ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ХРОМИРОВАНИИ

А. И. Левин и А. И. Фаличева

В настоящее время в гальванотехнике особенно широкое распространение получил процесс электролитического хромирования, осуществляемый из водных растворов хромового ангидрида с добавкой небольших количеств серной кислоты. Несмотря на видимую простоту исходных продуктов, электролит, применяемый при хромировании, оказался весьма сложным, он состоит из смеси двух кислот H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$, которые диссоциируют на ионы $HCrO_4^-$, CrO_4^{--} и $Cr_2O_7^{--}$. Таким образом, хром, подлежащий осаждению, содержится в анионе. В связи с этим вопрос о механизме электроосаждения хрома стал в настоящее время вновь обсуждаться в свете новых теоретических представлений, развитых главным образом советской электрохимической школой в области электрокристаллизации металлов.

В задачу настоящего исследования входило изучение электродной поляризации при электроосаждении хрома и установление зависимости ее от различных факторов электролиза (температуры, концентрации, циркуляции раствора и т. п.).

Попытки изучения поляризации при электроосаждении хрома предпринимались неоднократно, однако полученные результаты имели явно противоречивый характер. Так, например, Либрейх [1], исследуя катодные процессы в растворах хромового ангидрида с небольшим содержанием серной кислоты, установил, что поляризационные кривые состоят из четырех ветвей, на основании чего был сделан вывод о ступенчатом восстановлении шестивалентного катиона хрома по следующей схеме:

$$Cr^{6+} \longrightarrow Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{2+} \longrightarrow Cr.$$

В противоположность Либрейху, Саржент [2] обнаружил только две ветви на кривых потенциал — плотность тока. Автор приходит к заключению, что хром выделяется из трех- или двухвалентных катионов.

Мюллер [3], основываясь на своих многочисленных опытных данных, допускает возможность непосредственного восстановления шестивалентного хрома до металла, при этом его поляризационные кривые, снятые на платиновом катоде, имеют три явно выраженные ветви.

Проведенные нами опыты снятия кривых потенциал — плотность тока [4] показали, что исследование катодной поляризации при осаждении хрома связано со многими специфическими затруднениями. К ним относится прежде всего отсутствие определенных значений для потенциалов хромового электрода в отсутствие тока. Так, было обнаружено, что для одного и того же электрода, погруженного в раствор хромового ангидрида определенного состава, «равновесный» потенциал хрома во времени очень долго не устанавливается (иногда в течение нескольких суток), меняясь в сторону более электроположительных значений. Подобно комплексным электролитам [5] в хроматных растворах с течением времени имеет место все большее отклонение потенциала от начальных значений. Таким образом здесь вряд ли существует и устанавливается равновесие, подобное тому, которое имеет место между металлом и растворами простых солей в отсутствие тока [6].

Далее оказалось, что «равновесные» потенциалы хрома относительно мало зависят от концентрации CrO_3 и pH раствора, но очень заметно меняются в зависимости от характера и свойств поверхности металлического хрома. Так, например, было обнаружено, что на блестящей поверхности «равновесный» потенциал хрома более электроположителен, чем на «молочном» и, особенно, на матовом хроме.

Последнее обстоятельство, так же как и изменение «равновесного» потенциала хрома во времени, свидетельствует о том, что применяемый для хромирования электролит во многих чертах подобен сложным комплексным растворам. Так же как и в комплексных ваннах, здесь особую роль играют адсорбционные процессы, нарушающие

нормальный материальный обмен и таким образом меняющие «равновесный» потенциал электрода.

Действительно в работе с использованием метода меченых атомов [7] было показано, что хроматные анионы обладают настолько большой адсорбционной способностью, что после извлечения хромового электрода из раствора, содержащего указанные анионы, они не удаляются с поверхности даже при длительном кипячении в воде, и требуется специальная обработка электрода в концентрированной азотной кислоте при повышенной температуре.

Малая устойчивость потенциала электрода в отсутствие тока, естественно, затрудняла анализ характера катодной поляризации в реальных процессах электролиза, т. е. при заданной плотности тока, так как абсолютное значение поляризации менялось не только вследствие изменения плотности тока, но и из-за неустойчивости «равновесных» потенциалов.

Далее было обнаружено [4], что поляризация электродов в растворах хромового ангидрида меняется в зависимости от скорости и порядка снятия поляризационных кривых. Так, например, оказалось, что при использовании растворов CrO_3 различной концентрации (от 10^{-2} до 3 M) во всех случаях после установления потенциала, соответствующего вполне определенным плотностям тока, происходит снижение поляризации в течение первых 8—10 мин. электролиза, после чего начинаются заметные периодические колебания потенциала между минимальным и максимально достигнутым значением.

Немеиьшие затруднения при изучении электродной поляризации хрома оказывали и побочные процессы, сопровождающие электроосаждение металла. Сюда в первую очередь относится совместный разряд ионов водорода. Указанные процессы в некоторых условиях являются не только преобладающими, но и единственно возможными катодными процессами.

Поскольку перечисленные выше затруднения указывали на сложность определения величины, и, особенно, характера электродной поляризации, нами был принят ряд специальных мер для сохранения постоянства условий измерения. Поляризация определялась прямым компенсационным методом при помощи катодного вольтметра с ламповым усилителем, предварительно соответствующим образом проградуированным.

Применение катодного вольтметра вместо потенциометра позволило заметно сократить время снятия $I - E$ кривых. Измерение поляризации производилось в областях плотностей тока от «равновесного» потенциала до момента осаждения на катоде металлического хрома, таким образом исключалось влияние слоевого роста металла и, как следствие этого, непостоянство катодной поверхности. Поляризационные кривые снимались как «прямым», так и «обратным» ходом, т. е. от высоких плотностей тока к низким [8]. В качестве испытуемых использовались платиновые, кадмиевые и хромовые электроды. В последних двух случаях Cd и Cr осаждались на Pt электролитически. В ряде опытов поляризационные кривые снимались в условиях, когда катод непрерывно омывался свежими порциями электролита. Это достигалось специальным устройством электролитического ключа, прижатого к поляризуемому электроду. Хромовый ангидрид для приготовления электролита трижды перекристаллизовывался. Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Для предохранения электролита от загрязнений электролизер герметически закрывался. В ряде опытов раствор насыщался электролитически чистым водородом.

Для получения воспроизводимых результатов очень важно было при повторных опытах начинать измерения $I - E$ кривых с одинаковых значений «равновесного» потенциала, для чего применялись не только одни и те же электроды, но и все условия, сопровождавшие опыт. При этом в ряде случаев для получения прежних значений «равновесного» потенциала электрод приходилось предварительно обрабатывать в концентрированной азотной кислоте и длительно кипятить в бидестиллате. Только после такой обработки поверхности электрода удавалось освободиться от адсорбционных слоев, «равновесный» потенциал принимал прежние значения. В этих условиях можно было надеяться хотя бы на качественную объективность полученных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

$I—E$ кривые приведены на рис. 1—6 и могут быть кратко описаны следующим образом. При использовании платинового катода, погруженного в 1 и 2 M растворы CrO_3 с добавкой 1% H_2SO_4 были получены поляризационные кривые, имеющие три явно выраженные ветви (рис. 1). Визуальные наблюдения за поверхностью катода показали, что на первой ветви явных изменений поверхности обнаружено не было. С переходом на вторую ветвь становится заметным появление на катоде пузырьков водорода,

и только с достижением третьей ветви на платиновом катоде начинает осаждаться металлический хром. Из рассмотрения опытных данных (кривые *1* и *2* рис. 1) нетрудно заключить, что значения потенциалов, при которых наблюдаются перегибы на *I—E* кривых, зависят от концентрации хромового ангидрида и pH электролита. Так, переход во вторую область поляризации наступает раньше в более концентрированных растворах CrO_3 и H_2SO_4. Наоборот, точка перехода на третью ветвь, выражающую начало выделения металлического хрома, лежит ниже в менее концентрированных растворах. Как следует из графиков, в области малых плотностей тока,

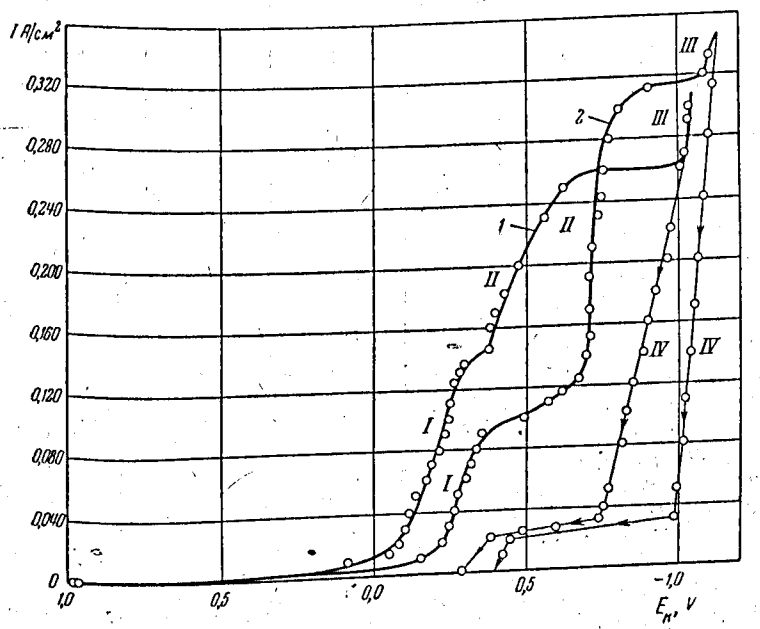

Рис. 1. Поляризация Pt-катода в растворах CrO_3 различных концентраций. *I* — ветвь перезарядки $Cr_2O_7^{--} \rightarrow Cr^{3+}$; *II* — ветвь выделения H_2; *III* — ветвь начала выделения металлического Cr; *IV* — обратный ход *I—E* кривых. *1* — 1 *M* CrO_3 + 0,02*N* H_2SO_4; *2* — 2*M* $CrCO_3$ + 0,04 *N* H_2SO_4

начиная от «равновесного» потенциала, имеет место наиболее резкое увеличение катодной поляризации (достигающее одного и более вольт). Затем следует быстрое возрастание плотности тока при относительно малом изменении катодной поляризации.

Такой ход поляризационных кривых является характерным для сложных комплексных электролитов [8], но по своей абсолютной величине катодная поляризация при осаждении хрома значительно превышает таковую в комплексных растворах. Например, в 1 *M* растворе CrO_3 при 20°C и плотности тока 0,2 А/ см², поляризация достигает почти — 2 V. О наличии большой химической поляризации, сопровождающей электроосаждение хрома, свидетельствует и характер образуемого катодного осадка. В каком бы виде ни осаждался хром — в форме «блестящего», «матового» и «молочного», его микроструктура не имеет четко выраженной кристаллической формы. Определяющим фактором здесь являются, по-видимому, не концентрационные изменения, происходящие в приэлектродных слоях, но энергия активации, потребная для разряда хроматных анионов.

Как известно, особенностью концентрационной поляризации является ярко выраженная зависимость последней от концентрации и температуры электролита. Но, как следует из экспериментальных данных

(рис. 2 и 3), изменение концентрации хромового ангидрида не оказывает существенного влияния на катодную поляризацию, и, например, на платиновом катоде кривые потенциал — плотность тока почти совпадают (рис. 2).

Влияние концентрации CrO_3 на поляризацию Cr-катода несколько большее, но поляризационные кривые здесь пересекаются (рис. 3), при этом точка пересечения их лежит за потенциалом разряда водорода, выделение которого, как известно, сопровождается химической поляризацией.

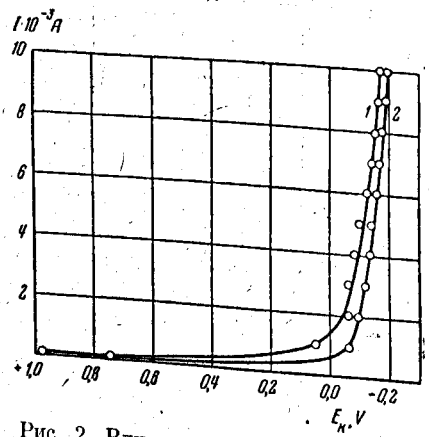

Рис. 2. Влияние концентраций CrO_3 на поляризацию Pt-катода. *1* — 1,0 *M* CrO_3 + 0,02 *N* H_2SO_4; *2* — 2,0 *M* CrO_3 + 0,04 *N* H_2SO_4

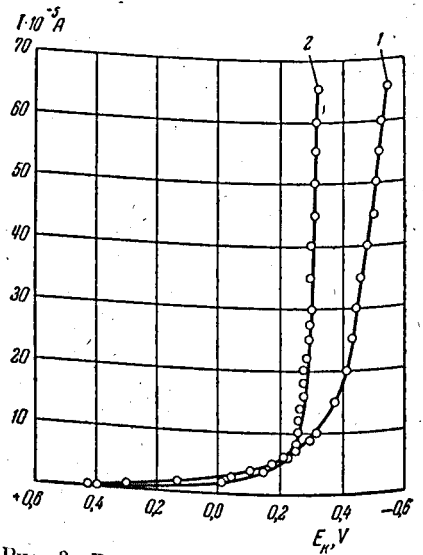

Рис. 3. Влияние концентрации CrO_3 на поляризацию Cr-катода. *1* — 10^{-1} *M* CrO_3, *2* — 10^{-3} *M* CrO_3

Результаты изучения влияния температуры на катодную поляризацию приведены на рис. 4. Как следует из опытных данных, при значительном повышении температуры от 20 до 60° С в 1 и 10^{-2} *M* растворах при $I = 8 \cdot 10^{-3}$ А, поляризация снижается всего на 0,1 V.

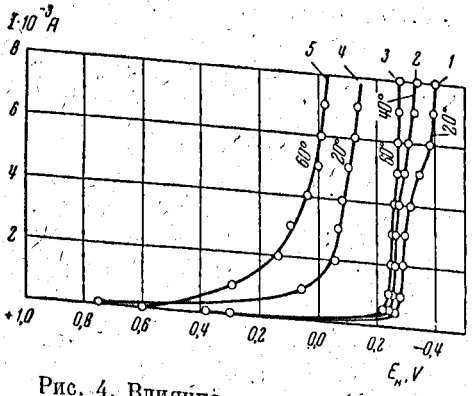

Рис. 4. Влияние температуры на поляризацию Pt-катода в растворах CrO_3 различной концентрации. *1, 2, 3* — 10^{-2} *M* CrO_3; 4,5 — 1,0 *M* CrO_3 + 0,02 *N* H_2SO_4

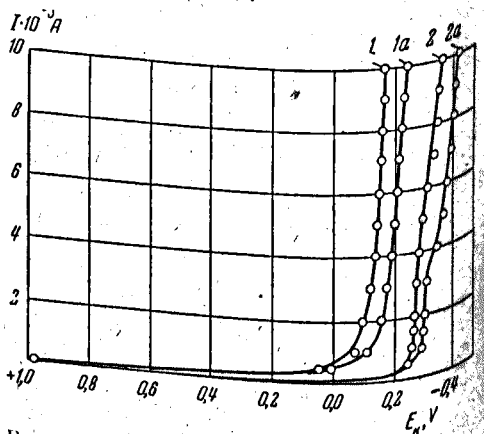

Рис. 5. Влияние перемешивания на поляризацию Pt-катода в растворах CrO_3 различных концентраций *1* — 2,0 *M* CrO_3 + 0,04 *N* H_2SO_4; *1a* — тот же раствор при перемешивании; *2* — 10^{-2} *M* CrO_3; *2a* — то же с перемешиванием

Особенно заметное влияние на величину концентрационной поляризации оказывает перемешивание. Однако поляризационные крывые, снятые при непрерывном обновлении электролита у катода, находятся, как

это следует из рис. 5, в более электроотрицательной области потенциалов, по сравнению с $I—E$ кривыми в покоящемся растворе.

Подобное увеличение поляризации не может быть объяснено концентрационными изменениями, связанными с доставкой, к катоду катионов металла, и становится вполне закономерным, если исходить из возможности восстановления на катоде хроматных анионов. В хромовой ванне существует подвижное равновесие между ионами $HCrO_4^-$, CrO_4^{--} и $Cr_2O_7^{--}$, выражаемое следующими константами [7].

$$CrO_4^{--} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad (k_1 = 3{,}13 \cdot 10^6), \tag{1}$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O \quad (k_2 = 43{,}5). \tag{2}$$

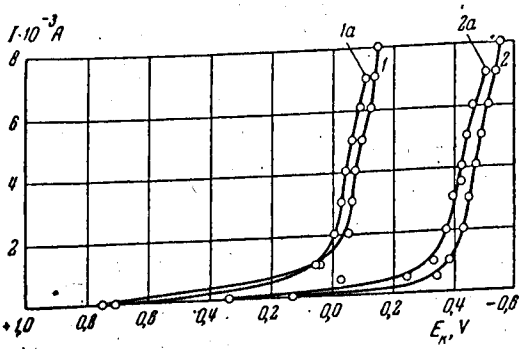

Рис. 6. Прямой и обратный ход поляризационных кривых в растворах CrO_3 различных концентраций на платиновом и хромовом электродах. *1* — прямой ход на Pt-катоде в 1,00 *M* CrO_3 + 0,02 *N* H_2SO_4; *1a* — обратный ход в том же растворе; *2* — прямой ход на Cr-катоде в 2,0 *M* CrO_3 + 0,04 *N* H_2SO_4; *2a* — обратный ход в том же растворе

Из трех возможных анионов, способных участвовать в катодном процессе, потенциал-определяющим анионом является, повидимому, CrO_4^{--}. Концентрация этого аниона у поверхности катода определяется pH прикатодного слоя. В самом деле, при определенной плотности тока в итоге разряда H^+-ионов происходит защелачивание католита. Однако при использованной нами методике перемешивания раствора путем доставки непосредственно к катоду новых порций свежего электролита pH прикатодного слоя снижается, и тогда равновесие сдвигается в сторону

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{--} + H_2O \tag{3}$$

образования $Cr_2O_7^{--}$, вследствие чего поляризация увеличивается. Здесь же следует заметить, что если бы потенциал-определяющим анионом был $Cr_2O_7^{--}$, то увеличение скорости циркуляции способствовало бы смещению равновесия (3) в сторону образования $Cr_2O_7^{--}$, что проявилось бы прежде всего в снижении катодной поляризации.

Немеьший интерес представляет анализ прямого и обратного хода поляризационных кривых, приведенный на рис. 1 и 6.

Как следует из рис. 1, $I—E$ кривые, снятые при «обратном» ходе, т. е. от высоких плотностей тока к низким, смещаются в сторону электроотрицательных значений потенциала (оставаясь практически постоянными). Наоборот, в случае, когда область выделения хрома на катоде не достигается, обратный ход поляризационной кривой имеет более элек-

троположительное значение (рис. 6, кривые *1* и *2*). Установленное таким образом, на первый взгляд, противоречие может быть объяснено следующим образом. Наблюденные в первом случае расхождения (рис. 1) вызваны, очевидно, образованием новой фазы (осаждение хрома на индифферентном электроде). Аналогичные явления были наблюдены ранее А. Г. Самарцевым и К. Е. Евстроньевым (9) при осаждении серебра и из растворов $AgNO_3$ и нами [6] при электрокристаллизации меди и получили название «сверхнапряжения».

Что касается второго случая (рис. 6), то здесь поляризационные кривые находятся в области таких относительно малых плотностей тока, при которых осаждение металла и, следовательно, образование новой фазы не могут происходить, в связи с чем причины, вызывающие изменения потенциалов при прямом и обратном ходе должны быть вызваны особенностями другого электродного процесса, т. е. восстановлением хроматных анионов. Действительно, на катоде хромовой ванны при относительно небольших плотностях тока (первая ветвь *I—E* кривой) могут проходить процессы:

$$Cr_2^{--} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.... \quad (4)$$

и

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2. \quad (5)$$

Выделение водорода приводит к изменению ионного состава электролита в прикатодном слое, что вызывает несовпадение *I—E* кривых при прямом и обратном ходе. Подобное смещение *I—E* кривых может быть устранено полностью только в условиях интенсивного перемешивания электролита, так как при этом возможность защелачивания католита становится практически невозможной.

При обсуждении результатов опытов следует заметить, что существовавшие до настоящего времени точки зрения по вопросу о механизме осаждения хрома из растворов хромового ангидрида исходили из возможности непосредственного либо ступенчатого восстановления шестивалентных катионов Cr^{6+} до металла. Главной причиной предубеждения многих исследователей против возможности непосредственного участия хроматных анионов в катодном процессе является их отрицательный заряд. Однако в последнее время совершенно независимыми опытами А. Н. Фрумкина, Г. А. Флорианович [10], Т. А. Крюковой [11] и других было показано, что такие анионы, как S_2O_8, $Fe(CN)_6^{---}$, $PtCl_6^{--}$ и т. п., могут при достаточно отрицательных потенциалах непосредственно восстанавливаться на катоде. Дальнейшим шагом в этом направлении оказались исследования пирофосфатного комплексного электролита, где было установлено, что наиболее вероятными катодными процессами являются реакции восстановления сложных пирофосфатных анионов с одновременным выделением металла на катоде [12]. Так, для пирофосфата меди было найдено, что процесс электрокристаллизации может быть описан следующим уравнением:

$$Cu(P_2O_7)_2^{6-} + 2e \longrightarrow Cu + 2P_2O_7^{4-}.$$

В последнее время были также изучены зависимости потенциал — плотность тока для растворов хромового ангидрида на различных металлах [4]. Было показано, что при низких плотностях тока в пределах первой ветви поляризационной кривой (рис. 1) на катоде проходит процесс восстановления $Cr_2O_7^{--}$ до Cr^{3+} [по реакции (4)], причем на электродах из меди, серебра и платины, нулевые точки которых лежат в области исследуемых катодных потенциалов, наблюдались спады тока. В случае же применения электродов из хрома, никеля и кадмия, нулевые точки которых практически не достигались при катодной поляризации, кривые *I—E* имели обычный характер.

Наличие максимумов особого типа, не связанных с обычными при полярографии явлениями, наблюдали также Лингейн и Кольтгофф [13] при восстановлении CrO_4^{--} ионов на капельном ртутном катоде. Авторы приписывали эти максимумы образованию на поверхности катода хромихроматной пленки, подобной той, которую предполагал ранее Мюллер [3]. Однако имеются все основания полагать, что характер и расположение максимума $I—E$ кривых вблизи потенциала нулевого заряда ртути (0,2 V) вызваны переходом поляризационной кривой через нулевую точку. При более высоких плотностях тока, примененных нами в настоящем исследовании, на твердом катоде в 1 M растворе $CrO_3 + 1\%\,H_2SO_4$ при достижении потенциала $\sim$ 0,2 V происходит переход на вторую ветвь, когда становится заметным выделение пузырьков водорода, вследствие чего резко меняется «обстановка» в прикатодном слое, и тогда, согласно уравнению (3), равновесие сдвигается в сторону образования CrO_4^{--}. Наконец, при дальнейшем повышении плотности тока достигается третья ветвь поляризационной кривой, тогда происходит скачок, соответствующий началу выделения хрома по реакции:

$$CrO_4^{--} + 6e + 4H_2O \longrightarrow Cr + 8OH^- . \qquad (6)$$

Повидимому, решающую роль в создании необходимых условий для осаждения металлического хрома на катоде играет разряд H^+-ионов, ведущий к повышению pH прикатодного слоя и смещению равновесия (3) в сторону образования CrO_4^{--}.

Исходя из этого, можно предполагать, что высокая плотность тока необходима для того, чтобы достигнуть определенной концентрации анионов CrO_4^{--}, при которой происходит избирательная адсорбция их на поверхности электрода [7] и становится возможным их непосредственное восстановление до металла по реакции (6). Увеличение степени защелачивания прикатодного слоя и сопутствующий этому рост концентрации CrO_4^{--} в прикатодном слое приводят к снижению величины катодной поляризации, так как именно эти ионы и участвуют в электродной реакции.

Изложенная точка зрения, согласно которой катодный процесс при электролизе растворов хромового ангидрида сводится к непосредственному восстановлению анионов CrO_4^{--}, еще ничего не говорит о причинах химической поляризации. В качестве наиболее вероятных причин поляризации здесь могут быть названы следующие:

а) замедленная диссоциация хроматных анионов, б) замедленный разряд, в) замедленная электрокристаллизация.

Относительно замедленной электрокристаллизации следует заметить, что в нашем случае исследовались области плотностей тока от «равновесных» потенциалов до момента появления новой фазы; таким образом стадия образования новой фазы не может явиться причиной химической поляризации. Что касается замедленной диссоциации хроматных анионов, то, поскольку мы имеем дело с непосредственным восстановлением анионов CrO_4^{--} на катоде, о ней говорить не приходится.

Таким образом наиболее вероятной причиной катодной поляризации при использовании растворов хромового ангидрида является, повидимому, замедленный разряд.

Скорость процесса в этом случае выражается уравнением [14]:

$$I = kc_- e^{\alpha F Z_k (\mathcal{E} - \psi_1)/RT}, \qquad (7)$$

где I — плотность тока; c_- — поверхностная концентрация хроматных анионов; k, α — постоянные; $\mathcal{E}$ — потенциал катода; ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода; Z_k — заряд центрального атома металла в комплексе.

При учете специфической адсорбции поверхностная концентрация анио-

на CrO_4^{--} может быть выражена следующим образом [15]:

$$c_- = c_a e^{(\Phi_- - \psi_1 F) Z_a / RT}, \qquad (8)$$

где c_a — объемная концентрация аниона; Φ_- — адсорбционный потенциал.

Если заряд поверхности катода $\mathcal{E} < 0$, то будем иметь

$$I = kc_a e^{\frac{\alpha F Z_k (\mathcal{E}_k - \psi_1)}{RT}} \cdot e^{\frac{\Phi_- - Z_a F \psi_1}{RT}} = kc_a e^{-\frac{\alpha F Z_k \mathcal{E}_k}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha F Z_k \psi_1}{RT}} \cdot e^{-\frac{Z_a F \psi_1}{RT}} \cdot e^{\frac{\Phi_-}{RT}} =$$

$$= kc_a e^{-\frac{\alpha F Z_k \mathcal{E}_k}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha F Z_k}{RT}\left(1 - \frac{Z_a}{\alpha Z_k}\right)\psi_1} \cdot e^{\frac{\Phi_-}{RT}},$$

откуда

$$\mathcal{E}_k = a + \frac{RT}{\alpha F Z_k} \ln c_a - \frac{RT}{\alpha F Z_k} \ln i + \left(1 - \frac{Z_a}{\alpha Z_k}\right)\psi_1 + \frac{1}{\alpha F Z_k} \Phi_- . \qquad (9)$$

Как следует из (9) уравнения, с ростом концентрации аниона CrO_4^{--} потенциал катода становится положительнее. Так как увеличение концентрации CrO_4^{--} возможно только при уменьшении начальной концентрации CrO_3, это обстоятельство и описывают кривые рис. 2 и 3.

Однако наблюденное уменьшении поляризации по абсолютной своей величине небольшое, что может быть объяснено относительно малым изменением равновесия между CrO_4^{--} и $Cr_2O_7^{--}$ с изменением pH.

Анализ уравнения (9) показывает далее, что влияние материала катода и природы осаждающегося хрома связано с величинами a, α, Z_k, ψ_1. Зависимость перенапряжения от плотности тока, как и в других случаях замедленного разряда, описывается уравнением:

$$\Delta E = a + b \lg I. \qquad (1)$$

Что касается влияния ψ_1 на величину поляризации, то оно зависит, во-первых, от коэффициента β перед ним. При $\alpha \geqslant 0{,}5$ и $\mathcal{E} > 0$

$$\beta = \frac{Z_k \alpha - Z_a}{\alpha Z_k} = \frac{6 \cdot 0{,}5 - 2}{0{,}5 \cdot 6} = \frac{1}{3},$$

при $\mathcal{E} < 0$.

$$\beta + \frac{Z_k \alpha + Z_a}{\alpha Z_k} = \frac{6 \cdot 0.5 + 2}{0.5 \cdot 6} = \frac{5}{3}.$$

При прохождении потенциала через нулевую точку знак ψ_1-потенциала меняется с положительного на отрицательный, что приводит к увеличению сил электростатического отталкивания, уменьшению поверхностной концентрации хроматного аниона и росту катодной поляризации. Можно, следовательно, заключить, что процесс электроосаждения хрома имеет много общих черт с катодным осаждением металлов из комплексных электролитов [4, 8, 12, 14]. При этом в случае непосредственного восстановления сложных анионов особое значение приобретают адсорбционные процессы и изменение величины pH прикатодного слоя, определяющие течение электродных реакций при гальваническом хромировании. Такая точка зрения на механизм осаждения хрома позволяет объяснить многие экспериментальные факты, не нашедшие до сих пор удовлетворительного объяснения. Так, например, прямым подтверждением изложенной точки зрения могут служить опытные данные, полученные в работе Шишкина и Гернет [16]. В указанной работе были проведены опыты осаждения хрома на неподвижном и вращающемся катодах, и установлено, что выход по

току металла при вращении катода уменьшается; кроме того, плотность тока, при которой начинается выделение хрома, на неподвижном катоде ниже, чем на вращающемся. Эти наблюдения находят удовлетворительное объяснение, если источником металлического хрома рассматривать анионы CrO_4^{--}. В самом деле, как уже отмечалось, для осуществления нормального процесса гальванического хромирования должны быть созданы вполне определенные условия. Одним из таких условий является соблюдение pH прикатодного слоя в таких пределах, которые бы способствовали появлению в достаточном количестве ионов CrO_4^{--}, необходимых для достижения потенциала их восстановления до металлического хрома. Перемешивание электролита, как и повышение температуры и концентрации CrO_3, затрудняют рост pH прикатодного слоя и соответственно концентрации ионов CrO_4^{--}, в то время как в покоящемся электролите эти условия достигаются при более низкой плотности тока.

Аналогичным образом объясняется и снижение выхода по току на вращающемся катоде. При вращении катода концентрация ионов $Cr_2O_4^{--}$, CrO_7^{--}, из которых образуется металлический хром, ниже, чем у неподвижного электрода. Кроме того, в условиях, когда pH постоянно, можно считать лимитирующей скорость реакции превращения бихроматного аниона в хроматный по уравнению:

$$2CO_4^{--} + 2H+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O,$$

хотя известно, что эти превращения происходят мгновенно. Другой причиной, которая может привести к снижению выхода по току хрома в процессе электролиза, может явиться накопление коллоидных частиц $Cr(OH)_3$, которые образуются в процессе электролиза по уравнению (4). Образовавшиеся коллоидные частицы $Cr(OH)_3$ создают вблизи катода все более плотный фильтр, препятствующий доступу $Cr_2O_7^{--}$, переходящих в дальнейшем CrO_4^{--}, к электроду. Точка гидратообразования $Cr(OH)_3$ может приблизительно указать на необходимую для осаждения хрома величину pH прикатодного слоя. Так, начало гидратообразования было нами экспериментально установлено близким к пяти. По литературным данным эта величина колеблется между 5,3 [7] и 6 [17]. На основании чего можно предполагать, что pH, при котором происходит нормальный процесс электроосаждения металлического хрома, не может превышать 4,5.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены особенности электроосаждения хрома из растворов хромового ангидрида с небольшим содержанием серной кислоты. Приведены измерения потенциалов хрома в отсутствие тока. Показано, что «равновесные» потенциалы хрома весьма неустойчивы по времени и сильно зависят от материала и свойств поверхности электрода и адсорбционных процессов.

2. Приведены измерения поляризационных кривых в растворах CrO_3 различной концентрации (от 10^{-3} до $3N$). Установлено, что I—E кривые в концентрированных растворах CrO_3 состоят из трех ветвей, соответствующих процессам:

$$1.\ Cr_2O_7^{--} \longrightarrow Cr^{+++};$$

$$2.\ Cr_2O_7^{--} \longrightarrow Cr^{+++} \text{ и } 2H^+ \longrightarrow H_2;$$

$$3.\ CrO_4^{--} \longrightarrow Cr \text{ и } 2H^+ \longrightarrow H_2.$$

3. Изучено влияние температуры, концентрации и перемешивания электролита на кривые потенциал—плотность тока, показано, что поля-

ризация при восстановлении хроматных анионов на катоде не может быть объяснена концентрационными затруднениями и имеет явно выраженный химический характер.

4. Исходя из возможности непосредственного восстановления на катоде хроматных анионов, объяснены многие опытные факты, не нашедшие до настоящего времени удовлетворительного толкования.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
29.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Libreich, Zs. Electroch., 27, 452, 1921; 28, 367, 1922; 30, 186, 1924; 33, 69, 1927.
2. Sargent, Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 37, 479, 1920.
3. E. Müller, Zs. Elektroch., 32, 399, 1926; 35, 233, 1929.
4. А. И. Левин, А. И. Фаличева, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 95, 1954; А. И. Левин и А. И. Фаличева, Журн. физ. химии, 28, 1652, 1954.
5. А. И. Левин, Е. А. Укше, В. С. Колеватова, ДАН, 87, 97, 1952.
6. О. А. Есин, А. И. Левин, Журн. общ. химии, 5, 1303, 1935.
7. N. Hacherman, A. Powers, Journ. Phys. Chem., 57, 139, 1953.
8. А. И. Левин, Труды УИИ, Сборник, 27, 3, 1947. Свердловск.
9. А. Г. Самарцев, К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии, 5, 854, 1934.
10. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
11. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 5, 17, 1949.
12. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697, 1953.
13. J. J. Lingeine, J. M. Kolthoff, Jour. Amer. Chem. Soc., 62, 852, 1940.
14. Е. А. Укше и А. И. Левин, Журн. физ. химии, 28, 1859, 1954.
15. Б. П. Наденинский, Введение в аналитическую химию, Госхимиздат, 1953, 1928.
16. В. В. Шишкин и Е. В. Гернет. Вестник металлопромышленности, № 1, 1938.
17. И. М. Кольтгофф и Е. В. Сендал, Количественный анализ, ГОНТИ,