

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

В. В. Михайлов (Москва)

## ВВЕДЕНИЕ

В практике современной гальваностегии и электрометаллургии широко применяются различные вещества, вводимые в состав ванн, для получения осадков металлов с требуемыми свойствами. Эти вещества, так называемые «добавки», бывают обычно органического происхождения (наиболее часто применяют в качестве добавок клей, желатин, декстрин, различные органические сульфокислоты) и во многих случаях обладают свойствами коллоидов. Однако большое влияние на процессы электроосаждения оказывают также и многие неорганические вещества и, в частности, различные посторонние электролиты. Поэтому в более широком смысле добавками можно назвать как органические, так и неорганические вещества, не принимающие непосредственного участия в электродном процессе, но обуславливающие определенные свойства электроосажденного металла и изменяющие условия электроосаждения.

Изучению действия добавок на катодное выделение металлов посвящено чрезвычайно большое число исследовательских работ, причем в некоторых из них обследовалось влияние десятков и даже сотен различных веществ. При всем этом механизм действия добавок на поляризацию при выделении металлов в значительной степени остается еще невыясненным. Большинство зарубежных работ, посвященных этому вопросу, имеет узко практический характер и не позволяет сделать сколько-нибудь широких обобщений. Работами советских ученых и в первую очередь исследованиями Н. А. Изгарышева, А. Т. Ваграмяна, М. А. Лошкарева, Н. Т. Кудрявцева и ряда других создан фундамент для построения теории действия добавок. Однако окончательное решение этого вопроса требует обобщения имеющегося богатого экспериментального материала.

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ПОСТОРОННИХ КАТИОНОВ

В практике гальваностегии известны многочисленные случаи введения в состав электролита посторонних солей, обычно для увеличения электропроводности. Так, например, в никелевые и кислые цинковые ванны для увеличения электропроводности добавляют сульфаты калия, натрия, магния и аммония. Включение в состав медных кислых ванн серной кислоты можно также рассматривать как введение посторонних водородных катионов. Однако достаточно систематических исследований влияния посторонних катионов на электродный процесс — на потенциал выделения разряжающегося катиона и на структуру образующегося осадка — долгое время не проводилось.

Н. А. Изгарышеву принадлежит первое планомерное исследование влияния добавок нейтральных солей на катодную поляризацию металла<sup>1</sup>. Опыты велись с 0,1 N раствором  $\text{NiCl}_2$ , концентрация добавляемой соли составляла 1 N. Кроме того, электролит содержал 1%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . В качестве добавок применялись хлориды различных металлов; температура равнялась 25°.

Полученные результаты представлены в виде поляризационных кривых (см. рис. 1—3). Кроме того, в табл. 1 приводятся значения потен-

Рис. 1. Действие посторонних катионов на поляризацию при выделении никеля. По оси ординат — сила тока в миллиамперах, по оси абсцисс — потенциал катода в вольтах. Концентрация  $\text{NiCl}_2$  — 0,1 N; концентрация добавленной соли — 1 N

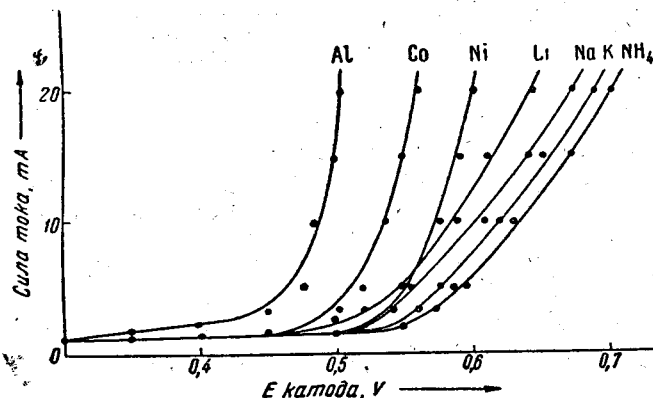
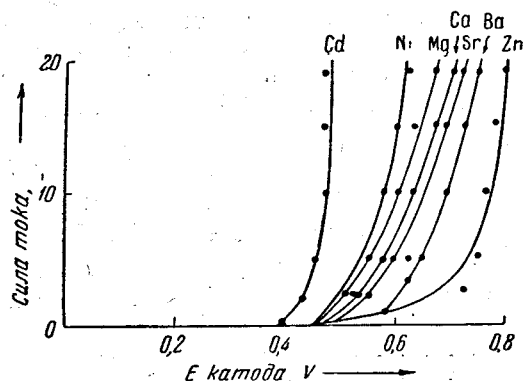


Рис. 2. Действие посторонних катионов на поляризацию при выделении никеля. По оси ординат и абсцисс то же, что и на рис. 1. Концентрация  $\text{NiCl}_2$  — 0,1 N; концентрация добавленной соли — 1 N

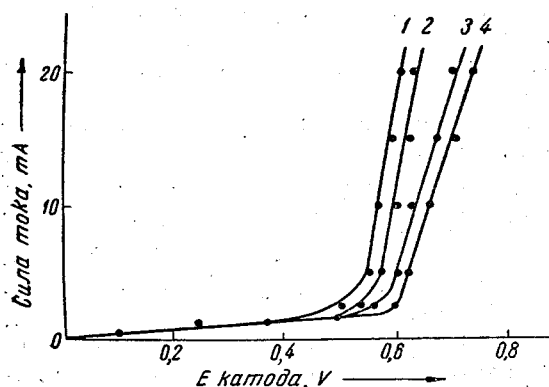


Рис. 3. Влияние концентрации посторонних катионов на поляризацию при выделении никеля. По оси ординат и абсцисс то же, что и на рис. 1.

1 — 0,1 N  $\text{NiCl}_2$  без добавки; 2 — с добавкой  $\text{SrCl}_2$ , 0,05 N; 3 — с добавкой  $\text{SrCl}_2$ , 0,1 N; 4 — с добавкой  $\text{SrCl}_2$ , 1,0 N

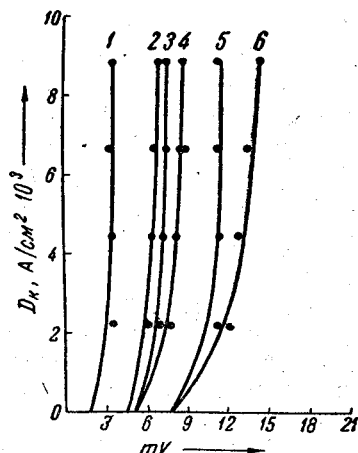


Рис. 4. Влияние посторонних катионов на поляризацию при выделении кадмия. По оси ординат — плотность тока  $\text{A/cm}^2 \cdot 10^3$ , по оси абсцисс — потенциал катода в милливольтах.

1 — добавка  $\text{MgCl}_2$ ; 2 — добавка  $\text{SrCl}_2$ ; 3 — добавка  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 — добавка  $\text{KCl}$ ; 5 — добавка  $\text{NaCl}$ ; 6 —  $\text{CdCl}_2$  без добавки

циала катода для точек перегиба на поляризационных кривых. Как видно из этой таблицы, часть добавок уменьшает поляризацию при выделении никеля, другая часть добавок повышает поляризацию, причем масштаб влияния вводимой соли составляет десятые доли вольты.

ТАБЛИЦА 1

| Катион добавки               | Радиус иона<br>в Å | Потенциал<br>катода для<br>точки пере-<br>гиба в mV | Катион добавки                         | Радиус иона<br>в Å | Потенциал<br>катода для<br>точки пере-<br>гиба в mV |
|------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|
| Cd <sup>++</sup> . . . . .   | 1,03               | 443                                                 | K <sup>+</sup> . . . . .               | 1,33               | 540                                                 |
| Al <sup>+++</sup> . . . . .  | —                  | 445                                                 | Ca <sup>++</sup> . . . . .             | 1,06               | 544                                                 |
| Li <sup>+</sup> . . . . .    | 0,75               | 501                                                 | Sr <sup>++</sup> . . . . .             | 1,27               | 547                                                 |
| Co <sup>++</sup> . . . . .   | 0,82               | 503                                                 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . . . . . | —                  | 551                                                 |
| Mg <sup>++</sup> . . . . .   | 0,78               | 520                                                 | Ba <sup>++</sup> . . . . .             | 1,43               | 601                                                 |
| Ni <sup>++</sup> без добавки | 0,78               | 526                                                 | Zn <sup>++</sup> . . . . .             | 0,83               | 740                                                 |
| Na <sup>+</sup> . . . . .    | 0,98               | 530                                                 |                                        |                    |                                                     |

Н. А. Изгарышев объясняет изменение поляризации тем, что различные катионы добавки по-разному гидратируются, и чем больше степень их гидратации, тем меньше степень гидратации иона Ni<sup>++</sup>. С уменьшением степени гидратации Ni<sup>++</sup> ускоряется разряд и понижается поляризация. Действительно, в ряду Li — Na — K и Mg — Ca — Sr — Ba уменьшается степень гидратации и возрастает катодная поляризация и радиус иона. В целом такое объяснение не охватывает всех наблюдаемых данных; в частности, дополнительные результаты, полученные Изгарышевым, показывают, что увеличение концентраций добавки SrCl<sub>2</sub> в интервале от 0,05 до 1 N ведет к возрастанию поляризации, в противоречии с предлагаемой схемой.

В работе Н. Изгарышева и А. Майоровой изучалось влияние посторонних катионов на катодную поляризацию при выделении кадмия<sup>2</sup>. Опыты велись в атмосфере водорода при 25°, основной электролит содержал CdCl<sub>2</sub> с добавкой 3% борной кислоты. В качестве посторонних солей были взяты хлориды различных металлов. Как оказалось, все изучавшиеся соли снижают поляризацию кадмиевого катода, причем больше всего снижает поляризацию MgCl<sub>2</sub>, затем SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KCl и меньше других солей NaCl — см. рис. 4. Увеличение концентрации постороннего катиона усиливает поляризацию, как это было отмечено при введении добавок NaCl.

А. Крестовников<sup>3</sup> исследовал влияние добавок нейтральных солей — сульфатов аммония, натрия, калия, магния и алюминия на процессе выделения цинка из раствора ZnSO<sub>4</sub> и установил, что поляризация зависит от природы катиона и добавки и возрастает в ряду: Mg < K < NH<sub>4</sub> < Na < Al.

По данным Э. Саркисова<sup>4</sup> при выделении железа из 1 N раствора FeCl<sub>2</sub> при 16° введение 10% CaCl<sub>2</sub> резко увеличивает поляризацию и способствует получению очень мелкозернистого осадка. Одним из возможных объяснений такого действия является образование комплексных ионов.

В работе Алена и Бурлаге<sup>5</sup> приводятся данные о влиянии добавок нитрата калия и азотной кислоты на число кристалликов серебра, выделяющихся на 1 см<sup>2</sup> катода из 0,1 N раствора AgNO<sub>3</sub> (см. табл. 2).

С. Макарьева<sup>6</sup> исследовала действие добавок сульфатов калия, натрия и лития при выделении меди из электролита, содержащего 250 г/л CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и 50 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наиболее сильная поляризация имеет место при добавлении K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, наименьшая — при введении Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Параллельно изменяется и величина зерна осадка, причем более мелкие кристаллы образуются при добавках сульфата калия.

В ряде работ Н. Т. Кудрявцева отмечается специфическое действие солей свинца, олова и ртути, способствующих получению блестящего осадка цинка. В этом случае действие посторонних катионов объясняется тем, что мельчайшие взвешенные частицы цинка, обуславливающие появление губчатого осадка, вытесняют из раствора более благородные свинец, олово и ртуть, а сами переходят в раствор <sup>7</sup>.

ТАБЛИЦА 2

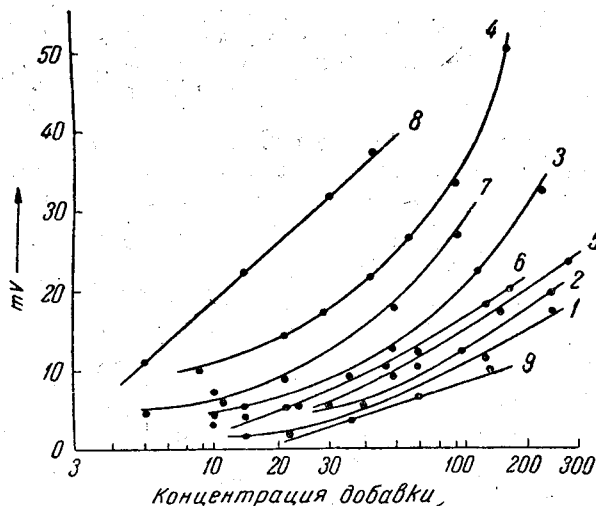
| Состав раствора*                                         | Число кристалликов серебра на 1 см <sup>2</sup> катода |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 0,1 AgNO <sub>3</sub> . . . . .                          | 340                                                    |
| 0,1 AgNO <sub>3</sub> +0,02 N KNO <sub>3</sub> . . . . . | 1400                                                   |
| 0,1 AgNO <sub>3</sub> +0,1 N KNO <sub>3</sub> . . . . .  | 3000                                                   |
| 0,1 AgNO <sub>3</sub> +0,01 N HNO <sub>3</sub> . . . . . | 1700                                                   |
| 0,1 AgNO <sub>3</sub> +0,1 N HNO <sub>3</sub> . . . . .  | Очень велико                                           |

\* Осаждение велось в течение 10 мин. при силе тока в 1 мА.

Влияние посторонних катионов более сложного состава на процесс электрокристаллизации меди исследовалось Фишером и Гешем <sup>8</sup>. В этой работе в качестве добавок в медную ванну, содержащую 125 г/л CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и около 50 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вводились (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, монометиламмонийсульфат, диметиламмонийсульфат, триметиламмонийсульфат и тетраметиламмонийсульфат, а также моно-, ди-, три- и тетраэтиламмонийсульфаты. В отличие от обычно применяемого метода снятия поляризационных

Рис. 5. Действие добавок на поляризацию при выделении меди. По оси ординат — поляризация катода в милливольтах, по оси абсцисс — концентрация добавки в мг-экв/л (в логарифмическом масштабе). Состав раствора: CuSO<sub>4</sub> 0,5 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 N; плотность тока 1,25 А/см<sup>2</sup>; температура 20°

Добавки: 1 — монометиламмонийсульфат; 2 — диметиламмонийсульфат; 3 — триметиламмонийсульфат; 4 — тетраметиламмонийсульфат; 5 — моноэтиламмонийсульфат; 6 — диэтиламмонийсульфат; 7 — триэтиламмонийсульфат; 8 — тетраэтиламмонийсульфат; 9 — сульфат аммония



кривых в данном исследовании измеряли изменение потенциала катода во времени при постоянной плотности тока, обычно равной 1,25 А/дм<sup>2</sup>. Полученные данные изображены на рис. 5 и 6.

Как видно из графиков, во всех случаях поляризация возрастает с увеличением концентрации добавки, причем метилзамещенные действуют слабее этилзамещенных, а монозамещенные действуют слабее дизамещенных и т. д. Интересно отметить различие в действии изомерных катионов. В то время как NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> увеличивают поляризацию в почти одинаковой степени, из двух других изомеров — NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и N(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> — второй вызывает гораздо более сильную поляризацию.

Действие добавок алкиламмониевых солей на поляризацию при выделении меди авторы объясняют адсорбцией катионов этих солей на активных участках катода, что вынуждает ионы меди разряжаться на менее активных участках катода, где потенциал выделения выше. При этом наблюдается возрастание адсорбируемости этих катионов с ростом числа алкильных групп.— нечто вроде аналогии известному правилу Траубе. В случае применения изомерных соединений  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_4$  влияние адсорбции определяется еще и стерическим фактором, поскольку ион тетраметиламмония закрывает при адсорбции большую поверхность, чем ион диэтиламмония.

Исследование микрошлифов полученных осадков меди показало, что заметное уменьшение зерна осадка наблюдается тогда, когда возрастание потенциала меди под действием введенной добавки составляло не менее 30 mV.

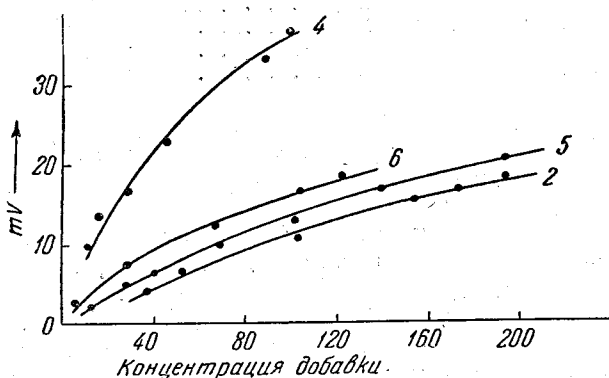


Рис. 6. Действие добавок на поляризацию при выделении меди. По оси ординат—поляризация катода в милливольтх, по оси абсцисс — концентрация добавки в мг-экв/л. Обозначения те же, что и на рис. 5

По данным Фишера<sup>9</sup>, добавки сернокислых солей пиридина и его производных уже в очень небольших количествах усиливают поляризацию при выделении меди, как это видно из табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Катодная поляризация при введении пиридиновых оснований

| Наименование добавки | Концентрация добавки в моль/л | Поляризация при выделении меди в mV |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Сульфат пиридина     | 0,04                          | 15                                  |
| Сульфат хинолина     | 0,03                          | 55                                  |
| Сульфат акридина     | 0,005                         | 100                                 |

И здесь, вследствие большей адсорбируемости, с ростом молекулярного веса добавки усиливается ее действие на потенциал выделения меди.

Ллойд с сотрудниками<sup>10</sup> исследовали влияние большого числа различных нитратов на поляризацию при выделении меди из 2 N раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Концентрация добавляемого нитрата составляла от 0,01 до 10 г/л. Определенных выводов о механизме действия посторонних катионов Ллойд не дает, возможно, в связи с тем, что были взяты добавки без

какой-либо определенной системы, принадлежащие к самым различным группам периодической таблицы Менделеева. Следует отметить, что Ллойд наряду с солями применял в качестве добавки и некоторые кислоты.

Наличие адсорбции добавок при электроосаждении косвенно подтверждают результаты работы Манна <sup>11</sup>, посвященной исследованию растворения железа в 1 N серной кислоте в присутствии алкилзамещенных аммониевых оснований, вводимых в качестве ингибиторов. Если считать, что действие ингибиторов обусловлено их адсорбцией на поверхности растворяющегося металла, то они должны препятствовать как растворению, так и осаждению металла на участках, покрытых адсорбционной пленкой. По данным Манна растворение железа замедляется в тем большей степени, чем выше молекулярный вес ингибитора. Таким образом, действительно существует параллелизм между действием ингибитора при растворении и действием его при осаждении металла.

### ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ПОСТОРОННИХ АНИОНОВ

Известно, что поляризация при выделении металла электролитическим путем зависит от того, какую соль данного металла используют в качестве источника ионов, разряжающихся на катоде. Здесь не будет рассматриваться поляризация, наблюдающаяся при применении комплексных солей, которая, возможно, определяется низкой степенью диссоциации таких солей.

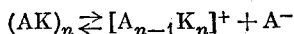
О влиянии анионов на поляризацию имеются лишь отрывочные сведения, часть которых относится к соотношению между природой аниона и величиной зерен осадка, откуда косвенным путем можно заключить об изменении поляризации.

А. Крестовников в цитированной выше работе <sup>3</sup> исследовал процесс выделения цинка из растворов  $ZnSO_4$  с добавками различных солей калия:  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KCN$  и  $KJ$ .

Результаты этого исследования показали, что поляризация зависит от природы аниона добавки и возрастает в ряду:

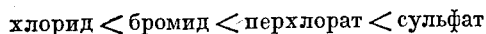


В ряде работ О. Кудра <sup>12-14</sup>, посвященных изучению процесса образования рыхлых осадков различных металлов (Cd, Mn, Zn, Pb, Ni) на катоде, отмечается существенное влияние природы аниона на потенциал разложения. Хотя с интересующей нас точки зрения желательнее проследить влияние аниона на потенциал катода, тем не менее, результаты работы Кудра должны быть приняты во внимание. Следует отметить, что Кудра делает попытку объяснить влияние анионов на катодный процесс образованием в растворах комплексных катионов:



Изменение состава комплексного катиона при переходе от одного металла к другому и обуславливает различия катодного потенциала.

По данным Ферстера и Георги <sup>15</sup>, изучавших поляризацию при выделении никеля из растворов его простых солей при 16°, поляризация возрастает в ряду



Во всех случаях исследовались 1 N растворы, содержащие 2%  $H_3BO_3$ . Поляризационные кривые, полученные Ферстером и Георги, представлены на рис. 7. В работе не указывается, влиял ли переход от одного аниона к другому на структуру осадка, и не дается какого-либо объяснения изменению поляризации.

Более обстоятельное исследование Фрелиха и его сотрудников <sup>16</sup> посвящено изучению электролитического осаждения свинца из растворов

различных солей — ацетата, нитрата, перхлората, фторбората и фтор-силиката. Все применявшиеся растворы были 1 N. Осадки свинца исследовались рентгенографическим методом, причем определялась степень ориентации кристаллов осадка и их величина. Полученные поляризационные кривые представлены на рис. 8. Как видно из графика, поляризация возрастает в ряду

фторборат < перхлорат < нитрат.

Введение дополнительного количества данного аниона путем добавления соответствующей кислоты значительно усиливает поляризацию и уменьшает величину зерна.

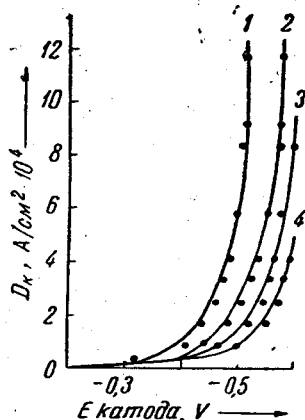


Рис. 7. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении никеля

1 —  $\text{NiCl}_2$ ; 2 —  $\text{NiBr}_2$ ; 3 —  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ ; 4 —  $\text{NiSO}_4$ . Концентрация всех растворов — 1 N

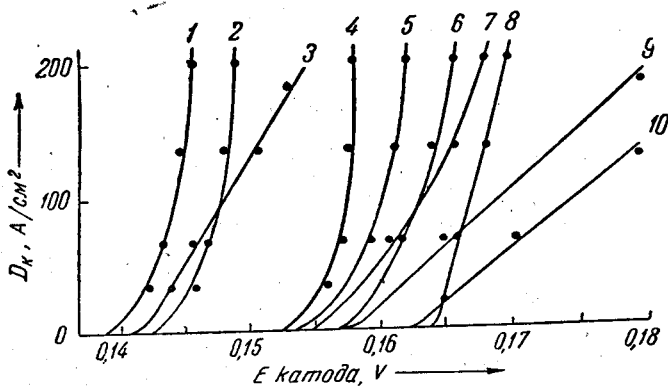


Рис. 8. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении свинца. По оси ординат — плотность тока в  $\text{A/cm}^2$ , по оси абсцисс — потенциал катода в вольтах. Концентрации: соли 1 N; кислоты — 0,5 N; желатина — 0,5 г/л

1 —  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ ; 2 —  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ; 3 —  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$  + желатин; 4 —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 5 —  $\text{PbSiF}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ ; 6 —  $\text{PbSiF}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6$  + желатин; 7 —  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + \text{HBF}_4$ ; 8 —  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + \text{HClO}_4$ ; 9 —  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + \text{HBF}_4$  + желатин; 10 —  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + \text{HClO}_4$  + желатин

В работе Ферстера и Клемма<sup>17</sup> изучалась структура осадков кадмия, полученных из растворов хлорида, сульфата и перхлората кадмия приблизительно 0,9 N концентрации. Способность к образованию плотных мелкокристаллических осадков возрастает в ряду

сульфат < хлорид < перхлорат

В другой работе Ф. Ферстера<sup>18</sup> отмечается, что более мелкокристаллические осадки олова получают из растворов сульфата олова; наоборот, из растворов хлорида олова часто образуются игольчатые кристаллы более крупных размеров.

Весьма обстоятельная работа по изучению влияния анионов на процесс электроосаждения металлов принадлежит Мюллеру и Бархманну<sup>19</sup>; ими были сняты кривые катодной поляризации для цинка и кадмия в растворах хлоридов, бромидов, сульфатов и перхлоратов этих металлов. Как для цинка, так и для кадмия поляризация возрастает в ряду

[бромид и хлорид] < сульфат < перхлорат

Кривые катодной поляризации, а также кривые анодной поляризации в этих же растворах изображены на рис. 9 и 10. Как видно из графиков,

влияние анионов на величину анодной поляризации такое же, как и влияние анионов на катодную поляризацию. Характер осадка изменяется с изменением аниона. Более крупнозернистые осадки цинка и кадмия получались из растворов их галоидных солей и, наоборот, мелкозернистые осадки — из растворов сульфатов и перхлоратов.

При исследовании процесса выделения меди из растворов сернокислых и хлорнокислых солей меди Ферстер и Геблер<sup>20</sup> установили, что в растворах, содержащих сульфат меди и серную кислоту, поляризация больше, чем в растворах, содержащих  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{HClO}_4$ . Величина поляризации определяется, по мнению авторов, замедленностью процесса кристаллизации, на который анион  $\text{SO}_4^-$  влияет в большей степени, чем анион  $\text{ClO}_4^-$ .

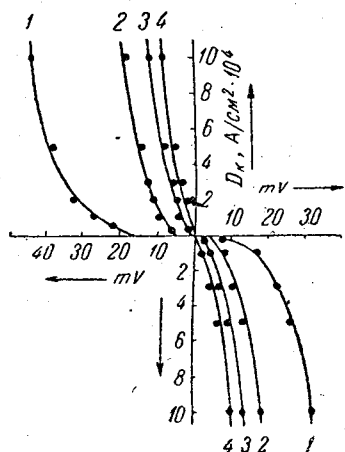


Рис. 9. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении кадмия. По оси ординат — плотность тока в  $\text{A}/\text{cm}^2 \cdot 10^4$ , по оси абсцисс — поляризация катода (слева) и анода (справа) в милливольт-тах. Концентрация всех растворов 1 N.

1 —  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ; 2 —  $\text{CdSO}_4$ ; 3 —  $\text{CdBr}_2$ ; 4 —  $\text{CdCl}_2$

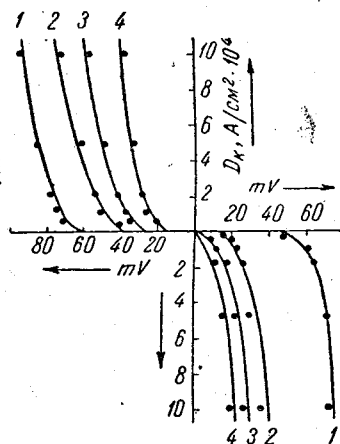


Рис. 10. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении цинка. По оси ординат — плотность тока в  $\text{A}/\text{cm}^2 \cdot 10^4$ , по оси абсцисс — поляризация катода (слева) и анода (справа) в милливольт-тах. Концентрация всех растворов 1 N.

1 —  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ; 2 —  $\text{ZnSO}_4$ ; 3 —  $\text{ZnCl}_2$ ; 4 —  $\text{ZnBr}_2$

В уже цитированной работе Н. А. Изгарышева<sup>2</sup> имеются данные о влиянии анионов на величину поляризации. При осаждении цинка из 1 N растворов его солей при 25° наибольшая поляризация наблюдается для раствора сульфата цинка. Далее идут, в порядке убывающей поляризации, растворы ацетата цинка и галоидных солей цинка, причем поляризация в растворе хлорида цинка несколько больше, чем в растворе иодида цинка (см. рис. 11 и 12). Для кадмия поляризация убывает в ряду

нитрат > ацетат > сульфат > иодид > бромид

причем разница в поляризации для растворов различных галоидных солей кадмия незначительна. Влияние анионов на потенциал выделения кадмия и цинка Н. А. Изгарышев связывает с различной степенью гидратации анионов, что, в конечном счете, сводится к объяснению влияния анионов различием их размеров.

О влиянии концентрации постороннего аниона на поляризацию при выделении металлов имеются противоречивые данные. В этом случае трудно выделить ту часть поляризации, которая обусловлена влиянием именно аниона, так как анион вводится либо в составе соответствующей

кислоты, либо в составе соответствующей соли. Таким образом, наряду с изучаемым анионом вводится и катион, который отличается от катиона осаждаемого металла и сам оказывает действие на потенциал выделения металла. С учетом этого обстоятельства, в дополнение к уже обсуждавшимся данным об увеличении поляризации при выделении свинца с ростом концентрации аниона (см. работу Фрелиха<sup>16</sup>), можно привести еще результаты, полученные Мюллером и Бархманом при введении  $\text{NaClO}_4$  в возрастающих количествах в раствор  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  и заключающиеся в заметном снижении как катодной, так и анодной поляризации.

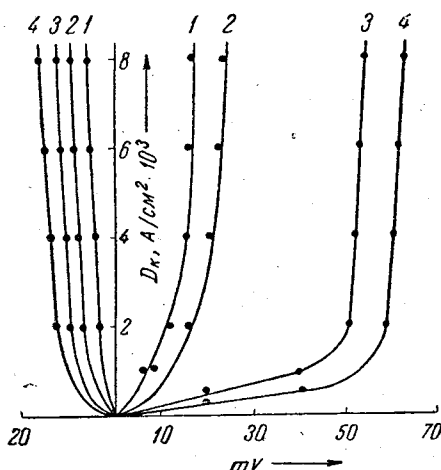


Рис. 11. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении цинка. По оси ординат — плотность тока в  $\text{A}/\text{cm}^2 \cdot 10^3$ , по оси абсцисс — поляризация катода (справа) и анода (слева) в милливольтках. Концентрация всех растворов 1 N  
1 —  $\text{ZnJ}_2$ ; 2 —  $\text{ZnCl}_2$ ; 3 —  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 4 —  $\text{ZnSO}_4$

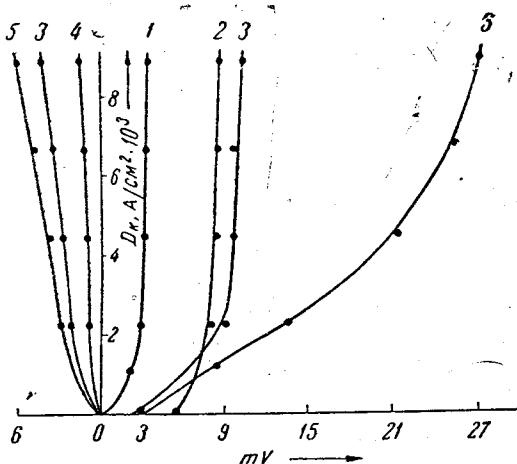


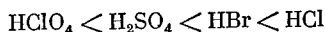
Рис. 12. Влияние различных анионов на поляризацию при выделении кадмия. По оси ординат — плотность тока в  $\text{A}/\text{cm}^2 \cdot 10^3$ , по оси абсцисс — поляризация катода (справа) и анода (слева) в милливольтках. Концентрация всех растворов 1 N;

1 —  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ; 2 —  $\text{CdSO}_4$ ; 3 —  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 4 —  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ; 5 —  $\text{CdBr}_2$ ; 6 —  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

По данным Ферстера и Геблера<sup>20</sup>, с ростом концентрации  $\text{HClO}_4$ , добавляемой в растворы перхлоратов свинца и меди, поляризация этих металлов возрастает.

Как данные о влиянии посторонних катионов на катодную поляризацию подтверждаются параллельными данными о влиянии этих же катионов на процесс растворения металлов в кислотах, так и результаты вышеперечисленных исследований согласуются со сведениями о действии посторонних анионов на растворение металлов.

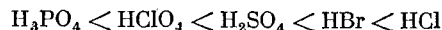
Эрих Мюллер исследовал растворение образцов металлического хрома в соляной, бромистоводородной, серной и хлорной кислотах<sup>21</sup>. Скорость растворения хрома определялась при 20° по количеству выделившегося водорода. Было найдено, что скорость растворения возрастает в ряду



Необходимо при этом сравнивать скорости растворения при одинаковой концентрации применявшихся кислот.

Таким образом, растворение хрома идет тем быстрее, чем меньше размеры аниона. Зависимость между скоростью растворения и размерами аниона Э. Мюллер объясняет тем, что для растворения металла между отделивающимся положительным ионом и основной массой металла, заряженной отрицательно, должны внедряться молекулы кислоты и растворителя, что происходит тем труднее, чем больше размер аниона. Во всяком случае, влияние размеров аниона на скорость растворения хрома указывает на значение электростатических сил в этом процессе. Аналогичное влияние размера аниона Э. Мюллер нашел и для потенциалов растворения и анодного пассивирования хрома в различных кислотах.

При исследовании растворения цинка в растворах  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  различных концентраций было найдено, что скорость растворения зависит от концентрации кислот и по-разному для различных кислот<sup>22</sup>. Однако при концентрациях кислот, не превышающих 3 *N*, скорость растворения цинка увеличивается в ряду



В этом случае скорость растворения связана с величиной аниона, причем она тем меньше, чем больше анион и чем труднее он деформируется.

При изучении анодной поляризации никеля в растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  Георги получил аналогичные результаты<sup>23</sup>. Поляризация при анодном растворении никеля в 1 *N* растворах этих кислот растет с переходом от  $\text{HCl}$  к  $\text{HBr}$  и далее к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . Такая же последовательность действия анионов наблюдается при анодной поляризации никеля в 1 *N* растворах натриевых солей этих же кислот. Объяснение действия анионов дается на основе теории Э. Мюллера, упомянутой выше.

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В современной гальваностегии широко используются добавки различных неэлектролитов для получения осадков металлов с требуемыми свойствами.

За последние 10—15 лет было опубликовано несколько обзорных статей, посвященных действию добавок, в которых, в основном, рассматривается действие неэлектролитов<sup>24–27</sup>. Эти вопросы хорошо изложены также в книгах Биллнера<sup>28</sup> и Лайнера и Кудрявцева<sup>29</sup>. В настоящей статье будут рассмотрены некоторые наиболее интересные работы, намечающие возможность хотя бы ориентировочной классификации добавок.

Н. Кудрявцев и А. Никифорова<sup>30</sup>, исследовавшие действие добавок приблизительно сорока различных органических соединений на характер осадков цинка, пришли к выводу, что трудно установить какую-либо определенную зависимость между химическим составом и строением вещества добавки и ее действием.

Блестящие осадки цинка, а также никеля получаются при введении некоторых адсорбирующихся на катоде органических веществ. По Кудрявцеву, получение блестящих осадков цинка из электролитов, содержащих дисульфонафталиновую кислоту, обусловлено адсорбцией молекул этой кислоты на определенных гранях растущих кристаллов и соответствующим изменением оси текстуры<sup>31</sup>.

Дж. Брей и Ф. Моррел<sup>32</sup> исследовали действие 29 азотсодержащих органических добавок на характер осадков цинка, получаемых из сернокислой ванны, и нашли, что оптимальным действием обладают амины жирного ряда, имеющие сравнительно короткую цепь. Так, например, метиламин, этиламин и бутиламин дают осадки лучшего качества по внешнему виду, чем амиламин. При этом концентрация амина, необходимая для образования мелкозернистого блестящего осадка, составляет всего  $6 \cdot 10^{-4}$  г/л.

Подробную работу по изучению влияния добавок при выделении никеля из смешанной сульфатнохлоридной ванны выполнили Рауб и Виттум<sup>33</sup>, исследовавшие действие более чем ста различных органических веществ. Было найдено, что все добавки могут быть разделены на две группы. К первой из них относятся сильнодействующие добавки — альдегиды, мочевины и тиомочевины,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, сульфокислоты, некоторые азотистые соединения (уротропин, уретан, формамид, метиленовая синь). Ко второй группе относятся слабодействующие добавки — спирты, углеводы, кислоты, низшие фенолы.

Ф. Мазерс и Р. Форней<sup>34</sup> исследовали действие почти двухсот добавок на характер осадков свинца из раствора сульфаминовокислого свинца и пришли к заключению, что наиболее мелкозернистая структура получается при введении добавок циклических соединений, содержащих гидроксильную группу — нафтола, пирогаллола, резорцина и смесей крезолов.

Выделение меди из ванн, содержащих различные добавки, изучали

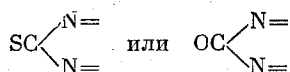
Кларк и Джонс <sup>35</sup>; их работа выгодно отличается от других аналогичных исследований попыткой количественно оценить действие добавки по изменению величины скорости зарождения центров кристаллизации и по величине производной  $dE/dI$  при определенной плотности тока. Однако малое число изученных добавок (исследовалось действие всего лишь семи веществ) снижает ценность этой работы. Аналогичное значение имеет работа А. Глазунова <sup>36</sup>, в которой степень действия добавки определялась по изменению величины линейной скорости кристаллизации при выделении серебра из растворов нитрата серебра, содержащих желатин или агар-агар.

В работе Л. Соловьевой <sup>37</sup> исследовалось действие органических веществ — кислот, оксикислот, сульфатов пиридина и наркотина, желатина, сапонины и др. — на выделение меди из раствора  $\text{CuSO}_4$ . При этом было установлено, что сульфопроизводные жирного и ароматического ряда способствуют получению наиболее гладких и твердых осадков меди.

Г. Фузеля и К. Мурата <sup>38</sup> выполнили работу, посвященную изучению действия органических добавок на осадки меди и серебра из сульфатного и нитратного электролитов соответственно. При этом исследовалось действие окси- и аминокислот, фенолов, спиртов и сахаров. Значительное увеличение блеска осадка и уменьшение размеров его зерна давали лимонная и винная кислоты, гликоколь и аланин, т. е. окси- и аминокислоты. В то же время фенолы и сахара не влияли на структуру осадка.

Наиболее подробная работа по исследованию действия добавок на характер осадка серебра из раствора нитрата серебра принадлежит Р. Тафту и Л. Хорсли <sup>39</sup>, которые изучили влияние 170 добавок, относящихся к различным классам веществ, и установили, что наиболее сильное действие оказывают изовалериановая, молочная и янтарная кислоты и метиленовая синь.

Значительный интерес представляет работа Б. Эгберга и Н. Промизеля <sup>40</sup>, посвященная действию добавок при выделении серебра из цианистого электролита. В основном исследовались добавки органических веществ, содержащих азот и серу. Авторы пришли к заключению, что наиболее эффективно способствуют уменьшению зерна и повышению блеска осадка те добавки, которые имеют в своем составе группы:



При попытке установить какую-либо классификацию добавок по их принадлежности к тому или иному классу соединений или по их физико-химическим свойствам удастся обнаружить лишь ряд противоречивых, по крайней мере на первый взгляд, закономерностей. Так, например, при осаждении никеля кислоты не оказывают благоприятного действия, в то время как при электрокристаллизации серебра они являются наилучшими добавками. Не удастся расположить добавки на группы и по их электрическим свойствам — по величине диэлектрической постоянной и по величине дипольного момента.

Причина этого заключается, повидимому, в том, что в большинстве работ, посвященных изучению действия добавок, отсутствует объективный критерий, который мог бы быть принят для относительной оценки различных добавок. Кроме того, необходимо иметь в виду, что при выделении различных металлов поляризация катода различна, а это, в свою очередь, должно оказывать влияние на величину наведенных дипольных моментов в молекулах добавок. Наконец, различные добавки в процессе электролиза могут претерпевать окисление на аноде или восстановление на катоде, что также нарушает ясность картины действия добавок.

## ТЕОРИЯ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК

Для объяснения действия добавок в процессе электроосаждения металлов в настоящее время предложены две основные теории — адсорбционная теория и теория комплексобразования.

Теория комплексобразования объясняет влияние добавок на повышение катодной поляризации и на изменение структуры осадка тем, что добавка образует с разряжающимися ионами металла комплексный ион — катион или анион, в результате чего резко снижается эффективная концентрация ионов металла около катода и растет поляризация.

Первым подобную точку зрения высказал Н. А. Изгарышев<sup>41</sup> на основании изучения действия добавок желатина и глицерина при осаждении цинка и меди из сульфатных растворов, где максимум поляризации наблюдался при определенной концентрации добавки. Этой максимальной поляризации соответствует, по мысли Изгарышева, максимальное содержание комплексных ионов в растворе. Дальнейшее введение добавки вызывает частичную коагуляцию комплекса и снова уменьшает поляризацию.

В работе Воздвиженского и Файзулина<sup>42</sup> было обнаружено, что введение коллоида — продукта гидролиза альбумина — вызывает увеличение поляризации при выделении никеля на никелевом электроде. С ростом концентрации коллоида поляризация растет, однако только до определенного предела, после чего дальнейшее увеличение концентрации коллоида уменьшает поляризацию. Такое действие коллоидов авторы объясняют комплексобразованием, в соответствии со взглядами Изгарышева.

В работах Фузея и Мурата<sup>38</sup>, а также Фузея и Нагано<sup>43</sup> развивается теория комплексобразования и действие добавок объясняется тем, что комплексные катионы осаждаются на катоде и мешают разряду. Опытные данные этих исследователей свидетельствуют о том, что добавки действительно включаются в осадок металла и обуславливают увеличение веса осадка в случае выделения меди из растворов  $\text{CuSO}_4$  и серебра из растворов  $\text{AgNO}_3$  с добавками различных органических веществ. При этом чем больше привес осадка, тем мельче его зерно. Привес осадка растет с увеличением концентрации добавки и с ростом плотности тока и уменьшается при повышении температуры. Последнее обстоятельство объясняется авторами возрастающей диссоциацией комплексных ионов с повышением температуры.

Следует отметить, что Фузея не отвергает возможности адсорбции добавки или попадания ее на катод в результате катодореза.

Измерение потенциалов медного электрода в применявшихся растворах показало, что активность ионов меди сильно уменьшается при введении добавок, способствующих повышению поляризации и образованию более мелкокристаллического осадка. Необходимо также иметь в виду, что наиболее эффективные добавки из числа исследованных (амино- и оксикислоты) действительно могут образовывать комплексные соединения с металлами, как, например, лимонная кислота.

Увеличение веса осадка за счет включения молекул добавки не обязательно предполагает образование и разряд комплексных ионов. Добавка может попасть на катод и войти в состав осадка чисто механическим путем в виде включений или же в результате адсорбции. Образование комплексных ионов подтверждается лишь измерениями активности, но при этом необходимо помнить, что концентрация добавки при электроосаждении составляла всего  $0,01 \text{ моль/л}$ , а при измерении активности добавка вводилась в количестве  $1 \text{ моль/л}$  и больше<sup>38, 43</sup>.

Теория комплексобразования может быть без затруднений принята во всех случаях, когда действительно образуются комплексные ионы, как это имеет место в цианистых растворах солей серебра, меди, цинка и т. д. Однако при введении небольших количеств добавки трудно объяс-

нить комплексобразованием стабильное повышение потенциала выделения металла, так как добавки не может хватить на связывание в комплексы всех ионов металла во всей массе раствора. Можно, правда, предположить, что комплексные ионы после разряда на катоде высвобождают молекулы добавки, которые сразу же снова комбинируются с ионами металла, подошедшими к катоду.

С чисто формальной стороны, без анализа причин, вызывающих скопление примесей около катода, представления о действии добавок были развиты Хэнтом<sup>44</sup> в так называемой теории «помех». В соответствии с пей все посторонние частицы в прикатодном слое — «остатки» сольватной и ионной оболочек, посторонние простые и сложные катионы и дипольные молекулы — уменьшают концентрацию выделяющегося иона и ведут к росту поляризации и уменьшению величины зерна осадка.

Хэнт полагает, что таким путем можно учесть связь между величиной поляризацией при выделении металлов и такими факторами, как состав электролита и условия электролиза. В первую очередь поляризация при выделении металлов зависит от природы разряжающегося катиона, от свойств анионов, присутствующих в электролите, а также от плотности тока, температуры и от наличия примесей. Природа разряжающегося катиона должна иметь значение в том смысле, что в зависимости от размера и от заряда катиона изменяется размер сольватной и ионной оболочек. Есть сведения о том, что при наличии большой сольватной оболочки получается мелкокристаллический осадок. Природа аниона имеет значение, поскольку от его размеров и от величины и размещения зарядов в нем зависит его способность образовывать комплексные катионы, в составе которых он может подойти близко к катоду и тем самым создать помехи, снизив эффективную концентрацию ионов.

Рост плотности тока создает большую вероятность захвата посторонних примесей и, так же как и введение коллоидных добавок, обуславливает мелкокристаллическую структуру осадка. Рост температуры, по мнению Хэнта, увеличивает концентрацию, усиливает диффузию, и уменьшает поляризацию. Таким образом, при постоянстве внешних факторов — температуры и плотности тока — увеличение поляризации может быть вызвано следующими причинами: 1) слабой диссоциацией соли осаждаемого металла; 2) образованием комплексных ионов; 3) наличием большой гидратной оболочки; 4) наличием добавок и примесей, скапливающихся у катода.

Взгляды Хэнта на причины действия добавок не нашли широкого признания. Пури и Ватя в работе, посвященной действию неорганических гидрозолей — серебра, сульфида мышьяка и прусской синей — на характер осадка никеля, выделяющегося из сульфатных растворов, объясняют влияние этих коллоидов тем, что около катода такой коллоид образует нечто вроде диафрагмы, препятствующей прохождению ионов никеля<sup>45</sup>.

По мнению Тафта, теория помех правильно объясняет явления, наблюдающиеся при применении добавок, восстанавливающихся на катоде. При восстановлении добавка очень близко подходит к катоду и образующиеся продукты восстановления являются теми помехами, которые, повышая поляризацию, ведут к уменьшению зерна осадка<sup>46</sup>.

Следует отметить, что добавки коллоидных веществ действуют на поляризацию, по мнению Тафта, при посредстве чисто адсорбционного механизма. Так, например, Тафт и Мессмор<sup>47</sup>, а также Тафт и Бингам<sup>48</sup> исследовали действие желатина и гуммиарабика при электроосаждении меди и нашли, что параллельно с изменением характера осадка при увеличении концентрации добавки увеличивается и вес осадка, что было целиком отнесено за счет адсорбции. С повышением температуры общий вес осадка возрастает, но привес за счет гуммиарабика уменьшается, как и следует ожидать, если учитывать десорбцию добавки с ростом температуры. Привес осадка с повышением температуры Тафт объясняет одновременно происходящей адсорбцией окислов меди.

Доказательством адсорбционного механизма действия добавок считали привес осадка и некоторые другие исследователи, в частности Мари и Бюффа<sup>49</sup>. Они установили, что при осаждении меди из электролитов, содержащих желатин, выделяются осадки, на 3—40% превышающие вес, какой они должны были бы иметь при соблюдении закона Фарадея. Этот привес на 60—70% состоит из желатина. Привес увеличивается с ростом плотности тока, но незначительно. С увеличением концентрации добавки привес возрастает в соответствии с уравнением адсорбции, выведенным Одобером для случая чисто электростатической адсорбции ионов из раствора<sup>50</sup>. Это уравнение, по существу, эквивалентно уравнению изо-

термы адсорбции Фрейндлиха и характерно только значением показателя изотермы, равным  $1/2$ .

Однако далеко не все считают привес осадка достаточным доказательством адсорбционного механизма. Так, в вышецитированной работе Фузеля и Нагано<sup>43</sup> привес объясняется включением добавок в осадок, в результате осаждения одновременно с простыми катионами и комплексных катионов, содержащих добавку. Такой же точки зрения придерживается Джоши<sup>51</sup>, исследовавший процесс осаждения меди при наличии добавок метилового и этилового спиртов, уксетона и глицерина.

Другим доказательством адсорбционного механизма действия добавок считают наблюдаемый иногда параллелизм между защитными характеристиками добавляемого коллоида и его влиянием на катодную поляризацию. По мнению Жаке, это является несомненным признаком адсорбции добавки<sup>52,53</sup>. Жаке, измеряя действие различных добавок на характер осадка по величине напряжений в осадке, установил, что характер осадка изменяется параллельно с защитным действием добавки, выраженным через ее золотое число. Работа Жаке была посвящена изучению действия добавок альбумина, гуммиарабика, декстрина и трагакантовой смолы на выделение меди из кислой медной ванны. Концентрация добавки изменялась в пределах от 1 до 500 мг/л.

По данным Верника<sup>54</sup>, действие различных коллоидов — трагакантовой смолы, гуммиарабика, крахмала, желатина, декстрина и некоторых других добавок — на величину скорости зарождения центров кристаллизации при осаждении серебра из раствора нитрата серебра пропорционально серебряному числу коллоида. Под серебряным числом подразумевается число миллиграмм коллоида, предупреждавших осаждение или коагуляцию 10 см<sup>3</sup> стандартного серебряного золя при добавлении 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора электролита.

В работе Гиллиса и Свендена<sup>55</sup> изучалось действие добавок желатина и пиридина при электроосаждении меди по изменению отношения полярографического сопротивления  $r_n$  к электролитическому сопротивлению  $r_a$ :

$$f = r_n / r_a.$$

Было установлено, что величина  $f$  изменяется линейно с логарифмом концентрации добавки. Тем самым величина поляризации связывается с концентрацией зависимостью типа уравнения изотермы Фрейндлиха. Величина  $f$ , как было найдено в дальнейшем, характеризует адсорбционную способность металла катода. Таким образом, работа Гиллиса и Свендена в известной мере подтверждает адсорбционную теорию действия добавок.

Существенным шагом вперед в обосновании адсорбционной теории действия добавок явились работы М. Лошкарева с сотрудниками. Введение поверхностно-активных добавок приводит в процессе выделения металлов к повышению поляризации и к уменьшению предельного тока, что связывается с образованием адсорбционной пленки. Разряд при наличии пленки возможен только для тех ионов металла, которые обладают достаточной кинетической энергией, т. е. определенной энергией активации разряда. Наличие активированного разряда через адсорбционную пленку доказано экспериментально при разряде ионов  $\text{Sn}^{++}$  на оловянном и ртутном катоде тем, что перемешивание не изменяет величины предельного тока при введении добавки<sup>56,57</sup>. Увеличение концентрации добавки в определенных границах вызывает уменьшение предельного тока вследствие упрочнения адсорбционной пленки<sup>58</sup>.

Более подробное исследование разряда ионов  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Zn}^{++}$  и  $\text{Hg}^{++}$  на капельном ртутном электроде показало, что ионы с малым зарядом и большим весом —  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$  — требуют незначительной энергии активации разряда, т. е. эти ионы разряжаются

почти без поляризации, так как прохождение их через адсорбционную пленку облегчается малой напряженностью собственного электрического поля <sup>59, 60</sup>.

Для экспериментального доказательства существования адсорбционных слоев на электродах было проведено исследование емкости двойного слоя <sup>61</sup>. Было, в частности, показано, что адсорбция добавок происходит в определенном интервале значений потенциала электрода.

В последних работах М. Лошкарева с сотрудниками было изучено влияние поверхностно-активных веществ на процесс катодного осаждения кадмия <sup>62</sup>, а также на перенапряжение при выделении водорода и хрома и при перезарядке ионов титана и ванадия <sup>63</sup>. Результаты этих работ подтверждают ранее высказанные предположения о роли адсорбционных пленок и устанавливают связь между областью потенциалов, обуславливающих адсорбцию, и величиной потенциала нулевого заряда поверхности.

Интересные результаты были получены Т. А. Крюковой, исследовавшей влияние поверхностно-активных веществ — спиртов жирного ряда — на восстановление персульфата на капельном ртутном электроде <sup>64</sup>. В этом случае, помимо специфического действия добавок спиртов на тангенциальные движения поверхности ртути, наблюдается также образование адсорбционной пленки, тормозящей восстановление. Установлено также, что введение посторонних электролитов изменяет проницаемость пленки.

Повышение температуры ведет к десорбции добавки и вызывает снижение поляризации. По данным, полученным Н. Ваграмян <sup>65</sup>, с ростом температуры увеличивается число центров кристаллизации, образующихся при постоянном напряжении в случае электроосаждения серебра на платиновом катоде. Это обстоятельство связывается с увеличением числа активных участков поверхности катода в результате десорбции случайных примесей.

При специальном введении добавки в раствор электролита также были получены результаты, указывающие на адсорбцию. Так, при введении декстрина, хлороформа и бензойной кислоты в раствор  $\text{AgNO}_3$  при поддержании постоянной силы тока число образующихся центров кристаллизации резко уменьшается вследствие пассивирования поверхности катода адсорбирующимися добавками.

А. Ваграмян специально изучал вопрос о действии примесей при электроосаждении серебра и измерял с этой целью величину поляризации на серебряном катоде после перерывов тока различной длительности. В абсолютно чистом электролите длительность перерыва тока вообще не изменяет поляризации; в не вполне чистом электролите поляризация возрастает линейно и в электролите, содержащем специальные добавки, например декстрин, поляризация растет с увеличением длительности перерыва тока сперва очень быстро, а затем все медленнее и достигает как бы некоторого насыщения. Эти опыты, по мнению А. Ваграмяна, прямо указывают на адсорбцию добавки, в основном во время перерывов тока <sup>66, 67</sup>.

При изучении действия декстрина на процесс выделения кадмия и цинка П. Михалев пришел к выводу, что влияние декстрина на поляризацию обусловлено его адсорбцией на электроде <sup>68</sup>. В пользу такого заключения свидетельствует увеличение поляризации после перерывов тока, уменьшение поляризации при повышении температуры и отсутствие влияния добавок декстрина на потенциалы кадмия и цинка в тех случаях, когда нет поляризующего напряжения.

Интересная точка зрения на причину поляризации в растворах комплексных солей выражена в одной из недавних работ Ваграмяна <sup>69</sup>. При сильном пассивировании катода, характерном, например, для электролиза простых солей серебра, на менее пассивированных участках катода образуется небольшое число центров кристаллизации. При электролизе цинистых растворов солей различных металлов пассивирование практически

отсутствует и образование кристаллов идет по всей поверхности катода. Этим и объясняется образование мелкокристаллического осадка во втором случае и крупнокристаллического — в первом. Поскольку пассивирование объясняется адсорбцией примесей, — отсутствие пассивирования связывается с особо сильной адсорбцией комплексных ионов металла, вытесняющих адсорбированные примеси.

Эта точка зрения подтверждается результатами другой недавно опубликованной работы А. Ваграмяна и Н. Балашовой<sup>70</sup>, в которой, кроме того, высказывается мнение, что из цианистых растворов серебро адсорбируется в виде ионов  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

Францевич и Овечкин, исследовавшие влияние различных органических веществ — желатина, агар-агара, *о*-крезола, *p*-толуидина, метиленовой сини, бруцина и стрихнина — на поляризацию при выделении кадмия из серноокислых растворов, пришли к выводу, что действие добавок обусловлено их адсорбцией на активных участках растущих граней. Влияние добавок сказывается в росте поляризации и уменьшении зерна осадка. При повышении температуры с 25 до 50° осадки, даже в присутствии наиболее активных добавок, становятся крупнокристаллическими<sup>71</sup>.

Если действие добавок на поляризацию при выделении металлов на катоде обусловлено адсорбцией, то можно ожидать, что добавки будут действовать тормозящим образом как на процесс анодного растворения, так и на ход растворения металлов в кислотах. Растворение металлов в кислотах, и в частности железа в серной кислоте, имеет большое техническое значение в связи с тем, что таким способом ведется травление железа для удаления окалины с его поверхности. Для замедления растворения в серную кислоту добавляют различные присадки. Таких присадок или ингибиторов известно очень много. Для объяснения действия присадок предлагались самые разнообразные теории, в том числе и теория адсорбционного действия. Особенно обстоятельные работы в этом направлении были проведены Ю. Аронсоном с сотрудниками<sup>72,73</sup>; ими было проверено действие большого числа различных органических веществ на процесс растворения алюминия в соляной кислоте. Установлено, что скорость растворения алюминия уменьшается с увеличением концентрации ингибитора, причем получающаяся кривая имеет ход, аналогичный ходу изотермы адсорбции Фрейндлиха. В этих работах было также экспериментально установлено, что торможение растворения металла в кислоте может происходить в результате адсорбции ингибитора как на окисной пленке, так и на самом металле.

Механизму действия ингибиторов посвящена работа В. Кузнецова и З. Иофа<sup>74</sup>. Снимая кривые катодной и анодной поляризации железного электрода в растворе  $\text{HCl}$ , они пришли к выводу, что ряд органических веществ основного характера — алкалоиды, третичные амины, четвертичные аммониевые основания и т. д. — замедляют и катодный и анодный процессы в результате адсорбции. Эти выводы были подтверждены экспериментальными данными по растворению железа в растворах  $\text{HCl}$ .

В работах Маху было установлено, что желатин, защищающий железо от слишком быстрого растворения в кислотах, действительно адсорбируется на поверхности железа, причем соотношение между количеством адсорбированного желатина и его концентрацией в растворе дается обычным уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха<sup>75</sup>. В дальнейшем Маху стал заниматься и вопросами действия добавок на катодные процессы, положив в основу экспериментальный материал, накопленный при изучении влияния добавок на растворение металлов в кислотах. В соответствии с его представлениями молекулы добавки адсорбируются на катоде не сплошным слоем, а в виде пористого слоя, образующего нечто вроде диафрагмы, имеющей вид подушечки с иглами. В порах и канальцах такой диафрагмы возможно движение ионов к катоду и весь катод, таким образом, оказывается разделенным на большое число очень маленьких участков, на которых и происходит разряд. Поэтому образуется большое количество мелких кристалликов, т. е. растет скорость зарождения центров кристаллизации, и в то же время осадок приобретает определенную текстуру и степень ориентации, так как движение и разряд ионов возможны только в направлении, перпендикулярном к катоду. Ориентированность осадка проявляется в усилении блеска<sup>76</sup>. Некоторые положения, высказанные Маху, в частности представление Маху об определяющей роли адсорбционного переходного слоя на рост сопротивления на границе металл — электролит, подверглись критике Креннга и Зарецкого<sup>77</sup>.

Манн<sup>11</sup> обратил внимание на то, что ингибиторами при травлении металлов являются органические соединения полярного характера, содержащие в своем составе атом азота, серы или кислорода. Такие полярные молекулы адсорбируются на поверхности металла и оказывают защитное действие в зависимости от своего размера, формы и ориентации.

В экспериментальной части работы Манн исследовал скорость коррозии стали в 1 *N* серной кислоте при введении различных присадок. Защитное действие присадок

определялось как величина, обратная скорости коррозии. Было найдено, что защитное действие присадок в гомологическом ряду растет с увеличением молекулярного веса. Так, для аминов жирного ряда защитное действие растет в последовательности:

метиламин < этиламин < пропиламин < бутиламин < амиламин.

Защитное действие растет также в рядах:

монобутиламин < дибутиламин < трибутиламин,  
моноамиламин < диамиламин < триамиламин.

В ароматических аминах наблюдается такая же последовательность возрастания защитного действия

анилин < метиланилин < этиланилин < пропиламин,

а также

диметиланилин < диэтиланилин < дипропиламин < дибутиламин.

Для гетероциклических соединений защитное действие было прослежено на примере пиридина и его производных, причем было установлено, что защитное действие растет в ряду

пиридин < хинолин < акридин.

По мнению Манна, различие в защитном действии различных аминов жирного ряда вызвано тем, что их молекулы ориентированы под некоторым углом к поверхности металла. В противном случае, т. е. если бы их молекулы были ориентированы перпендикулярно к поверхности металла, их защитное действие должно было быть одинаковым. Защитное действие ингибитора возрастает с увеличением его концентрации. В некоторых случаях растворение металла не только замедляется, но и полностью прекращается, что, по видимому, соответствует образованию сплошной адсорбционной пленки на металле. С ростом концентрации образование такой сплошной пленки достигается для одних добавок при меньших концентрациях, а для других добавок, характеризующихся обычно меньшим молекулярным весом, — при более высокой концентрации.

Из кислородосодержащих ингибиторов изучались различные кетоны, для которых защитное действие возрастает в ряду

ацетон < метилэтилкетон < метилпропилкетон < диэтилкетон < этилпропилкетон.

Здесь также имеет место рост защитного действия с увеличением молекулярного веса и размеров молекулы добавки.

По мнению Манна адсорбционный механизм действия добавок ингибиторов доказывается тем, что между величиной логарифма защитного действия и концентрацией ингибитора существует линейная зависимость.

Мани отмечает, что во многих случаях действие присадок ограничивается их малой растворимостью в воде. Если просульфировать некоторые из органических добавок, то образующиеся сульфокислоты, как вещества более растворимые в воде, дают больший эффект, чем исходный несульфированный продукт. Возможно, что на катоде сульфокислоты восстанавливаются до соответствующих сульфидов, которые сами по себе являются сильно действующими ингибиторами.

Ряд замечаний относительно адсорбционной теории действия добавок при электроосаждении металлов содержится в обзорной статье Гельмута Фишера<sup>9</sup>.

Металлическая поверхность обладает способностью адсорбировать, так как атомы металла, находящиеся в поверхностном слое, обладают избыточной энергией. Не заряженная от внешнего источника тока металлическая поверхность вследствие преобладания в пограничных слоях положительно заряженных ионов способна к адсорбции главным образом отрицательно заряженных частиц или дипольных молекул, ориентированных к металлу своими отрицательными концами. Если металлическая поверхность поляризуется катодно, т. е. приобретает отрицательный заряд, то более вероятна адсорбция положительно заряженных частиц или дипольных молекул, ориентированных положительными концами к катоду. При этом не исключается и адсорбция отрицательно заряженных частиц, но уже не в слое, непосредственно прилегающем к поверхности металла, а во втором ряду, на уже адсорбированном слое положительно заряженных частиц. Дипольные молекулы при этом могут повернуться таким образом, что примкнут к адсорбирующей поверхности концом, который имеет противоположный знак по отношению к знаку заряда поверхности. Частицы могут адсорбироваться по всей поверхности металла, но все же интенсивнее адсорбция идет на активных участках.

Основные выводы статьи Фишера могут быть суммированы следующим образом:

1. Все составные части электролита могут быть адсорбированы на катоде, в некоторых случаях одновременно, что ведет к росту поляризации.
  2. При выделении металлов из растворов их простых солей вероятно поляризация, вызванная гидратацией. Чем меньше радиус иона и чем больше его заряд, тем сильнее гидратация, а, следовательно и перенапряжение.
  3. Среди коллоидов, применяющихся для улучшения качества осадка, следует различать две группы. К первой группе относятся коллоиды с малым значением «золотого числа», т. е. с большой защитной способностью. Такие коллоиды, как желатин, агар-агар и др., с золотым числом, от 0,005 до 0,06, характеризуются высоким защитным действием при растворении металлов и вызывают сильную поляризацию при осаждении металлов электролизом. Ко второй группе относятся коллоиды с большим значением золотого числа — от 0,15 до 6. Они обладают слабым защитным действием при растворении металлов и незначительно увеличивают поляризацию при выделении металлов.
  4. При одновременном наличии в растворе различных адсорбирующихся частиц частицы различных сортов адсорбируются одновременно и взаимно усиливают действие друг друга.
  5. Следует ожидать, что при малых значениях катодной поляризации или при полном ее отсутствии вероятнее преимущественная адсорбция отрицательно заряженных частиц. При более значительной поляризации адсорбируются преимущественно положительно заряженные частицы — посторонние катионы и положительно заряженные коллоиды. Отсюда понятно значение плотности тока, определяющей величину поляризации.
  6. Наблюдается некоторый параллелизм между подвижностью атомов в металле, характеризующейся его температурой возврата, и величиной перенапряжения металла, растущей с повышением температуры возврата. Адсорбция примесей в металлический осадок уменьшает подвижность атомов металла и ведет к росту поляризации.
- Различное действие одних и тех же добавок на поляризацию при выделении разных металлов обусловлено, во-первых, различием в величине сил взаимодействия между атомами металла и молекулами или ионами добавки, и, во-вторых, различием в подвижности ионов металла при температуре электролиза.

Кратко резюмируя имеющийся материал по действию добавок, следует отметить следующее:

1. Адсорбционный механизм действия добавок подтверждается наличием полулогарифмической зависимости между концентрацией добавки в электролите и ее количеством в осадке металла или же между концентрацией добавки в электролите и ее действием на свойства осадка. В ряде случаев наблюдается привес осадка, находящийся в соответствии с теоретически вычисленным привесом по изотерме адсорбции Фрейндлиха.
2. Усиление действия добавки с понижением температуры также указывает на адсорбцию добавок.
3. При введении добавок в большинстве случаев стационарный потенциал металла не изменяется или меняется незначительно, но резко изменяется поляризация.
4. Параллелизм между действием добавок на катодную поляризацию и на процесс растворения металлов в кислотах заставляет также принять адсорбционную теорию.
5. Влияние размеров частиц добавки — ионов или нейтральных молекул — на поляризацию и существование групп катионов, анионов и нейтральных молекул, аналогичных лиотропным рядам, свидетельствует в пользу адсорбционной теории.
6. Измерения емкости двойного слоя катода как функции поляризации в присутствии поверхностно-активных добавок, а также ряд других опытов, проведенных М. Лошкаревым, указывают на адсорбцию этих добавок в определенном интервале потенциалов.

Таким образом, преобладающее большинство фактов свидетельствует в пользу правильности теории адсорбционного механизма действия добавок. Теория комплексообразования может быть принята, как уже указывалось выше, в тех случаях, когда добавка вводится в больших количествах, и во всей массе раствора действительно образуются комплексные ионы. Интересно отметить, что последние работы А. Ваграмяна

с сотрудниками<sup>69,70</sup> устанавливают роль адсорбции при выделении металлов из растворов их комплексных цианистых солей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Изгарышев, Х. Равикович, *Z. phys. Chem.*, 1929, **140**, 235.—2. Н. Изгарышев, А. Майорова, *ЖОХ*, 1936, **6**, 1208.—3. А. Крестовников, Труды Моск. ин-та хим. маш., 1939, в. 7, 133.—4. Э. Саркисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 421.—5. Aten, Boerlage, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1920, **39**, 720.—6. Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1940 год, стр. 142.—7. См., например, Н. Т. Кудрявцев, ДАН, 1950, **72**, 93.—8. Н. Fischer, J. Goesch, *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 879.—9. Н. Fischer, *Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 342, 376.
10. Th. Lloyd, M. Lauver, F. Novorka, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1948, **94**, 341.—11. Ch. Mann, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1936, **69**, 115.—12. О. Кудра, Е. Гитман, *ЖПХ*, 1947, **20**, 604.—13. О. Кудра, Е. Гитман, *ЖПХ*, 1948, **21**, 284.—14. О. Кудра, Е. Гитман, *ЖПХ*, 1948, **21**, 372.—15. F. Foerster, K. Georgi, *Z. phys. Chem., Bodenstein Festband*, 1931, 453.—16. P. Fröhlich, G. Clark, R. Alborn, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1926, **49**, 369.—17. F. Foerster, K. Klemm, *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 409.—18. F. Foerster, *Z. Elektrochem.*, 1926, **32**, 525.—19. E. Müller, H. Barchmann, *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 341.
20. F. Foerster, K. Gäbler, *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 197.—21. E. Müller, *Z. phys. Chem.*, 1932, **159**, 68.—22. E. Müller, J. Foerster, *Z. Elektrochem.*, 1932, **38**, 901.—23. K. Georgi, *Z. Elektrochem.*, 1932, **38**, 681, 714.—24. W. Blum, статья в книге J. Alexander, *Colloid Chemistry*, 1932, **4**, 527.—25. L. Weisberg, статья в книге J. Alexander, *Colloid Chemistry*, 1946, **6**, 579.—26. W. Blum, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1941, **80**, 249.—27. F. Müller, *Kolloid-Z.*, 1942, **100**, 159.—28. Ж. Билитер, Основы гальванотехники, М., 1937, стр. 66—76.—29. В. Лайнер, Н. Кудрявцев, Основы гальваностегии, М., 1943, I, стр. 11.
30. Н. Кудрявцев, А. Никифорова, Коррозия и борьба с ней, 1939, **5**, № 5—6, 56.—31. Н. Кудрявцев, Г. Эршлер, ДАН, 1950, **72**, 363.—32. J. Bray, F. Morral, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 309.—33. E. Raub, M. Wittum, *Z. Elektrochem.*, 1940, **46**, 71.—34. F. Mathers, R. Forney, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 371.—35. B. Clark, E. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 1929, **25**, 583.—36. A. Glazunov, E. Drescher, *Chem. Listy*, 1936, **30**, 145.—37. Л. Соловьева, Цветные металлы, 1950, в. 3, 67.—38. G. Fuseya, K. Murata, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1926, **50**, 235.—39. R. Taft, L. Horsley, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1938, **74**, 305.
40. B. Egeberg, N. Promisel, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1938, **74**, 211.—41. Н. Изгарышев, *ЖРФХО*, 1917, **49**, 573.—42. Г. Воздвиженский, Ф. Файзулин, *ЖФХ*, 1936, **8**, 472.—43. G. Fuseya, M. Nagano, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1927, **52**, 249.—44. L. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 1006, 2259.—45. V. Puri, V. Bhatia, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1939, **16**, 71.—46. R. Taft, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1933, **63**, 75.—47. R. Taft, J. Messmore, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 3585.—48. R. Taft, O. Bingham, *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2338.—49. C. Marie, A. Buffat, *J. chim. phys.*, 1927, **24**, 470.
50. R. Audubert, M. Quintin, *J. chim. phys.*, 1926, **23**, 176.—51. S. Joshi, D. Dolanski, T. Rao, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1939, **15**, 167.—52. P. Jacquet, *C. r.*, 1932, **194**, 456.—53. P. Jacquet, *Nature*, 1932, **130**, 812.—54. S. Wernick, *Trans. Faraday Soc.*, 1928, **24**, 361.—55. J. Gillis, J. Swenden, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1935, **54**, 219.—56. М. Лошкарев, В. Сотникова, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1947, **21**, 219.—57. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1948, **22**, 805.—58. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1948, **22**, 815.—59. М. Лошкарев, А. Крюкова, ДАН, 1948, **62**, 97.
60. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1949, **23**, 209.—61. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1949, **23**, 221.—62. В. Сотникова, М. Лошкарев, *ЖОХ*, 1950, **20**, 754.—63. М. Лошкарев, А. Крюкова, *ЖФХ*, 1949, **23**, 1456.—64. Т. Крюкова, *ЖФХ*, 1950, **24**, 437.—65. Н. Ваграмян, *ЖФХ*, 1940, **14**, 1132.—66. А. Ваграмян, ДАН, 1940, **27**, 805.—67. А. Ваграмян, *Acta Phys. Chim. URSS*, 1944, **19**, 148.—68. П. Михалев, *ЖФХ*, 1941, **15**, 793.—69. А. Ваграмян, З. Соловьева, ДАН, 1949, **68**, 321.
70. А. Ваграмян, Н. Балашова, *ЖФХ*, 1950, **24**, 96.—71. И. Францевич, Е. Овечкин, Бюлл. Всес. об-ва им. Менделеева, 1940, № 1—2, 23.—72. Ю. Аронсон, В. Иоффе, Коррозия и борьба с ней, 1940, **6**, № 2, 4; № 3, 8.—73. Ю. Аронсон, Л. Берман, Коррозия и борьба с ней, 1940, **6**, № 4, 6.—74. В. Кузнецов, З. Иофа, *ЖФХ*, 1947, **21**, 201.—75. W. Machu, *Korrosion & Metallschutz*, 1934, **10**, 277.—76. W. Machu, *Oester. Chem.-Ztg.*, 1939, **42**, 244.—77. В. Крениг, С. Заредкий, Коррозия и борьба с ней, 1940, **6**, № 4, 16.