

Beziehungen zwischen der Zahl der sich bildenden Kristallisationskerne und der Elektrolytkonzentration bei der Elektrolyse

Von A. T. Wahramian und S. A. Alemian

Das Studium des Einflusses der Elektrolytkonzentration auf die Zahl der sich bei der Elektrolyse bildenden Kristallisationskerne hat nicht nur theoretische, sondern auch grosse praktische Bedeutung. Jedoch ist zu bemerken, dass es in der Frage über den Einfluss der Konzentration des Elektrolyten auf die Struktur der kathodischen Metallabscheidung einander widersprechende Theorien und Meinungen gibt¹, sodass gegenwärtig diese Frage durchaus noch nicht als gelöst betrachtet werden kann. Die in der vorliegenden Arbeit angewandte neue Untersuchungsmethode wird möglicherweise zur Klärung dieser Frage beitragen.

Das quantitative Verhältnis zwischen der Konzentration des Elektrolyten und der Zahl der sich bildenden Kristallisationskerne ist in den vorher veröffentlichten Arbeiten² nicht genügend geklärt worden.

Zur Klärung der oben erwähnten Beziehung wurde von uns die folgende Methode angewandt. Als Elektrolyt wurde Silbernitratlösung benutzt; die Elektrolyse wurde in einem Glasgefäss mit 100 cm³ Elektrolyt ausgeführt.

¹ Glasstone, *Electrochemistry of Solutions*, New-York, 1930; O. Faust, *Z. anorg. Chem.*, **78**, 201 (1912); Glasunow, *Z. physik. Chem. (A)*, **167**, 399 (1934); Blum a. Bowden, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **44**, 397 (1923); Kremann u. R. Müller, *Elektromotorische Kräfte. Elektrolyse u. Polarisation*, 1931.

² Wahramian u. Alemian, *Z. der Sektion der Akad. der Wiss. d. UdSSR in Armenien* (im Druck).

Als Kathode wurde Platindraht von 1,0 mm $\varnothing$ benutzt. Dabei wurde der Kathodendraht in eine Glaskapillare eingeführt und eingeschmolzen, um einer Kristallbildung längs der Kathode vorzubeugen. Die Kathodenoberfläche wurde vor jedem Versuch durch Abkratzen mit einer Glasscheibe gereinigt.

Als Anode wurde in allen Fällen eine runde Silberplatte mit einem Loch in der Mitte benutzt. Diese Silberplatte wurde konzentrisch zur Kathode angebracht, damit die Stromlinien sich ziemlich gleichmässig über der ganzen Kathodenoberfläche verteilen (siehe Fig. 1).

Bei sämtlichen Experimenten blieb der Abstand zwischen Anode und Kathode stets unverändert. Die derart hergestellte Elektrolysier-

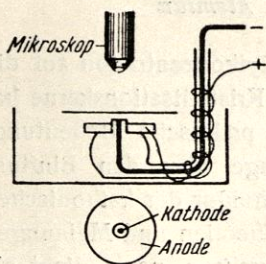


Fig. 1.
Schema der Elektrolysierzelle.

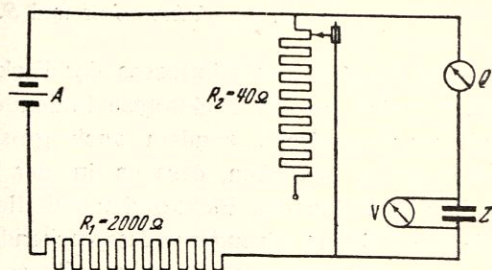


Fig. 2.

zelle wurde in das Elektrolysiergefäss gebracht, welches sich in einem Thermostaten befand.

Die Beobachtung der Kathodenoberfläche durch die Elektrolytschicht wurde während der Elektrolyse mit dem Mikroskop ausgeführt.

Um genaue Angaben über die Zahl der Kristallkerne, welche sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen während der Elektrolyse bilden, zu erhalten, muss eine statistische Untersuchungsmethode angewandt werden.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln bei der Durchführung der Versuche erscheint die Zahl der sich dabei bildenden Kristallisationszentren als eine veränderliche Grösse und schwankt innerhalb gewisser Grenzen nach dem Gaussschen Fehlergesetz.

Fig. 2 stellt ein Versuchsschema dar. Als Stromquelle diente ein Akkumulator A. Die konstante Spannung an den Elektroden wurde



Fig. 3.

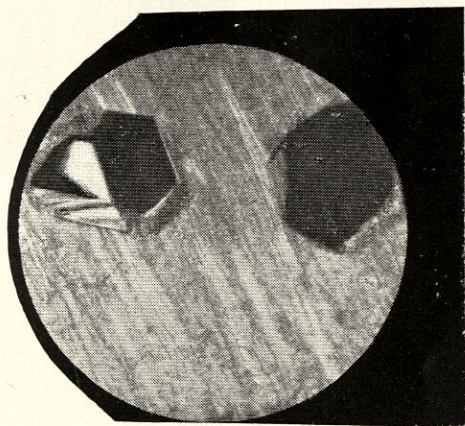


Fig. 4.

mittels der Rheostaten R_1 und R_2 aufrecht erhalten; die Spannung wurde an einem Voltmeter V abgelesen. Ein Galvanometer Q zeigte die Stromstärke an. Z bezeichnet die Elektrolysezelle.

Der Versuch wurde folgenderweise durchgeführt: nach Erneuerung und sorgfältigem Abwaschen der Kathodenoberfläche mit destilliertem Wasser wurde die Kathode in das Elektrolysiergefäß eingetaucht, wobei erst nach 3 Minuten der Strom eingeschaltet wurde (Wartezeit). Nach dem Einschalten wurden nach Ablauf von einigen Sekunden bei steigender Stromstärke im Gesichtsfelde des Mikroskops Kristalle sichtbar (siehe Mikrophotographien Fig. 3 u. 4, Plate 1).

Bei konstanter Elektrodenspannung während des Versuches hat sich die Zahl der dabei entstandenen Kristallisationskerne nicht vergrößert. Diese Erscheinung könnte auf Grund der Arbeiten von Erdey-Gruz und Volmer, Gorbunowa und Wahramian, Samartzew, Kohlschütter und Toricelli³ erklärt werden.

Die obengenannten Arbeiten weisen darauf hin, dass der Keimprozess der ersten Kristallisationskerne an der Kathode, bei der Elektrolyse einiger Metallsalzlösungen von einer Verzögerungserscheinung begleitet wird.

Dieser Verzögerungseffekt wird sogar bei der Metallabscheidung in einer gleichnamigen Kathode, wie z. B. bei der Abscheidung von Silber an einer Silberkathode beobachtet. Nach dem Entstehen von Kristallen an der Kathodenoberfläche steigt rasch auch die Stromdichte an, infolge einer Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche (von 0 bis $> 10^{-6}$ A). Nachstehend führen wir die Resultate der mit AgNO_3 verschiedener Konzentration angestellten Versuche an.

Sämtliche Versuche wurden unter streng definierten Bedingungen, d. h. bei sorgfältig konstant gehaltener Temperatur $t = 18^\circ \text{C}$, konstanter Spannung 32,2 mV an den Elektroden, gleicher Zusammensetzung der Elektrolyte und gleicher Bearbeitung des Elektrolyten und mit ein und derselben Elektrolysezelle ausgeführt.

Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle 1 dargestellt.

³ Kohlschütter u. Toricelli, Z. Elektrochem., **38**, 213 (1932). Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **157**, 182 (1931). Gorbunowa u. Wahramian, C. R. Acad. Sci. de l'URSS, **4**, 443 (1935). Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., (A) **172**, 157 (1935). Samartzew, C. R. Acad. Sci. de l'URSS, **7**, 478 (1935).

Tabe

Konzentration des Elektrolyten in Normalitäten	Zahl der Kristal												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	2	59	33	5	1								
1	2	27	38	20	9	3	1						
0,5	1	10	15	21	27	16	9	1					
0,25	0	0	2	3	2	8	9	10	21	13	8	5	4
0,1	0	0	0	0	1	3	2	3	0	2	3	1	3

Die Kurventafel ist nach den Daten dieser Tabelle (siehe Fig. 5) zusammengestellt; dabei ist auf der Ordinate der Wert 'der wahrscheinlichen Bildungen von Kristallisationszentren ($\frac{dN_{kz}}{N_{kz}}$) und

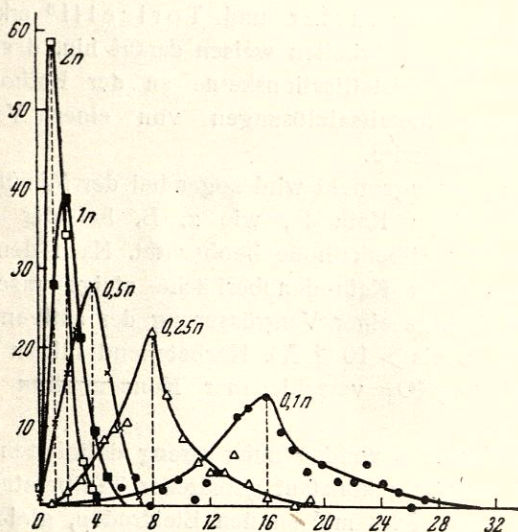


Fig. 5.

auf der Abszisse der Zahl die Kristallisationszentren n abgetragen. Die Kurven drücken die funktionale Abhängigkeit der Zahl der Kristallisationszentren von dem wahrscheinlichsten Wert für die Bildung von Kristallisationszentren aus.

Wie aus der Kurventafel zu ersehen ist, begegnen wir in diesem Falle einem Gesetz, welches dem bekannten Gesetz der

11e 1

Kristallisationszentren

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
4	6	3	1	0	0	1									
4	11	12	13	9	7	4	5	3	3	5	3	2	0	1	

Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell verwandt ist. Jedoch vergrößert sich mit der Verdünnung des Elektrolyten die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Zahlen der sich bildenden Kristallisationszentren; so z. B. sind, wie aus den Kurven, welche dabei ausgedehnter werden, zu ersehen ist, für eine 2 norm. Lösung — 5, für eine 1 norm. Lösung — 7, für eine 0,5 norm. Lösung — 8 Möglichkeitsfälle usw. festgestellt werden. Demzufolge verringert sich der absolute Wert für die wahrscheinlichste Zahl der entstehenden Kristallisationszentren.

Die wahrscheinlichste Kristallisationszahl bei einer 2 norm. AgNO_3 -Lösung ist 1. Mit der Verdünnung der Lösung vergrößert sich die Zahl der sich bildenden Kristallisationskerne. So ist für eine 1 norm. Lösung am wahrscheinlichsten das Auftreten von 2 Kristallisationskernen; für eine 0,5 norm. Lösung — von 4 Kristallisationskernen; für eine 0,25 norm. — von 8 und für eine 0,1 norm. Lösung — von 16 Kristallisationskernen.

Man kommt also auf Grund der von uns erhaltenen Daten zu der Feststellung, dass bei unter sonst gleichen Umständen der wahrscheinlichste Wert für die Zahl der sich bildenden Kristallisationskerne (n_m) umgekehrt proportional der Konzentration des Elektrolyten (C) ist:

$$C \cdot n_m = \text{const.}$$

Die Gleichungskonstante ist abhängig von der Temperatur, von der Zusammensetzung des Elektrolyten, von der Elektrodenspannung, von verschiedenen Zusätzen usw. Wir setzen unser Studium über die Abhängigkeit der Konstante für Silber, sowie auch für andere Metalle bei verschiedenen Versuchsbedingungen fort.

Zum Schluss drücken wir unseren herzlichen Dank aus dem
Abteilungsleiter für physikalische Chemie des polytechnischen In-
stitutes in Erewan Professor L. A. Rotinian für die wertvollen
Hinweise bei unserer Arbeit.

Sektion der Akademie der Wissenschaften
d. UdSSR in Armenien,
Erewan.

Eingegangen am
22. April 1937.