a*, *b*, *c* и *d* (увеличение в 500 раз) представлены осадки олова, полученные для раствора опыта (*a*) при плотности тока 2, 16, 33 и 50 mA/cm^2 .

Как видно из этих снимков, структура осадка, полученного при 2 mA/cm^2 , т. е. в первом участке кривой, резко отличается от осадков, отвечающих третьему участку кривой (точнее плотностям тока, лежащим за „предельной“). Последние три осадка в свою очередь иллюстрируют непрерывный переход к блестящей поверхности катода.

ТАБЛИЦА 3

Сила тока i mA	Плотность тока D mA cm ²	Выход по току % для раствора опыта (a)
10	1.4	100
30	4.3	98
50	7.0	98
100	14.3	100
150	21.4	98.2
200	29.0	100
250	35.7	98
300	43.0	100
400	57.0	97
500	72.0	89
600	85.7	75
700	100	67

Подробный анализ первых участков кривых показывает, что наблюдаемое здесь изменение η с i имеет характерные черты чисто концентрационной поляризации в растворе. Действительно, количественная проверка опытных данных для растворов, содержащих достаточную концентрацию крезолсульфоновой кислоты, приводит к прямолинейной зависимости между η и $\lg(1 - i/i_n)$ с требуемым угловым коэффициентом (0.029). Сказанное иллюстрируется отдельным графиком, приведенным в правом верхнем углу рис. 5 и относящимся к данным опыта (а).

Для анализа характера поляризации в третьем участке кривой принималась в расчет не вся сила тока (i), но разность $(i - i_n)$, где i_n — „предельная“

плотность тока, отвечающая механизму разряда первого участка. Как показали соответствующие расчеты, полученные таким путем данные не находились в соответствии с уравнениями химической поляризации,⁹ объясняющей замедленному построению кристаллической решетки металла. В координатах же $\eta/\lg(i - i_n)$ были получены прямые с угловыми коэффициентами, колеблющимися в пределах от 0.07 до 0.12 V, причем меньшие коэффициенты наблюдались для гладких электродных поверхностей. На рис. 4 и 5 показаны соответствующие прямые для двух идентичных опытов (b) и (a), отличающихся лишь структурой исходной поверхности катода. В первом случае, т. е. для гладкой поверхности предлогарифмический коэффициент составляет 0.07, во

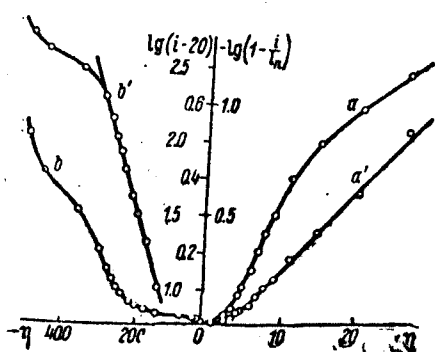


Рис. 6. Влияние на поляризацию добавок клея и крезолсульфоновой кислоты по отдельности (катод — твердый).

втором случае (шероховатая поверхность) — 0.093. Таким образом зависимость η от i в третьем участке кривой может быть охвачена уравнением:

$$\eta = a - b \lg(i - i_n), \quad (5)$$

являющимся следствием, повидимому, лишь замедленного разряда ионов олова.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о влиянии каждой добавки в отдельности. Результаты опытов (c) и (d) для растворов, содержащих наряду с основными компонентами (SnSO_4 , H_2SO_4 , H_2O) либо крезолсульфоновую кислоту, либо клей, представлены графически на рис. 6. Справа изображена кривая (a), относящаяся к добавке клея, слева кривая (b) — к добавке крезолсульфоновой кислоты. Ход кривой (a), а также и цифровой материал опыта (d) показывают, что в случае добавки в электролит только клея характер изменения η с i остается, в основном, тот же, что и в растворах без добавок. Зависимость η от i удовлетворяет уравнению концентрационной поляризации с требуемым угловым коэффициентом: 0.03 (см. прямую a', полученную в координатах $\eta/\lg(1 - i/i_n)$). Напротив, кривая (b), построенная по результатам опыта (c), электролит в котором содержал добавку только крезолсульфоновой кислоты, совершенно аналогична кривым, наблюдаемым в присутствии обеих добавок вместе. Так же, как и в последнем случае, третий участок ее охватывается уравнением (5) (см. прямую b'), и только для очень высоких плотностей тока (150 mA/cm^2) наблюдаются отклонения. Последние могут быть отнесены за счет разряда ионов водорода. Действительно, как это следует из табл. 3, выход по току олова для $D = 100 \text{ mA/cm}^2$ составляет всего лишь 67%.

Таким образом резкое изменение величины и характера электродной поляризации обязано присутствию в электролите крезолсульфоновой кислоты. При этом интересно отметить, что гладкие и часто блестящие осадки получены нами лишь в случае одновременного присутствия обеих добавок.

Что же касается осадков, образующихся при наличии в электролите одной добавки, то для крезолсульфоновой кислоты они, хотя и значительно лучше, чем при электролизе без добавок, но все же склонны к дендритообразованию, для клея же представляют собою, как правило, скопление мелких, плохо связанных между собою кристаллов.¹⁰

б) Опыты с ртутным катодом

Зависимость поляризации от предварительной обработки поверхности электрода, изменение последней под током и, наконец, кристаллизационные процессы вносили так же, как и в опытах без добавок, известную неопределенность в результаты, полученные на твердом катоде. Для проверки сделанных выводов были проведены опыты со ртутным катодом для растворов, применявшихся в опытах (с) и (д) (т. е. содержащих добавку либо крезолсульфоновой кислоты, либо клея). Материалом электрода при этом служила как чистая ртуть, так и весьма концентрированная амальгама олова.

Для растворов с добавкой клея следует ожидать лишь концентрационную поляризацию, которая складывается здесь, вообще говоря, из двух членов, отвечающих замедленной диффузии разрядившегося олова вглубь ртутной струйки и замедленной диффузии ионов олова из раствора к катоду:

$$\eta + iR = -0.029 \lg \left(1 + \frac{i}{k}\right) + 0.029 \lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right).$$

Для катода из весьма концентрированной амальгамы олова величина k настолько велика, что даже для наибольших из применяемых сил тока $\frac{i}{k} \ll 1$, что позволяет с достаточной точностью пренебречь величиной первого логарифма. Насколько хорошо оправдывается такая зависимость на опыте, видно из прямой 1 рис. 7 [координаты: $\eta + iR/\lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right)$], угловой коэффициент которой близок к 0.029.

В электролитах, содержащих крезолсульфоновую кислоту, осаждение олова, согласно предыдущему, сопровождается не только концентрационной поляризацией, но и замедленным разрядом. Учтя это обстоятельство, а также наличие двух типов концентрационной поляризации на струйчатом катоде, легко получить нижеследующие зависимости η от i :

1) для катода из сильно концентрированной амальгамы олова с учетом скорости обратной реакции, но принимая, как и раньше, что $\frac{i}{k} \ll 1$:

$$\eta + iR = a - b \lg i + b \lg \left(1 - \frac{i}{i_n} - 10^{-n/20}\right), \quad (6)$$

2) для катода из чистой ртути, пренебрегая скоростью обратной реакции:

$$E + iR = a - b \lg i + b \lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right). \quad (7)$$

Прямые 2 и 3 рис. 7, построенные в надлежащих координатах, показывают удовлетворительное соответствие уравнений (6) и (7) с данными опытов

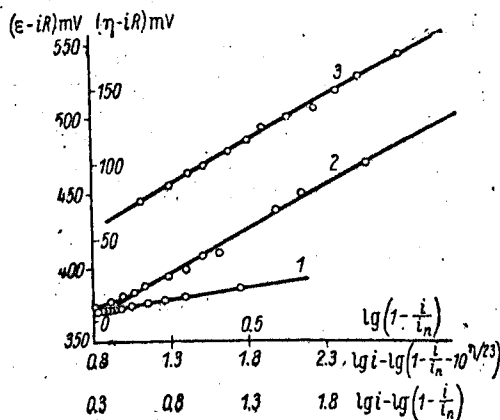


Рис. 7. Анализ характера поляризации на струйчатом ртутном катоде при добавках клея и крезолсульфоновой кислоты по отдельности.

на катодах из чистой ртути (2) и сильно концентрированной амальгамы (3). Электролит, служивший для этих измерений, был тождествен с раствором опыта (с).

Предлогарифмические коэффициенты этих прямых составляют соответственно: 0.056 и 0.052 *v*. Необходимо при этом подчеркнуть их большее постоянство и меньшую, чем в опытах с твердым электродом, величину. Намечившаяся ранее общая тенденция понижения коэффициента *b*, при переходе от шероховатых поверхностей к гладким (0.093—0.070), достигает в случае струйчатого катода своего устойчивого предела (0.054).

Следует также отметить, что при выбранном диапазоне плотностей тока на струйчатом катоде выступает лишь третий участок кривой η/i , так как первый, повидимому, в силу той же отмеченной ранее тенденции, был исчезающе мал (абсолютно гладкая поверхность).

Таким образом выводы, сделанные при анализе данных, полученных с твердым электродом, целиком подтверждаются результатами опытов со струйчатым ртутным катодом.

с) О механизме возникновения химической поляризации

Существенным выводом из всего вышеизложенного является то обстоятельство, что добавление крезолсульфоновой кислоты (вместе с возможными в ней примесями*) приводит к изменению характера поляризации. Осаждение олова в ее присутствии протекает иным образом, причем так, что скорость разряда его ионов замедляется.

Причины такого влияния крезолсульфоновой кислоты нуждаются, конечно, в дальнейшем исследовании. Здесь мы хотели бы коснуться лишь двух предположений.

Первое из них сводится к образованию сравнительно мало диссоциированных комплексных ионов олова, появляющихся в электролите в результате взаимодействия Sn^{2+} и крезолсульфоновой кислоты. Это предположение в известной мере базируется на вышецитированных исследованиях Н. Изгарышева. Благодаря малой концентрации „свободных“ ионов Sn^{2+} быстро наступает предельная плотность тока. Поляризация первого участка кривой η/i может быть обусловлена в этом случае как малой скоростью диффузии ионов Sn^{2+} , так и замедленной диссоциацией комплексных ионов.

При дальнейшем увеличении плотности тока (сверх предельной) наступает разряд последних. Этот процесс, вообще говоря, может происходить при более отрицательных потенциалах и быть связанным с значительной поляризацией (прочная связь ионов олова с крезолсульфоновой кислотой). Прямолинейная зависимость η от $\lg(i - i_n)$ в третьем участке кривой указывала бы в этом случае на то, что скорость разряда комплексных ионов олова сравнительно невелика.

Однако такое предположение наталкивается на следующие затруднения. Против него говорит, во-первых, тот факт, что равновесный потенциал олова в растворах простых солей и в растворах с добавками остается практически тем же, в то время как, при наличии комплексобразования, он должен был стать в последних более отрицательным. Во-вторых, исходя из этого предположения, трудно объяснить очень сильное влияние структуры исходной поверхности катода как на размер первого участка кривой η/i и на величину углового коэффициента (уравнение 5) для третьего участка, так и, в особенности, на характер наступления предельной плотности тока.

* В дальнейшем, простоты ради, мы будем говорить лишь о крезолсульфоновой кислоте. В известной мере, однако, эти рассуждения могут быть перенесены и на те из ее примесей, которые аналогично ей (а может быть и значительно сильнее ее) оказывают влияние на структуру катодного осадка.

Второе предположение исходит из работ Ф. Ферстера* и принимает, что крезолсульфоновая кислота, точнее ее анион (так как она сильно диссоциирована), адсорбируется на поверхности электрода. При этом необходимо принять большую капиллярную активность аниона крезолсульфоновой кислоты, другими словами, значительные силы специфической адсорбции для этого иона на поверхности раздела: катод—электролит. Образование достаточно плотного моно слоя из адсорбированных анионов крезолсульфоновой кислоты сильно ограничивает число мест на поверхности катода, где влияние адсорбированных анионов относительно мало. Благодаря этому для обычного разряда ионов Sn^{++} на этих „свободных“ местах быстро достигается предельная плотность тока. Заряд металлической поверхности деформирует адсорбированные на ней анионы крезолсульфоновой кислоты, создавая в них, наряду с имеющимся перманентным, еще индуцированный дипольный момент. Если, далее, поверхность катода заряжена отрицательно, то деформация ведет к сдвигу электронных оболочек анионов в сторону раствора. Подходящие к электроду ионы Sn^{++} могут быть, так или иначе (вплоть до образования комплексных ионов), связаны деформированными анионами. В силу этого потенциальный барьер, который должен преодолеть, при разряде ион олова (или соответственно электрон металла), повышается, скорость разряда замедляется (по сравнению с местами, где влияние адсорбированных анионов на Sn^{++} мало), а поляризация, изменяя свой характер, возрастает. Так как адсорбция анионов крезолсульфоновой кислоты зависит от характера исходной поверхности, потенциала электрода и ряда других причин, то это предположение, во всяком случае, не находится в противоречии с изменениями размера первого участка и предлогарифмического коэффициента третьего участка при переходе от одной структуры исходной поверхности катода к другой.

Основные выводы

1. Проведено измерение поляризации при катодном осаждении и анодном растворении олова в кислых растворах SnCl_2 и SnSO_4 . Показано, что имеющая здесь место небольшая поляризация может быть почти полностью устранена перемешиванием электролита и является следствием замедленной диффузии ионов Sn^{++} в электролите.

2. Сняты кривые потенциал—плотность тока для катодного осаждения олова из кислых технических ванн (SnSO_4 , H_2SO_4 , клей, крезолсульфоновая кислота, H_2O) как при одновременном содержании в электролите обеих добавок, так и в присутствии каждой в отдельности. Констатировано появление значительной химической поляризации, объясненной наличием крезолсульфоновой кислоты.

3. Показано, что первый участок кривой потенциал—плотность тока (до предельной) укладывается, при достаточном содержании крезолсульфоновой кислоты, в уравнение концентрационной поляризации. Последний же участок (после предельной плотности тока) удовлетворительно охватывается уравнением

$$\eta = a - b \lg (i - i_n),$$

указывающим, повидимому, на наличие здесь замедленного разряда. Отмечена сильная зависимость величин a , b и i_n от структуры исходной поверхности катода.

4. Проведены аналогичные опыты со струйчатым ртутным катодом, подтверждающие сделанные выше выводы. Высказано предположение об адсорбционном механизме образования химической поляризации в техническом электролите.

* См., кроме того, работу В. Хейфец⁵ где также принимается адсорбционный механизм влияния этих добавок, и для подтверждения которого автор приводит опыты, показывающие изменение величины катодной поляризации при переходе от фенолсульфоновой к крезолсульфоновой кислоте, и ряд других аргументов.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kohlschütter u. F. Uebersax. Z. El. Ch., 30, 72 (1924).—2. E. Kern a. E. Capillon. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 45, 409 (1924).—3. F. Foerster und F. Fischer. Z. El. Ch., 32, 525 (1926); Foerster u. Klemm, *ibid.*, 35, 400 (1929); F. Foerster u. Deckert, *ibid.*, 36, 901 (1930).—4. Н. Изгарышев и Н. Титов. Вестник прикладн. химии, II, № 4, 209 (1917—1918); Н. Изгарышев и сотрудники. Вестн. Ломоносов. Ф. Х. О., т. II, вып. 1 (1921).—5. Ф. Маршак. Вестн. металлопром., № 10, 84—89 (1936); В. Хейфец. Сб. „Борьба с коррозией — борьба за металл“, 159 стр., ОНТИ, 1935.—6. О. Есин и Т. Беклемешева. Ж. О. Х., 6, 1602 (1936); Ж. Ф. Х., 10, 145 (1937).—7. О. Есин, М. Лошкарёв и К. Софийский. Ж. Ф. Х., 10, 132 (1937); М. Лошкарёв и О. Есин. Ж. О. Х., 8, 510 (1938).—8. В. Лайнер, С. Орлова, Файнберг и Розенберг. Быстрый контроль гальванических ванн; работа, выполн. в Гинцветмете, М., 1935.—9. T. Erdey-Grúz u. M. Volmer. Z. phys. Chem., 157, 165 (1931).—10. Ср. однако, В. Лайнер и Г. Кудрявцев. Основы гальваностегии, ч. 1, стр. 347—349 (1936).

Поступило в Редакцию
27 января 1939 г.
