

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРООСАДКОВ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ ИХ ПАССИВИРОВАНИЯ

1. ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛА КРИСТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СЕРЕБРА

Н. Т. Ваграмян

Изучению явления катодного пассивирования посвящен ряд опубликованных за последние годы работ по электролитическому осаждению серебра. Авторы этих статей показали, что образование первых зародышей кристаллов серебра на катоде сильно затруднено. Рост кристалла оказывается затрудненным также и после временного перерыва в процессе электролиза и повторного включения тока.

Это явление, названное катодным пассивированием, оказывает большое влияние на структуру электроосадка металлов. Однако, до самого последнего времени оно подвергалось преимущественно качественному изучению.

Метод, дающий возможность количественно исследовать скорость пассивирования при электроосаждении металлов, был предложен и применен в работе А. Т. Ваграмяна [1]; для определения скорости пассивирования А. Т. Ваграмян пользовался формой поляризационных кривых.

В настоящей работе для измерения скорости пассивирования использован другой метод, а именно, подсчет изменения числа образующихся кристаллов. Следующие, ранее установленные факты [2] служили основанием для применения этого метода: 1) при постоянном напряжении на электродах число образовавшихся в начальный момент электролиза кристаллов в дальнейшем не изменяется; 2) величина напряжения, соответствующего началу образования кристаллических центров, зависит от состояния поверхности катода. Поскольку число образующихся на катоде кристаллических центров является функцией напряжения и не зависит от силы тока, постольку оно также должно определяться состоянием поверхности катода, т.е. числом активных мест на ней.

Для подсчета числа кристаллов пользовались уже ранее описанным методом [2]. Для наблюдения за поверхностью катода пользовались бинокулярным микроскопом отечественного производства с увеличением 120—180. Все кристаллы были отделены друг от друга и имели четко выраженные кристаллографические формы.

Таким образом, число образовавшихся на катоде кристаллов характеризует состояние его поверхности и потому может быть использовано при изучении пассивирования катода в различных условиях электролиза. В настоящей работе изучена скорость пассивирования серебряного катода при электролизе 1,1*N* раствора AgNO_3 в различных условиях, путем подсчета образующихся кристаллических центров.

Экспериментальная часть

В качестве электролита применяется раствор азотнокислого серебра, приготовляемый из химически чистого препарата соли, предварительно дважды перекристаллизованной из бидистиллята. Электролиз проводился в герметически закрытом стеклянном сосуде

емкостью в 50 см³. Прибор (см. рис. 1) состоял из трех частей; в средней части *A* находился катод; катодом служила поверхность поперечного сечения платиновой проволоки диаметром в 1,0 мм, впаянной в стеклянный капилляр. Перед каждым опытом поверхность платины покрывалась слоем осажденного серебра. Для лучшей видимости поверхности катода к средней части прибора *A* сверху была припаяна покровная пластинка из особого, не искажающего картины стекла. Служившая анодом серебряная пластинка помещалась в сосуде *B*. В третьей части прибора *C* находился электрод сравнения; в качестве последнего употреблялась посеребренная серебряная пластинка. Через трубку *D* выпускался и через трубку *E* удалялся из электролизера инертный газ. Электролитическая ячейка была погружена в термостат.

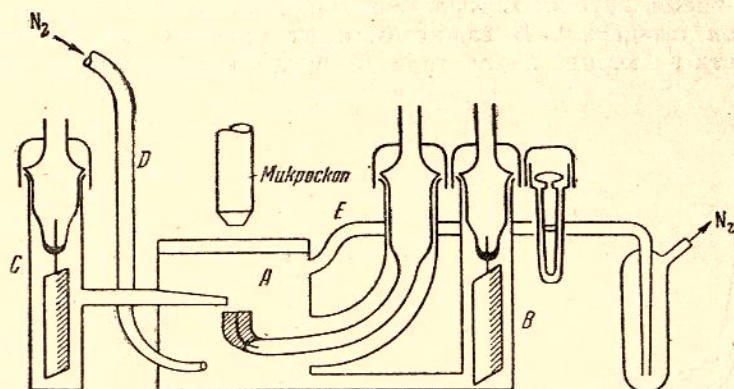


Рис. 1. Прибор для измерения перенапряжения при осаждении металлов и параллельного исследования изменений поверхности катода

Схема включения тока была различной в зависимости от цели опыта. В опытах с постоянным напряжением на электродах ток включался по схеме *A*¹ (см. рис. 2). В опытах же с постоянной силой тока включение производилось по схеме *B*; в этом случае постоянство силы тока достигалось включением в цепь большого сопротивления ($\sim 1,5 \text{ m}\Omega$),

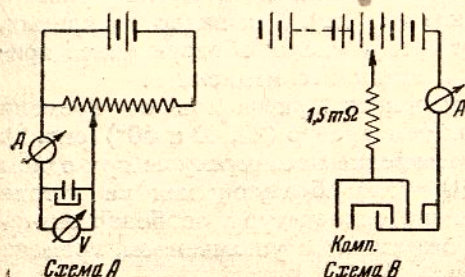


Рис. 2. Схема включения тока. *A* — постоянного напряжения на электродах; *B* — постоянной силы тока в цепи

Как известно, число образующихся кристаллов сильно изменяется с изменением напряжения на электродах. Первые же наши опыты показали (см. рис. 3), что с увеличением напряжения происходит быстрое увеличение кристаллов на катоде. Поэтому необходимо было подобрать такую величину напряжения, при которой был бы возможен точный

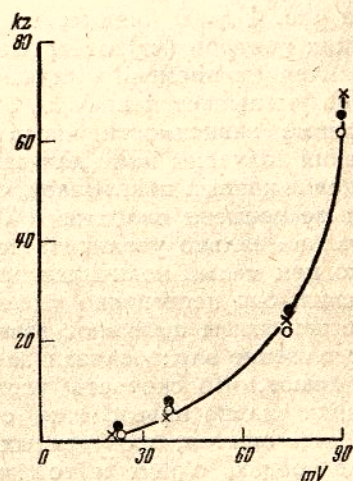


Рис. 3. Зависимость числа образующихся кристаллов от накладываемого напряжения на электродах

¹ Напряжение на электродах по мере протекания электролиза падает, но падение это очень незначительно и не отражается на числе образующихся кристаллов.

учет числа образующихся кристаллов. Наиболее удобной величиной напряжения в этом смысле было бы то его значение, при котором на поверхности катода образуется от 5 до 10 кристаллов. Для нашей ячейки этому удовлетворяло напряжение в 44 mV.

Методика проведения опытов была следующей: перед началом опыта на поверхности катода осаждался слой серебра пропусканием тока большой силы в течение очень короткого промежутка времени. После этого катод оставался погруженным в электролит с разомкнутой цепью определенное время, которое обычно обозначается немецким термином *Wartezeit* (время ожидания). В зависимости от времени нахождения свежей поверхности электрода в электролите число образующихся кристаллов меняется.

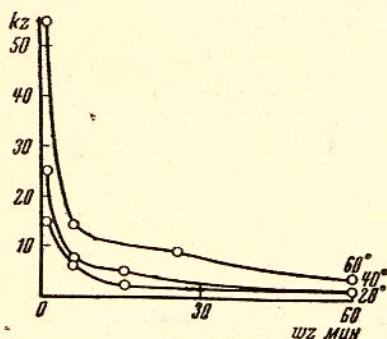


Рис. 4. Зависимость числа образующихся кристаллов от „времени ожидания“ для различных температур

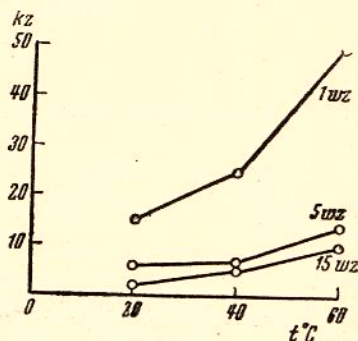


Рис. 5. Зависимость числа кристаллов от температуры при различной длительности „времени ожидания“

На рис. 4 даны кривые, показывающие зависимость числа кристаллических центров (kz) от времени ожидания (wz). Как видно из кривых, с увеличением времени ожидания (*Wartezeit*), число образующихся кристаллов уменьшается вначале быстро, а затем все медленнее.

Кривые зависимости числа образующихся кристаллов от времени ожидания получены нами для различных температур (20, 40 и 60°) (рис. 5). Сравнение кривых показывает, что с повышением температуры при одном и том же времени ожидания (*Wartezeit*) число образующихся на катоде кристаллов сильно увеличивается. Влияние температуры особенно значительно при малых величинах времени ожидания; с увеличением времени ожидания, оно постепенно уменьшается.

Те же опыты выясняют зависимость скорости изменения силы тока в продолжение электролиза в зависимости от температуры. Кривые (рис. 6) показывают, что скорость увеличения силы тока при прочих равных условиях сильно повышается с повышением температуры электролиза.

В ряде опытов, проведенных при одинаковом, постоянном напряжении на электродах, одном и том же промежутке ожидания и при одной и той же температуре, было выяснено влияние различных органических добавок на число образующихся кристаллических центров и на изменение силы тока. Кривая I (рис. 7) изображает увеличение силы тока в продолжении электролиза при применении чистого, не содержащего никаких добавок электролита. В этих опытах на катоде образовывалось от 6 до 9 кристаллов. Кривая II представляет зависимость силы тока от времени протекания электролиза в тех же условиях, при применении того же электролита, но с содержанием в качестве добавки хлороформа. (насыщенный раствор). Сравнение кривых I и II показывает, что при прибавлении хлороформа сила тока сильно повышается. Увеличивается

также и число образующихся кристаллов (15—18). Добавка же бензойной кислоты декстрина (0,1%) (кривые III и IV) сильно уменьшает (до одного) число образующихся на катоде кристаллов. Вместе с тем, как видно из кривых III и IV, сильно уменьшается и сила тока.

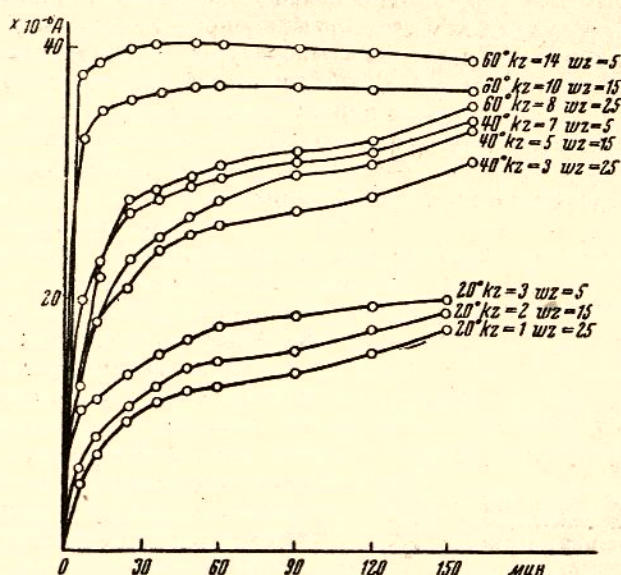


Рис. 6. Изменение силы тока в зависимости от продолжительности электролиза при различных температурах и „времени ожидания“

Выведенное из изложенных выше опытов заключение, согласно которому число образующихся на катоде кристаллов зависит от состояния поверхности катода, подтверждается также и результатами опытов кристаллизации серебра при постоянной силе тока. Результаты этих опытов приведены в следующей таблице.

Таблица 1

Сопоставление изменений истинной плотности тока d_2 с числом образующихся кристаллов серебра при различном составе раствора и разных температурах

Состав раствора	$t^{\circ} \text{C}$	$d_2 \text{A/cm}^2$	mV	Число kz
1,1 N AgNO_3	20	0,065	6	~ 8
1,1 N AgNO_3	40	0,0288	4,5	~ 23
1,1 N AgNO_3	60	0,0076	3	~ 50
1,1 N AgNO_3 , насыщ. хлороформом	20	0,024	4	~ 17
1,1 N AgNO_3 в 10% растворе декстрина	20	0,66	12	1
1,1 N AgNO_3 , насыщ. бензойной кислотой	20	—	30	1

В первом столбце таблицы указывается состав электролита, во втором столбце — температуры опытов. Плотность тока d_2 , приводимая в третьем столбце, вычислена с учетом не всей поверхности катода, а только активной части ее.

В четвертом столбце приводятся величины перенапряжения и, наконец, в пятом — для сравнения приведены количества кристаллов, образовав-

шихся на катоде в опытах, проведенных при постоянном напряжении на электродах при соответствующих температурах и составе электролита и с одинаковым промежутком ожидания в 1 мин.

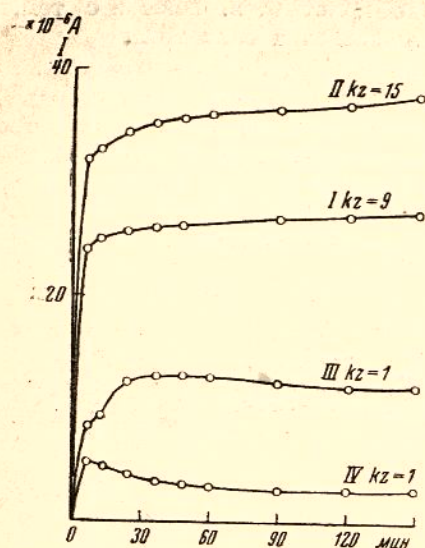


Рис. 7. Изменение силы тока в зависимости от продолжительности электролиза в присутствии различных добавок

Из данных таблицы вытекает прежде всего, что при повышении температуры электролита самоприспосабливающаяся плотность тока и величина перенапряжения заметно понижаются. В опытах же с постоянным напряжением на электродах повышение температуры, как это видно и из столбца пятого, приводит к резкому увеличению числа образующихся на катоде кристаллов.

Уменьшающие число кристаллов добавки — декстрин и бензойная кислота, как видно из таблицы, в опытах с постоянной силой тока увеличивают плотность тока d_2 и перенапряжение. Добавка же хлороформа, вызывавшая сильное увеличение числа кристаллов на катоде, в этих условиях, наоборот, заметно уменьшает как плотность тока d_2 , так и перенапряжение.

Обсуждение результатов

Кольшуттер и Торричелли [3] показали, что при выключении тока кристаллы серебра, находящиеся в электролите, подвергаются пассивированию и при том тем сильнее, чем продолжительнее время перерыва электролиза. Горбунова и Ваграмян [4] нашли, что при разомкнутой цепи катод, погруженный в электролит, пассивируется, причем спустя некоторое время пассивирование достигает предельного значения, о чем свидетельствуют изменения для напряжения выделения незаметно. Ваграмяном [1] показано затем, что пассивирование катода в этих условиях обусловливается в основном имеющимися в электролите следами различных органических загрязнений.

Результаты описанных выше опытов приводят к аналогичным выводам. Так, изображенные кривой на рис. 4 опыты показывают, что с увеличением продолжительности пребывания свежей поверхности катода в электролите уменьшается число образующихся кристаллов. Поскольку пребывание катода в электролите до и после включения тока не сопровождается изменением внешних условий (температура, состав электролита и др.), наблюдаемое в данном случае пассивирование может быть обусловлено только содержащимися в электролите примесями. Правильность этого объяснения подтверждается влиянием изменения температуры на число образующихся кристаллических центров. Если пассивирование катода вызывается органическими примесями, адсорбируемыми на активных участках поверхности катода, то с повышением температуры, благодаря повышенной десорбции этих примесей, должно увеличиться число активных мест, что приведет к образованию большего числа кристаллов. И действительно, из кривых, приведенных на рис. 5, видно, что при

¹ Указанное число может сильно колебаться в зависимости от наличия следов загрязнений в электролите.

прочих равных условиях повышение температуры вызывает увеличение числа образующихся кристаллов.

Предположение, согласно которому число образующихся на катоде кристаллов определяется числом активных участков на его поверхности, было высказано ранее и другими авторами. Так, Тон [5], допуская равенство числа образующихся кристаллов и числа активных участков на поверхности катода, подсчитал теоретически по формуле Брандес — Фольмера [6] число кристаллов цинка, которое должно было образоваться при выбранных им условиях электролиза раствора сернокислого цинка. В своей работе Тон утверждает, что произведенные им экспериментальные наблюдения приблизительно совпали с результатами его теоретических расчетов, однако в статье Тона не приводится, к сожалению, экспериментальных данных.

Естественной проверкой такого объяснения пассивирования должно было явиться изучение влияния различных органических добавок на изменение числа кристаллов. Вещества, сильно адсорбируемые материалом катода (в нашем случае серебром), должны также и сильно уменьшать число осаждающихся на катоде кристаллов. Как указано было в экспериментальной части, нами прослежено влияние добавок бензойной кислоты, декстрина и хлороформа. Указаний об адсорбционной способности серебра по отношению к этим веществам нами в литературе не найдено. То обстоятельство, что декстрин и бензойная кислота сильно снижают число образующихся на катоде кристаллов, с нашей точки зрения должно быть объяснено их сильной адсорбцией на поверхности катода. Замеченному же нами активирующему влиянию хлороформа дать какое-либо обоснованное объяснение тока не представляется возможным¹.

Таким образом, вызываемое адсорбцией органических примесей пассивирование катода выражается в уменьшении числа образующихся кристаллов, и это изменение дает возможность количественно определять, степень пассивирования. Это подтверждают и приводимые в табл. 1 цифры. Атен и Барлейдж [7] впервые показали, что при увеличении силы тока в цепи при электролизе действительная (самоприспособляющаяся) плотность тока остается постоянной. В дальнейшем было показано, что постоянство действительной плотности тока обусловлено равновесием двух взаимно противоположных процессов — отложения металла и пассивирования катода [8]. Величина действительной плотности тока является, таким образом, мерой пассивирования. Как видно из таблицы, повышение температуры опыта сопровождается падением плотности тока d_2 , т. е. уменьшением степени пассивирования. Соответственно этому имеет место увеличение числа образующихся на катоде кристаллов (столбец 5). Те же соотношения между числом кристаллических центров и величиной плотности тока наблюдаются и в опытах с применением органических добавок.

Выводы

1. Изучение влияния продолжительности времени ожидания (Wartezeit), температуры и органических добавок на изменение числа кристаллов, образующихся при электролизе азотнокислого серебра при постоянном напряжении на электродах, приводит к заключению, что изменение числа кристаллов есть следствие изменения состояния активной поверхности катода и может служить мерой степени ее пассивирования.

¹ Совместно с А. Ваграмяном проведены дополнительные опыты по подсчету числа кристаллов, образующихся в присутствии различных капиллярно-активных веществ. Наблюдается параллелизм в их последовательном действии на число образующихся кристаллов и на изменения в капиллярно-электрических явлениях, что дает возможность судить о механизме их действия на электрокристаллизацию.

2. При электролизе азотнокислого серебра по схеме В в различных условиях, величина самоприспосаблиющейся плотности тока изменяется параллельно изменению числа образующихся на катоде кристаллов и наряду с ним может служить мерой степени пассивирования катода.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. Т. Ваграмяну за непосредственное руководство, а также дирекции Коллоидно-электрохимического института Академии Наук СССР за содействие при выполнении настоящей работы.

Ереван
Армянский филиал
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию
3 июня 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ваграмян, ДАН, № 8, 1940.
 2. А. Ваграмян, Журнал физич. химии, 9, 511, 1937.
 3. Kohlschütter u. Torricelli. Z. Elektrochem., 38, 213, 1932.
 4. Горбунова и Ваграмян, ДАН, 4, 443, 1934.
 5. Thon, C. R., 197, 1606, 1933.
 6. Brandes, Z. physik. Chem., A 142, 97, 1929; Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Paris, 1934.
 7. Aten u. Boerlage, Rec. Trav. Chim., 39, 720, 1920.
 8. Ваграмян, ДАН, 22, 243, 1939; Журнал физич. химии, 13, 313, 1939.
-