

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА

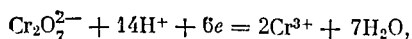
А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев

Интерес к механизму электровосстановления хромовой кислоты привлекает большое число авторов главным образом в связи с тем, что этот процесс является пока единственным источником получения электролитического хрома [1]. Как известно, хром получается на катоде при электролизе хромовой кислоты с добавкой сульфат-ионов или некоторых других анионов [2].

По общепринятому мнению, введение в качестве добавок ионов SO_4^{2-} или других анионов объясняется тем, что они частично разрушают образующуюся в процессе электролиза на поверхности катода пленку и тем самым способствуют проникновению ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ к электроду и их восстановлению [3]. Геришер [4] отмечает, что пленка имеет небольшую толщину в два-три молекулярных слоя и сама является достаточно электропроводной. Роль серной кислоты, по его мнению, заключается в том, что она препятствует утолщению пленки. Кольтгоф и другие [5] считают, что пленка состоит из окислов или гидроокиси хрома и имеет толщину мономолекулярного слоя.

Известно, что при поляризации электрода в хромовой кислоте в присутствии и в отсутствие серной кислоты идут качественно отличные реакции, а именно: в присутствии ионов SO_4^{2-} при сравнительно небольшой поляризации электрода происходит только восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния, а в отсутствие ионов SO_4^{2-} , независимо от природы металла катода, происходит незначительное выделение металлического хрома, и весь ток практически расходуется на выделение водорода.

Несмотря на то что потенциал восстановления реакции

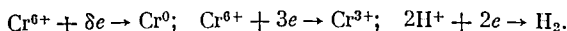


по термодинамическим данным равен $+1,3$ V, в отсутствие ионов SO_4^{2-} хромовую кислоту не удастся восстановить *, даже если потенциал электрода смещается в отрицательную сторону более чем на $1-2$ V. Кажется сомнительным, чтобы молекулярные слои окиси, гидроокиси и хромата хрома, которые являются достаточно электропроводными, могли бы препятствовать восстановлению хромовой кислоты при поляризации электрода до столь отрицательной величины. Поэтому маловероятно, что роль серной кислоты заключается только в разрушении пленки или в препятствии ее утолщению.

При рассмотрении механизма восстановления хромовой кислоты следует строго разграничить области потенциала, в которых идет реакция восстановления на катоде. Поляризационные кривые, снятые в хромовой кислоте, показывают, что условия, при которых идет процесс восстанов-

* Странно, что этот факт отсутствия восстановления хромовой кислоты на электроде приводится как подтверждение того, что на поверхности электрода находится пленка, не проницаемая для хромат-ионов [3].

ления, можно разделить в основном соответственно двум участкам кривой [6], а именно участку ab (до потенциала 0,7 В) и участку cd (рис. 1). При потенциалах, соответствующих участку ab , идет исключительно процесс $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. При повышении потенциала электрода выше 1 В (н. к. э.) (участок cd) на электроде одновременно протекают три реакции:



Таким образом, при электролизе хромовой кислоты в основном имеются две области потенциалов, в которых характер протекающих реакций отличается друг от друга. В этой связи рассмотрим изменения, происходящие на границе фаз электрод — раствор соответственно каждой из этих областей потенциалов.

О пленке, образующейся на поверхности электрода

Как видно из кривых рис. 1, реакция $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в присутствии H_2SO_4 протекает при значительно более положительных потенциалах, чем в случае, когда в электролите отсутствуют ионы SO_4^{2-} и когда на катоде восстанавливаются практически только ионы водорода.

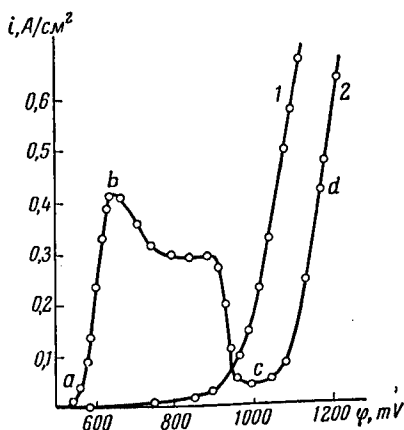


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые в хромовой кислоте на хромовом катоде. Кривая 1 снята в отсутствие серной кислоты; 2 — снята в присутствии 5 г/л H_2SO_4

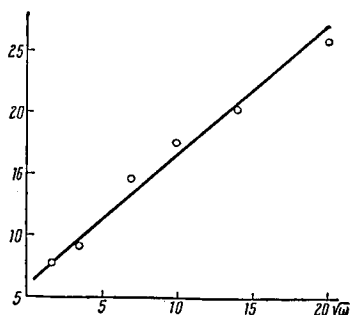


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ от скорости перемешивания электролита

Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в сильной степени зависит от материала катода [7]. Кроме того, скорость этой реакции на одном и том же катоде зависит от скорости подачи восстанавливающегося вещества к электроду, т. е. с перемешиванием электролита скорость восстановления увеличивается приблизительно по закону $i = k\sqrt{\omega}$, где i — плотность тока, ω — частота колебаний электрода * (рис. 2). Эти экспериментальные факты показывают, что в области потенциалов ab (рис. 1), где идет восстановление хромовой кислоты до трехвалентного хрома, восстановление протекает практически без заметной химической поляризации, и наблюдаемая поляризация в основном является концентрационной, поэтому можно считать, что на поверхности электрода не имеется пленки, препятствующей восстановлению хромовой кислоты.

Совершенно иные условия создаются на электроде в области потенциалов cd (рис. 1), когда наряду с выделением водорода происходит восста-

* Кривая рис. 2 снята Г. И. Червовой.

новление хромовой кислоты до металлического и трехвалентного состояний. Ряд фактов показывает, что в этом случае на поверхности электрода имеется пленка, препятствующая процессу катодного восстановления.

Наличие аномального хода поляризационной кривой (участок *bc* рис. 1), когда с повышением потенциала электрода сила тока падает, указывает на образование пленки на электроде, резко тормозящей реакцию восстановления, поскольку в этом случае аномальный ход нельзя объяснить перезарядкой поверхности электрода из-за значительного положительного значения нулевого заряда поверхности хрома [8].

Существование пленки на поверхности электрода в области потенциалов *cd* также обнаруживается при исследовании изменения силы тока во времени [9]. Эти исследования показали, что в присутствии серной кислоты скорость протекания электрохимической реакции в момент включения тока очень велика и резко тормозится в процессе электролиза, а в отсутствие ионов SO_4^{2-} — резкого спада тока во времени не наблюдается. Этот метод для выявления торможения скорости электрохимической реакции в процессе электролиза при электроосаждении хрома был также применен Гершером [4] и Шлугером [10] для обнаружения наличия пленки на поверхности электрода.

Из изложенного вытекает, что в присутствии ионов SO_4^{2-} в области потенциала *ab* (рис. 1) скорость процесса $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ определяется скоростью подачи вещества электроду, и не наблюдается торможения электрохимической реакции, связанного с наличием на поверхности электрода пленки, а в области потенциала *cd* на электроде образуется пленка, препятствующая процессу восстановления, и скорость электрохимической реакции перестает зависеть от скорости подачи восстанавливающегося вещества к электроду.

Роль чужеродных анионов при восстановлении хромовой кислоты

Как указывалось выше, общепринятыми являются взгляды, что действие SO_4^{2-} -ионов в процессе электроосаждения хрома сводится к растворению, разрыхлению или утончению пленки. Однако, как видно из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1), введение в электролит серной кислоты не только не облегчает, но, наоборот, значительно затрудняет процесс восстановления. Для прохождения тока одной и той же величины потенциал электрода в последнем случае становится отрицательнее более чем на 100 мВ. Этот экспериментальный факт находится в противоречии с общепринятым взглядом, считающим, что ион SO_4^{2-} разрыхляет пленку и облегчает процесс восстановления хромовой кислоты на электроде.

Роль серной кислоты в процессе восстановления хромат-ионов можно объяснить на основании изучения плотности тока как функции потенциала при различных концентрациях серной кислоты (рис. 3). На рисунке дана зависимость тока от потенциала электрода, полученная методом постоянного электродного потенциала для различных концентраций серной кислоты. Как видно из кривых, максимальный ток увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты в электролите. Зависимость величины максимальной плотности тока от

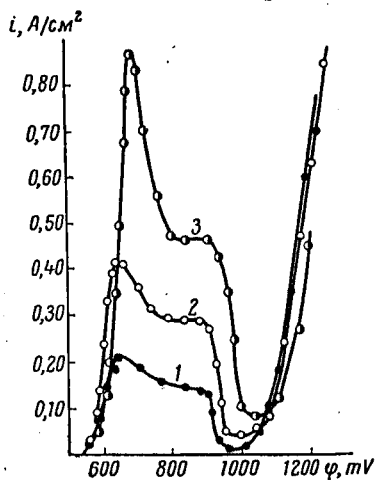


Рис. 3. Зависимость плотности тока от потенциала электрода для хромового катода в присутствии различных количеств серной кислоты: 1 — 2,5 г/л H_2SO_4 ; 2 — 5 г/л H_2SO_4 ; 3 — 10 г/л H_2SO_4

нний ток увеличивается с увеличением концентрации серной кислоты в электролите. Зависимость величины максимальной плотности тока от

концентрации серной кислоты дана на рис. 4. Из кривой видно, что скорость восстановления линейно меняется с концентрацией серной кислоты.

Полярографические исследования восстановления хромовой кислоты показали [5, 11], что при малых концентрациях хромат-ионов ($0,01—0,001 M$) восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ линейно меняется от исходной концентрации их *. Приведенные экспериментальные результаты показывают, что скорость восстановления зависит как от концентрации хромовой кислоты, так и от концентрации серной кислоты.

Эти опыты дают основание предполагать, что хромовый ангидрид с серной кислотой образует химическое соединение, которое восстанавливается на электроде. Естественно, что в этом случае скорость восстановле-

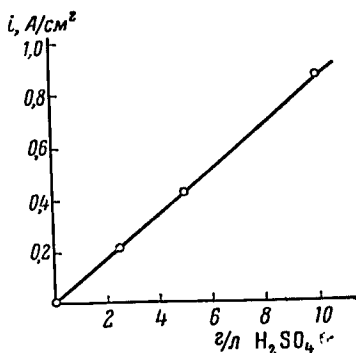


Рис. 4. Зависимость величины максимальной плотности тока процесса $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ от концентрации H_2SO_4 в электролите

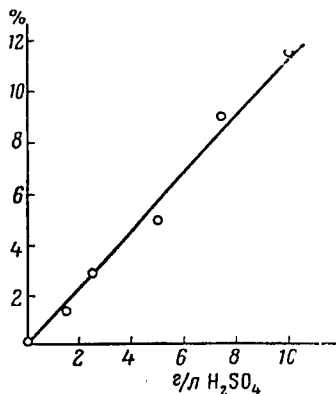


Рис. 5. Зависимость степени восстановления хромовой кислоты атомарным водородом от концентрации серной кислоты в электролите

ния будет зависеть от наличия обоих компонентов в электролите, и в отсутствие серной кислоты восстановление не должно происходить. Следует отметить, что в литературе имеются указания на существование подобных соединений. Состав таких соединений еще недостаточно изучен.

Таким образом, роль серной кислоты по этим представлениям сводится к тому, что серная кислота образует с хромовой кислотой продукты, которые легко восстанавливаются на электроде. Наличие в растворе такого вещества, которое легко может восстанавливаться при значительных положительных потенциалах, оказалось возможным обнаружить воздействием атомарного водорода. При изучении восстановления растворов смеси хромовой и серной кислот было обнаружено восстановление хромат-ионов до трехвалентного состояния атомарным водородом [11]. Результаты эксперимента представлены на рис. 5. Опыты проводились следующим образом. Была приготовлена серия растворов, содержащих 250 г/л хромового ангидрита и различные концентрации серной кислоты (от 0 до 10 г/л H_2SO_4), и по методу, описанному И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкин-ным [13], через каждый раствор было пропущено одно и то же количество атомарного водорода, после чего определялось количество образовавшегося трехвалентного хрома. Как видно из рис. 5, количество восстановившейся хромовой кислоты растет пропорционально количеству серной кислоты в растворе, и в отсутствие серной кислоты восстановления хро-

* При полярографическом исследовании хромовой кислоты в качестве фона была взята 0,1 N HCl, которая одновременно выполняла функцию добавки чужеродных анионов, вводимых в ванну для хромирования.

мовой кислоты не наблюдается. Эти опыты показывают, что, как и в случае электрохимического восстановления, восстановление иона шестивалентного хрома до трехвалентного состояния атомарным водородом возможно только в присутствии серной кислоты.

Характер протекания на электродах реакций при различных потенциалах

Процесс восстановления хромат-ионов является очень своеобразным и интересным примером в электрохимии, показывающим, что энергетические условия восстановления на катоде в области низких потенциалов (рис. 1, участок *ab*) совершенно отличаются от условий при высоких потенциалах (участок *cd*). Так, на хромовом электроде при поляризации электрода до потенциала $\varphi = 0,7$ V, весь ток расходуется на восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния. Как показывает опыт, при этом совершенно не происходит вы-

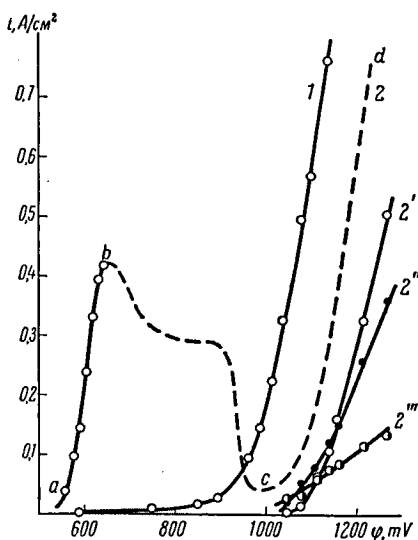


Рис. 6

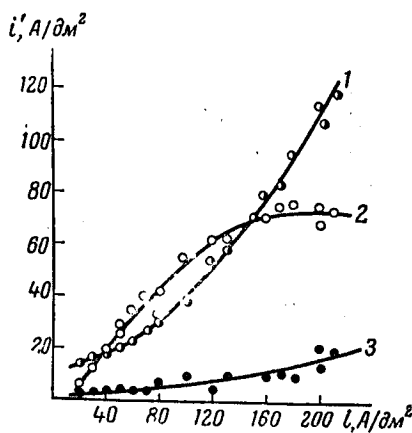


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость плотности тока от потенциала катода при катодной поляризации хромового электрода в растворе хромовой кислоты. 1 — в отсутствие H_2SO_4 ; 2 — в присутствии 5 г/л H_2SO_4 ; 2' — для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$; 2'' — для реакции $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; 2''' — для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

Рис. 7. Зависимость скорости протекания отдельных реакций от суммарной плотности тока в процессе электроосаждения хрома. 1 — $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; 2 — $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$; 3 — $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

деления водорода и металлического хрома, так как эти процессы протекают при значительно более отрицательных потенциалах.

Однако при потенциалах выше 1V наблюдается резкое торможение реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, идущей без заметных препятствий при более положительном потенциале катода. На рис. 6 представлены кривые зависимости скорости восстановления ионов от потенциала электрода, полученные в растворе 250 г/л CrO_3 и 5 г/л H_2SO_4 . Как указывалось выше, в области потенциалов *cd* поляризующий ток распределяется между тремя реакциями. Кривыми 2', 2'' и 2''' представлена зависимость плотности тока от потенциала электрода соответственно для реакций $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$, $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Из этих кривых видно, что добавка серной кислоты резко затрудняет процессы восстановления $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ и $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в этой области потенциалов и тем самым способствует восстановлению хромовой кислоты до металла. Это указывает, что энергетические условия для реакции восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния для участков *ab* и *cd* совершенно различны.

Естественно предположить, что различные условия восстановления в разных областях потенциалов (*ab* и *cd* рис. 1) связаны с наличием и отсутствием на поверхности электрода пленки, тормозящей процесс восстановления.

Прежде чем рассматривать эти различия в условиях и характере протекающих реакций, отметим, что, как было показано в ряде работ [13, 14], при восстановлении шестивалентного хрома до металла не образуется стабильных промежуточных трехвалентных ионов хрома. Кроме того, весьма важным является установленный в последнее время в нашей лаборатории экспериментальный факт [15], согласно которому предельный ток достигается для реакции восстановления шестивалентного хрома до металла и до трехвалентного состояния одновременно. На рис. 7 представлены кривые зависимости скорости протекания отдельных реакций от суммарной плотности тока. Как видно из кривых, предельный ток достигается для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ при плотности тока 160 A/дм^2 , в то время как для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ скорость плавно возрастает с увеличением суммарной плотности тока. Достижение предельной скорости для одной реакции и отсутствие таковой для другой реакции показывают, что эти реакции идут различными путями.

Поскольку в области потенциалов *ab* (рис. 1) на поверхности электрода происходит только восстановление $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, а обе реакции идут одновременно, только когда на катоде имеется пленка, то наиболее вероятным является то, что восстановление шестивалентного хрома до металла происходит из веществ, входящих в состав пленки, восстановление которых облегчено из-за их адсорбированного состояния. Можно полагать, что скорость процесса $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ будет определяться скоростью образования пленки. Восстановление же шестивалентного хрома до трехвалентного состояния в основном происходит в прикатодном слое атомарным водородом.

Таким образом наличие пленки на поверхности электрода резко меняет энергетические условия в приэлектродном слое, смещая потенциал катода в отрицательную сторону и способствуя изменению характера электродной реакции, в результате чего становится возможным восстановление шестивалентного хрома до металлического состояния.

Выводы

1. Показано, что при восстановлении хромат-ионов на хромовом электроде поляризационная кривая имеет в основном две области, отличающиеся по характеру протекания электродной реакции.

2. Показано, что энергетические условия на электродах в области низких и высоких потенциалов резко отличаются друг от друга. При высоких потенциалах наблюдается резкое торможение реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, скорость которой при низких потенциалах определяется в основном скоростью подачи ионов.

3. Показано, что в области более положительных потенциалов в присутствии SO_4^{2-} на поверхности электрода не образуется пленки, препятствующей процессу $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (до $0,7 \text{ V}$), в то время как при более отрицательных потенциалах (выше 1 V) образуется пленка, тормозящая реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$.

4. Показано, что восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного состояния атомарным водородом осуществляется в присутствии серной кислоты и совершенно не идет в отсутствие серной кислоты.

5. Показано, что реакция восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ и $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в области потенциалов электроосаждения хрома идет различными путями.

6. Высказано предположение, что вводимые добавки ионов в процессе электроосаждения хрома образуют химическое соединение с хромовой кислотой, которое может восстанавливаться как на электроде, так и атомарным водородом.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металлургиздат, т. 1, 1953; М. Л. Перцовский, Пористое хромирование, Машгиз, 1949; Р. Бельфингер, Твердое хромирование, Машгиз, 1947.
2. А. Н. Сысоев, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957; Б. М. Семин, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
3. Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева, А. Тимохин, Вестн. металлопром-сти, № 4, 5, 6, 8, 11, 1934; E. Liebreich, Z. Elektrochem., 40, 73, 1934; E. Müller, Arch. Metallkunde, 2, 110, 1948.
4. H. Gerischer, M. Kappel, Z. phys. Chem., 8, 258, 1956.
5. J. M. Kolthoff, A. M. Shams, El Din., J. Phys., Chem., 60, 1564, 1956.
6. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР, 98, 605, 1954.
7. R. Weiner, Z. Elektrochem., 42, 377, 1936; D. Reinowski, С. А. Кпогг, Z. Elektrochem., 58, 709, 1954.
8. А. И. Левиц, А. И. Фаличева, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, Докл. АН СССР, 95, 105, 1954.
9. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Г. И. Червова, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
10. М. А. Шлугер, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
11. А. В. Памфилов, А. И. Попуханская, Укр. хим. ж., 22, 578, 1956.
12. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
13. F. Ogburn, A. Vrepper, J. Electrochem. Soc., 96, 347, 1949.
14. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Теория и практика хромирования, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
15. Д. Н. Усачев, А. Т. Ваграмян, Тр. Четвертого совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.

THE MECHANISM OF THE ELECTRODEPOSITION OF CHROMIUM

A. T. Vagramyan and D. N. Usachev (Moscow)

Summary

In the reduction of the chromate ion on a chromium electrode the polarization curve has been shown to possess in the main two regions, differing in the nature of the electrode processes taking place. The energy conditions at the electrodes were shown to differ in the region of low and high potentials. At high potentials a sharp retardation in the reaction $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ is observed, the rate at low potentials being largely determined by the rate of ion supply.

In the region of more positive potentials (up to 0.7V) in the presence of SO_4^{--} no film retarding the process $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ is formed on the electrode surface, whereas at more negative potentials (above 1V) a film forms hindering the reactions $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ and $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$.

The reduction of hexavalent chromium to the tri-valent state in the presence of sulfuric acid has been shown to be brought about by atomic hydrogen. In the absence of sulfuric acid the reaction does not take place. In the range of potentials of the electro-deposition of chromium the reduction reactions $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^0$ and $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ have been shown to take place in two different ways.

It has been suggested that the ionic additions introduced in the process of electro-deposition of chromium form a chemical compound with chromic acid that may be reduced both at the electrode or by atomic hydrogen.