

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

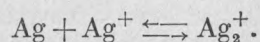
А. Т. ВАГРАМЯН

О ПАССИВИРОВАНИИ СЕРЕБРА ПРИ ЕГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 IV 1940)

Ряд появившихся за последние годы работ показал, что форма поляризационных кривых, а также структура электроосадка металлов тесно связаны со скоростью пассивирования свежееосажденной поверхности металла.

Вопрос же о том, чем обусловлено само явление пассивирования, до сих пор окончательно не выяснен. На этот счет были высказаны различные предположения. Согласно одним из них пассивирование поверхности катода является следствием ее окисления кислородом, растворенным в электролите. При этом на поверхности электрода образуется окисная пленка, затрудняющая непосредственный контакт между металлом и электролитом. Согласно другим предположениям пассивирование вызывается недостаточной очисткой электролита от следов органических загрязнений. Кроме того были высказаны и другие предположения; так, Кольшюттер и Торичелли полагают, что погруженный в электролит серебряный катод до начала электролиза пассивируется вследствие того, что на его поверхности происходит следующая реакция:



Вследствие этой реакции поверхность электрода сглаживается, что и ведет к его пассивированию. Пассивирование же электрода при прекращении электролиза Кольшюттер и Торичелли объясняют появлением разности потенциалов между отдельными частями поверхности катода вследствие их различной структуры и возникновением благодаря этому местных токов.

При изучении явления пассивирования для количественного определения его величины необходимо в качестве мерил иметь электролит, не вызывающий пассивирования. Казалось бы, что для нахождения такового можно воспользоваться зависимостью между силой тока и растущей поверхностью катода, впервые найденной Атеном и Борлейджем ⁽¹⁾. Согласно их наблюдениям активная поверхность электрода приспособляется к силе тока, причем плотность тока (d_2) остается постоянной. Эта зависимость есть следствие двух взаимно противоположных процессов—роста активной поверхности осадка и процесса ее пассивирования.

При одинаковой скорости этих процессов активная поверхность катода остается постоянной, чем и объясняется наблюдаемая Атенom и Борлейджем закономерность.

В том случае, когда на поверхности катода растет только один кристалл, то при постоянной силе тока он принимает форму нити с постоянным сечением.

Эта зависимость между активной поверхностью катода и силой тока не может иметь место в том случае, когда электролит не вызывает пассивирование поверхности электрода. Поэтому необходимым в качестве мерила, т. е. не вызывающим пассивирование, должен был бы являться такой электролит, при электролизе которого упомянутая закономерность не наблюдается. Однако в ряде опытов нами было замечено, что иногда эта закономерность нарушается и в тех случаях, когда имеющиеся в электролите загрязнения вызывают пассивирование катода, что было видно по формам поляризационных кривых. Поэтому метод этот не мог быть применен.

В 1910 г. Леблан заметил, что в начале электролиза происходит временное повышение катодной поляризации, в дальнейшем поляризация уменьшается до некоторого постоянного значения. Нами было показано⁽⁴⁾, что повышенная поляризация, наблюдаемая в начале электролиза, обусловлена малой начальной величиной активной поверхности катода. По мере протекания электролиза активная поверхность увеличивается, достигая при данных условиях опыта постоянной величины, чем и объясняется соответственный ход поляризационных кривых. Точно так же часть активной поверхности катода, погруженного в электролит (при разомкнутой цепи), с течением времени перестает проводить ток, вследствие чего в момент включения тока происходит повышение плотности тока и поляризации. Очевидно, что изменений катодной поляризации не должно быть после перерывов в электролизе на различные промежутки времени, если электролит не вызывает пассивирования поверхности катода.*

Кривую, соответствующую такому ходу поляризации, условимся называть нормальной кривой: такая кривая показывает неизменность величины поляризации в зависимости от продолжительности перерыва в электролизе (см. фигуру—пунктирная линия).

Такой ход кривой поляризации является, следовательно, доказательством чистоты электролита**, и это обстоятельство было использовано нами для нахождения электролита, не вызывающего пассивирования и могущего служить мерилем при изучении этого явления.

В настоящем сообщении приводятся данные, способствующие, как нам кажется, выяснению причин явления пассивирования.

Методика, примененная нами в настоящей работе, подробно описана в нашем предыдущем сообщении⁽⁴⁾. Следует только отметить, что в отличие от описанных раньше опытов в настоящей работе величина поляризации определялась не компенсационным методом, а при помощи короткопериодного гальванометра фирмы Cambridge Instrument. Company (чувств. $\infty 10^{-9}$ А). Это давало возможность определить величину поляризации сейчас же после включения тока.

Вначале электролит готовился из химически чистого азотнокислого серебра, предварительно дважды перекристаллизованного из бидистиллата. Однако кривая поляризации, полученная при электролизе этой соли, не совпадала с нормальной (см. фигуру, кривая II), что указывало на содер-

* То обстоятельство, что при выключении тока кристаллы серебра, находящиеся в электролите, на катоде подвергаются пассивированию и притом в тем большей степени, чем продолжительнее время перерыва электролиза, было впервые экспериментально показано Кольшуттером и Торичелли⁽²⁾.

Горбунова и Ваграмян⁽³⁾ нашли, что скорость пассивирования свежей поверхности катода при ее соприкосновении с электролитом при разомкнутой цепи происходит вначале быстро, а потом все медленнее.

** Под термином «чистый электролит» здесь условно подразумевается такой электролит, который не вызывает пассивирования.

жание в соли загрязнений. Поэтому в дальнейшем дважды перекристаллизированный препарат соли очищался от органических примесей путем их окисления в присутствии платинированной платины в атмосфере кислорода в течение суток и более. При электролизе раствора очищенной таким образом соли получалась кривая поляризации, не отклоняющаяся от нормальной кривой даже при продолжительности перерыва электролиза до 30 мин.

Как уже упомянуто было выше, в качестве предполагаемых причин пассивирования во время осаждения серебра в литературе отмечались следующие: наличие кислорода в электролите, изменение количества содержащегося в электролите полуvalентного серебра, влияние местных токов и, наконец, присутствие следов органических веществ.

Для определения влияния каждого из этих факторов нами были проведены следующие три серии опытов.

1. Если пассивирование вызывается образованием окисной пленки на поверхности катода за счет растворенного в электролите кислорода, то при тщательной очистке электролита от кислорода пассивирование не должно наблюдаться. Поэтому первая серия опытов проводилась электролитом, хорошо очищенным от следов кислорода. Для удаления растворенного кислорода перед снятием кривой через электролит пропускался ток азота, в котором следы кислорода и других примесей предварительно поглощались при прохождении азота над раскаленной медью и через ловушку с жидким воздухом.

В тех же условиях были проведены опыты и после предварительного насыщения того же электролита кислородом.

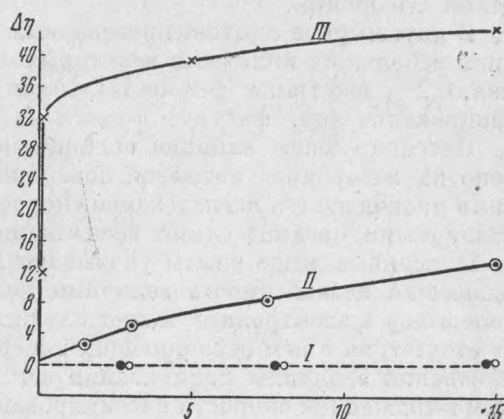
Последний получался электролитически и освобождался от следов водорода пропусканием над палладированным асбестом при 300° .

В обоих случаях кривые $\Delta\eta/t$ были одинаковы и показывали в пределах чувствительности отсутствие пассивирования (см. фигуру, кривая I).

Таким образом пассивирование нельзя объяснить образованием окисной пленки на катоде. Если образование ее и имеет место, это не препятствует дальнейшему осаждению металла.

2. Для проверки второго из указанных выше предположений нами были проведены два ряда опытов с электролитом, обогащенным ионами Ag_2^+ полуvalентного серебра, с одной стороны, и с электролитом, обедненным ими, — с другой. Все прочие условия электролиза были одинаковы. Обогащение и обеднение электролита ионами Ag_2^+ полуvalентного серебра производилось по методу, описанному А. Д. Обручевой⁽⁵⁾. В обоих случаях получались одинаковые кривые $\Delta\eta/t$, показывающие отсутствие пассивирования.

Таким образом наличие полуvalентного серебра в электролите в противоположность мнению на этот счет Кольшюттера и Торичелли также не является причиной пассивирования. Мы также не склонны принять и то объяснение Кольшюттера и Торичелли, согласно которому пассивирование серебра вызывается местными токами. В этом случае пассивирование



должно было бы наблюдаться и при работе с совершенно чистыми электролитами; между тем в описанных выше опытах пассивирования не наблюдалось.

3. В третьей серии опытов было прослежено влияние органических примесей. Как уже отмечалось выше, электролит освобождался от органических примесей окислением их током кислорода в присутствии платинированной платины.

Ряд опытов показал, что при электролизе очищенных таким образом электролитов пассивирования почти не происходит. Совершенно отсутствует пассивирование в тех случаях, когда очистка электролита окислением органических примесей и последующий электролиз производятся при сравнительно высоких температурах (60°). Такое влияние температуры может быть объяснено тем, что при повышенной температуре окисление органических примесей происходит полнее и электролит получается чище. С другой стороны, если пассивирование вызывается адсорбцией органических примесей поверхностью катода, то при повышенной температуре пассивирующее влияние их должно уменьшаться вследствие усиления десорбции.

В другом ряде опытов, проведенных в тех же условиях, но с прибавлением небольших количеств некоторых органических веществ, как, например, 0,2% декстрина (фирмы Кальбаум), наблюдалось очень сильное пассивирование (см. фигуру, кривая III).

Пассивирующее влияние органических примесей должно быть объяснено их адсорбцией активной поверхностью катода. В настоящее время нами продолжается исследование скорости отравления поверхности катода различными органическими веществами.

Описанные выше опыты указывают таким образом, что кривая, показывающая независимость величины поляризации от продолжительности перерывов в электролизе, может служить критерием чистоты электролита от отсутствия в нем отравляющих поверхность катода примесей. В случае изменений величины поляризации наклон кривой является количественным выражением скорости пассивирования электролитически осаждаемого металла.

Наличие кислорода в электролите, а также и наличие полувалентного серебра не являются причиной пассивирования серебра при его электроосаждении. Пассивирование не обусловлено также и местными токами; оно вызывается присутствующими в электролите следами случайных органических примесей.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы и внимание к работе.

Коллоидно-электрохимический институт
Академия Наук СССР

Поступило
8 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A ten u. Boerlage, Rec. trav. chim., 39, 720 (1920). ² Kohl sch ü t-
ter u. Torricelli, ZS. Elektrochem., 38, 213 (1932). ³ Горбунова и
Ваграмян, ДАН, IV, 443 (1934). ⁴ Ваграмян, ДАН, XXII, 243 (1939);
ЖФХ, 13, 34 (1939). ⁵ А. Д. Обручева, ЖФХ, II, 475 (1938).