

К. М. ГОРБУНОВА

ФОРМА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Представлено академиком В. А. Клятвова)

В статье приводится материал, характеризующий влияние природы электролита и условий электролиза на форму и расположение кристаллов в осадках.

На основе сопоставления данных, полученных для водных растворов (Cd) и расплавленных солей (Ag, Ni, Co), делается попытка определения направления развития кристалла в зависимости от условий его роста и выявляются соответствующие выводы из теоретического рассмотрения форм равновесия с результатами, полученными при электрокристаллизации.

Строение и свойства электролитических осадков металлов в связи с формой и ориентацией кристаллов их составляющих!

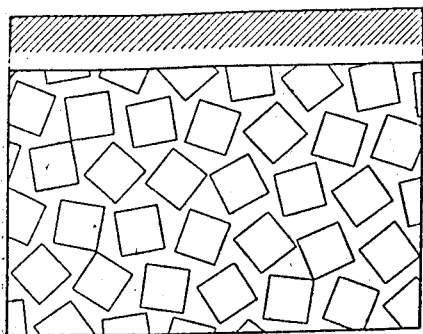
Вопрос о свойствах электролитических осадков тесно связан с вопросом об их структуре. Такими структурно-чувствительными свойствами являются: плотность (или пористость), блеск, твердость, прочность сцепления с основным металлом, а также способность поверхности осадка в большей или меньшей степени адсорбировать жировые и иные загрязнения.

Систематическое исследование формы электролитических осадков позволило Блюму и Раудону⁽¹⁾ создать классификационную схему, описывающую микроскопическое строение типичных осадков. Описание структуры электролитических отложений, основанное на различиях в форме межкристаллитных границ, различных под микроскопом, но кристаллографически не характеризующихся, многократно применялось и после работы Блюма и Раудона. Такая характеристика электролитических осадков была полезной при выяснении их некоторых технических качеств и казалась удовлетворительной для описания недетализированного механизма процесса выделения металла при электролизе.

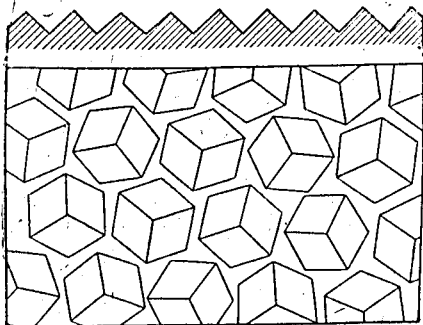
В течение нескольких десятилетий при исследовании электролитических осадков основное внимание уделялось одной из характеристик структуры, а именно степени дисперсности, т. е. было установлено, что повышение степени дисперсности кристаллитов, составляющих осадок, при достаточно высокой взаимосцепляемости кристаллитов, приводило к образованию более плотных, беспористых и блестящих осадков.

Степень дисперсности осадков устанавливалась вначале лишь визуально, затем с помощью микрофотографического исследования поверхности осадка, и протравленных шлифов их поперечных срезов. В более позднее время развитие рентгенографического метода рас-

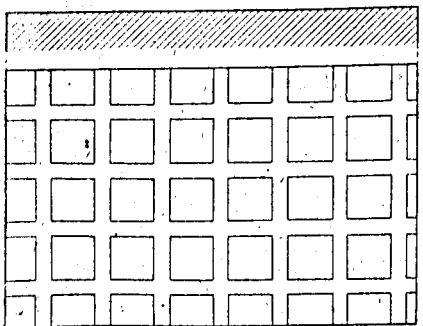
ширило возможности исследования в этой области и позволило хотя бы приблизительно судить о размерах кристаллитов высоко дисперсных осадков таких металлов, как Cr, Ni и др. Несколько позже было установлено наличие кристаллографически определенной взаимной ориентации кристаллитов осадков; ось текстуры при этом оказывалась перпендикулярной поверхности катода.



Фиг. 1а



Фиг. 1б



Фиг. 1в

Фиг. 1. Схема осадка, состоящего из кристаллов, имеющих форму куба: а) при оси текстуры $[100]$, б) при оси текстуры $[111]$, в) в случае ограниченной текстуры $[100]$

пять трехгранные углы, в вершине которых выходит ось третьего порядка; вероятность возникновения блестящих осадков при таком

осадков таких металлов, как Cr, Ni и др. Несколько позже было установлено наличие кристаллографически определенной взаимной ориентации кристаллитов осадков; ось текстуры при этом оказывалась перпендикулярной поверхности катода.

Вуд⁽²⁾ впервые указал на возможную зависимость блеска и твердости осадков никеля от наличия текстуры, и экспериментально установил зависимость между блеском никелевых осадков и типом и направлением оси текстуры.

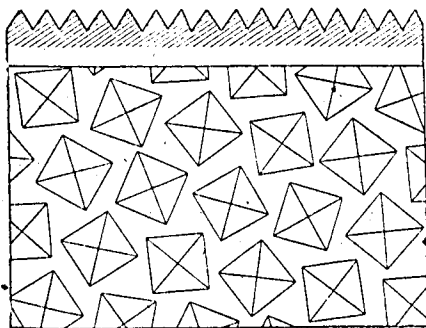
Более детальное исследование электролитических осадков показывает, что в характеристике их свойств, большое значение имеют данные о форме кристаллов их составляющих.

Рассматривая схематическое построение поликристаллического осадка из отдельных кристаллитов и предполагая однородность их формы, следует ожидать, что свойства осадка, и в частности свойства его поверхности, будут изменяться с переменой положения кристалла по отношению к плоскости катода. Возможные типы структур, возникающих, например, из кристаллов кубической системы, имеющих внешнюю форму куба¹, могут быть описаны следующими схемами (фиг. 1). При оси текстуры, совпадающей с направлением $[100]$ на поверхности осадка будут выступать грани куба (фиг. 1а); весьма вероятно, что построенный таким образом осадок — даже при относительно больших размерах составляющих его кристаллов — будет более блестящим, чем осадки, не обладающие текстурой, или с осью текстуры в другом кристаллографическом направлении, например, $[111]$ (фиг. 1б). В последнем случае на поверхности осадка должны высту-

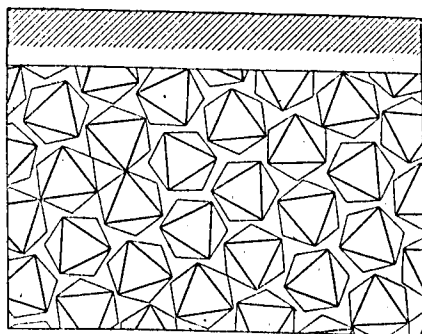
¹ Развитие подобной формы мы наблюдали для кристаллов серебра и меди, возникавших при электрокристаллизации в особых условиях.

расположении кристаллов мала. Для поликристаллических осадков типа (а) можно ожидать также более высокую плотность. Особые преимущества в этом отношении должны иметь осадки с ограниченной текстурой, когда помимо оси текстуры, перпендикулярной к поверхности, существует также взаимная ориентировка кристаллов в направлении параллельном плоскости катода (фиг. 1в). Подобные осадки возникают при электрокристаллизации металла на грани монокристалла⁽³⁾. Можно ожидать возникновение такой ориентировки также в случае поликристаллической структуры исходного катода, если созданы особые условия электролиза, при которых возникает некоторый градиент концентрации электролита вдоль поверхности катода.

Указанные схемы и выводимые из них заключения не являются общими для всех случаев осаждения металлов кубической системы, в частности для серебра и меди. В иных условиях электрокристал-



Фиг. 2а



Фиг. 2б

Фиг. 2. Схема осадка, состоящего из кристаллов, имеющих форму октаэдра: а) при оси текстуры $[100]$, б) при оси текстуры $[111]$

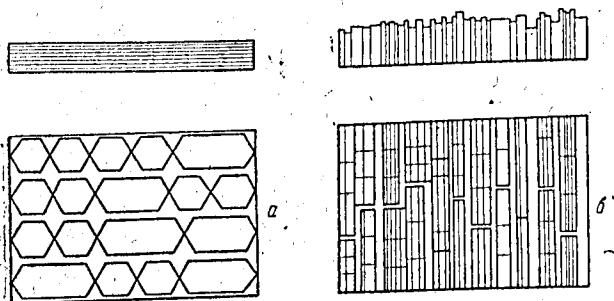
лизации, решающим из которых является природа электролита, тот же металл кристаллизуется в форме октаэдров. В этом случае соотношения в свойствах осадков с ориентацией кристаллов по оси $[100]$ и $[111]$ изменятся. При ориентации в направлении оси $[100]$ (фиг. 2а) на поверхности катода будут выступать четырехгранные углы, в вершине которых выходит ось четвертого порядка. Поверхность осадка при этом должна оказаться шероховатой и не блестящей. Иные соотношения получаются при оси текстуры $[111]$ (фиг. 2б). В этом случае на поверхности расположатся грани октаэдра и вероятнее, что осадок будет блестящим.

Схемы осадков металлов, кристаллизующихся в решетке гексагонального типа, будут в соответствии с формой кристаллов иметь иной характер; дальнейшее рассмотрение характерных типов осадков кадмия позволит их выявить. На фиг. 3 показана схема строения осадка с кристаллами (шестиугольные плоские таблицы), ориентированными плоскостью базиса $[0001]$ параллельно катоду (а) и перпендикулярно катоду (б); в соответствии с этим осадки первого типа должны быть более гладкими, блестящими, менее загрязняющимися и вероятно с более высокими защитными (от коррозии) свойствами, чем второго. Иная форма кристаллов может и в этом случае изменить соотношения.

Таким образом можно ожидать, что форма и расположение кристаллов будут сказываться как на поверхностных свойствах осадков (покрытий) — блеске, цвете и т. д., так и на их плотности (беспористости), определяя взаимосцепляемость кристаллов (ср. фиг. 1в и 2а).

Исследование кристаллов, полученных при электролизе, показало, что часто они возникают не в простой форме (например, куба или октаэдра и т. д.), а в форме комбинации с различным развитием на одном кристалле соответствующих простых форм. В этих случаях приведенные схемы должны быть усложнены.

В практических случаях электрокристаллизации наблюдаются более сложные соотношения, чем это вытекает из приведенных схем.



Фиг. 3. Схема осадка из кристаллов, имеющих форму плоских гексагональных призм; а) при оси текстуры $[0001]$, б) при оси текстуры $[1010]$

Отдельные кристаллы, составляющие осадок, не имеют возможности свободно развиваться и приобретать форму, характерную для данных условий электрокристаллизации. Одновременный рост многочисленных близко один около другого расположенных кристаллов, приводит к изменению в соотношении скоростей роста отдельных граней,

а следовательно и к искажению их формы. Искажение формы будет также вызываться и геометрическими условиями роста: отсутствием места для свободного развития кристалла в направлениях параллельных поверхности катода.

Следует обратить внимание на то, что и в самом процессе образования осадка может происходить смена внешних форм поверхностных частей кристаллов, составляющих осадок. Поэтому с течением времени электролиза (т. е. с толщиной осадка) внешние формы ограничения кристаллов на поверхности могут меняться, вызывая изменения в поверхностных свойствах металла (например, блеска, цвета и др.), нередко отмечаемые в практике гальваностегии. Однако, общая в данных условиях тенденция к преимущественному развитию той или иной формы кристалла и характера его ориентации на поверхности, выявляется в большинстве случаев образования поликристаллических осадков.

Такая тенденция обнаруживается в ряде случаев, приводимых в экспериментальной части этой работы и может быть выведена из представлений о равновесных формах кристаллов, т. е. таких формах, для которых имеет место минимум поверхностной энергии. К сожалению, количественным материалом о равновесных формах кристаллов мы не располагаем. Однако, метод Странского ⁽⁴⁾ позволяет приблизительно оценить вероятность образования отдельных кристаллических форм, отвечающих условиям равновесия. При выяснении причин, вызывающих появление различных форм, следует учитывать, что форма кристалла, возникающего при электролизе, есть форма роста, нередко значительно отклоняющаяся от равновесной формы, выведенной в предположении идеальных (равновесных) условий роста кристаллов.

Рост кристалла представляет собой процесс, развивающийся на границе двух фаз. Рассмотрение только сил, действующих между отдельными элементами кристаллической решетки, еще не дает однозначного представления об устойчивости отдельных элементов кристалла и о направлении процесса, возникающего при изменении условий. Учет сил взаимодействия между элементами кристаллической решетки и частицами (агрегатами молекул, молекулами и ионами) в растворе, вносит существенные коррективы в характеристику конечного или промежуточного состояния кристалла. Последнее особенно отчетливо выявляется в резком изменении формы кристалла при переходе от одного электролита к другому, или при введении некоторых специальных добавок. Однако вследствие трудности количественного учета сил, развивающихся на границе металл — раствор, при разрешении вопроса о форме кристалла ограничивались только рассмотрением сил, действующих между элементами кристаллической решетки, как это было сделано Странским. При этом отсутствие количественных данных о силах, действующих в решетке гомеопольярного типа, и в этом случае приводит лишь к приближенным качественным схемам.

Выведение подобной устойчивой (равновесной) формы кристаллов основывалось на сопоставлении теоретических скоростей отложения вещества на отдельных гранях кристалла. Скорость отложения кристаллизующегося материала, согласно Странскому и Каишеву, определяется «работой отложения», которая в свою очередь зависит от числа соседей различного сорта, с которыми взаимодействует выделяющийся атом (ион). При этом авторы исходят из допущения, что атомы во внешнем слое находятся в тех же условиях, что и атомы внутри решетки, и что работа отложения (или удаления) может быть охарактеризована взаимодействием выделяющегося атома (иона) с тремя видами соседних атомов, удаленных на расстояния $r_1, r_2 = r_1 \cdot \sqrt{2}, r_3 = r_1 \cdot \sqrt{3}$. Не имея данных для расчета сил, действующих на отдельный атом, Странский характеризует работу удаления (или отложения) на отдельной грани кристалла количеством атомов каждого вида, оказывающих воздействие на удаляемый (или осаждаемый) атом.

В табл. 1 даны полученные Странским и Каишевым величины, характеризующие работу отложения (φ) для отдельных граней гомеопольярного кристалла с решеткой куба с центрированными гранями, при учете воздействия на осаждаемый атом трех видов соседних атомов, (на расстояниях r_1, r_2 и r_3).

Таблица 1

Плоскость	(111)	(100)	(110)	(311)	(210)	(531)
φ	3/3/9	4/1/2	5/2/10	5/3/10	6/2/10	6/3/9

Следовательно, скорости роста отдельных граней располагаются таким образом, что наименьшее отложение материала происходит на октаэдрических гранях. Возрастание скорости отложения происходит вдоль ряда, записанного в таблице от грани (111) к грани (531).

Таким образом, путем анализа скорости роста различных граней, Странский и Каишев пришли к выводу, что наиболее сохраняющейся в кристалле гранью является октаэдрическая грань с некоторым

приглушением углов и ребер. Как можно видеть из таблицы, к тем же результатам можно прийти, если учитывать взаимодействие только самых ближайших атомов, так как почти во всех случаях ближайшие «соседи» оказываются определяющими.

Свой метод исследования равновесных форм кристаллов авторы применили также к кристаллам с решеткой гексагонального типа. На основе их данных следует ожидать, что кристаллы кадмия в условиях, близких к равновесным, будут ограничены простыми формами: базис — (0001), призма 1 — (1010), пирамида — (1011) и призма 2 — (1120). Эти выводы согласовались с экспериментами Страуманиса⁽⁵⁾, исследовавшего формы кристаллов кадмия и цинка, возникающих при конденсации паров металлов на стеклянной поверхности.

Как будет видно из дальнейшего, соображения Страусского находят себе применение и при исследовании форм кристаллов, возникающих при электрокристаллизации.

В настоящей работе приводится материал, характеризующий влияние природы электролита и условий электролиза на форму и расположение кристаллов в осадках. Обнаруживаемая зависимость некоторых свойств осадков от формы и расположения кристаллов подтверждает правильность описанных схем. На основе сопоставления данных, полученных для водных растворов и расплавленных солей делается попытка определения направления развития кристалла в зависимости от условий его роста и выявляется соответствие теоретически выведенных форм равновесия, с формами кристаллов, возникающих при электрокристаллизации.

2. Форма и расположение кристаллов кадмия в осадках, возникающих при электролизе водных растворов его солей

Внимание к вопросам структуры осадков кадмия связано с применением его в качестве защитного покрытия. Несмотря на имеющиеся в литературе разногласия по вопросу о сравнительной стойкости кадмиевых и цинковых покрытий, все же, первые покрытия оказываются более действительными при сравнительно малых толщинах. Имеются указания на то, что несмотря на более неблагоприятное положение в ряду потенциалов, кадмий в значительно более тонких слоях (0.005 мм) оказывает лучшее защитное действие, чем цинк (0.013 мм).

Фёрстер и Клемм⁽⁶⁾, применяя кислые растворы хлористого и сернистого кадмия, показали возможность получения в таких растворах довольно плотных и относительно толстых осадков металла. Исследователи указывают, что сернистый электролит оказывается более благоприятным в отношении образования дендритов, чем хлористый (в аммиачных растворах эта тенденция проявляется еще резче). Используя в качестве добавки крезолсульфоновую кислоту (применяемую в практике кадмирования), авторам удалось уменьшить дендритообразование и в сернистом растворе. Верник⁽⁷⁾ изучил влияние плотности тока и температуры на размеры кристаллов осадков. Автор отмечает, что хотя увеличение плотности тока, температуры и pH и ведет к образованию более плотного и мелкокристаллического осадка, однако в отсутствие добавок получить осадки, приближающиеся по качеству к осадкам из цинковых ванн, не удастся. Мюллер и Барчман⁽⁸⁾ отмечают зависимость между ходом (наклоном) поляризационной кривой ($J-e$) для данного электролита и структурой получающегося осадка.

Более резкая поляризация катода, по мере увеличения плотности тока, ведет к образованию мелкокристаллического осадка с меньшим количеством дендритов. Последнее становится понятным, если учесть, что образование дендритов связано с местным увеличением на них плотности тока, что, при большой склонности к поляризации в данном растворе, ведет к прекращению роста дендритов и к отложению металла в местах с меньшей плотностью тока (в углублениях), т. е. ведет к выравниванию поверхности осадка. При равных плотностях тока, концентрации Cd^{++} и pH—кривые поляризации кадмия располагаются в следующем порядке, в зависимости от характера аниона Cl' , Br' , SO_4'' , ClO_4'' , причем для хлористого электролита изменение поляризации с током наименьшее. Согласно наблюдениям авторов в этом же направлении происходит уменьшение размеров кристаллов и дендритообразования. Последнее находится в некотором противоречии с наблюдениями Фёрстера и Клемма⁽⁶⁾, описанными выше. В отношении влияния температуры на структуру осадка авторы отмечают, что несмотря на уменьшение поляризации с повышением температуры—структура осадка при этом все же становится мельче. Последнее обстоятельство они объясняют увеличением скорости диффузии ионов кадмия к катоду при возрастании температуры.

В этих исследованиях, так же как во многих других работах, касающихся структуры, совершенно не затрагивается вопрос о форме и ориентации кристаллов, имеющий особо важное значение для осадков, получаемых из кислых растворов и составленных из более или менее крупных кристаллов. Детальное микроскопическое изучение их формы позволяет выявить новые факторы, определяющие свойства осадков.

Рассмотрение условий, благоприятствующих возникновению «равновесных» форм кристаллов, позволяет ожидать для кадмия, имеющего низкую температуру рекристаллизации ($\sim 20^\circ$), появления устойчивых форм даже при электрокристаллизации из водных растворов.

В наших опытах были изучены осадки кадмия, выделенные из растворов хлористого кадмия и сернокислого кадмия. Мы рассмотрим обе серии осадков отдельно, так как структура их резко отличалась друг от друга.

Для получения электролитических осадков кадмия применялась система электролитических ячеек, в которых одновременно получались осадки при различных условиях, но при одинаковой температуре (14°) и одинаковой скорости перемешивания. Каждая ячейка представляла собой прямоугольный сосудик емкостью 50 см³, с узким стенкам которого были прижаты электроды, а в центре помещалась небольшая стеклянная мешалка. Как катод, так и анод отливались из кадмия «для анализа» (Кальбаум) в виде четырехугольных пластинок с отводом на одном конце. В специальных опытах осаждение производилось на катодах из прокатанного кадмия. Для защиты раствора от плазмы на анод при электролизе надевался мешочек из натурального шелка, предварительно обработанного в исследуемом растворе. Почти во всех случаях перед осаждением металла на катоде—последний подвергался анодному травлению в растворе того же состава, из которого затем производилось осаждение. Растворы электролита приготавливались из сернокислого кадмия и хлористого кадмия (Кальбаум), очищенных двукратной перекристаллизацией.

На ряду с микроскопическим исследованием строения осадка и формы кристаллов его составляющих (с помощью вертикального микроскопа с опак-иллюминатором и Федоровским столиком) — производилось исследование микроструктуры поперечных срезов. В качестве протравителя для шлифов использовался спиртовый раствор HNO_3 .

Чрезвычайная чувствительность процесса электрокристаллизации кадмия к отдельным факторам электролиза (концентрации электролита, плотности тока, природе электролита и добавкам к нему) выражалась в изменениях внешнего вида осадков, связанных с различиями микроструктуры и ограничения кристаллов.

а) Структура осадков из растворов хлористого кадмия

В этой серии опытов основной электролит имел состав: $2N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$. Все опыты, за исключением специальных, в которых изменялся тот или иной фактор, производились при плотности тока — 0.024 A/cm^2 при общем количестве ампер-часов электролиза — 0.084 Ah/cm^2 , температуре опытов 14° .

В нижеприведенных описаниях типичных осадков отмечается лишь тот фактор, который изменялся в данном опыте при сравнении всех остальных неизменными. В тех случаях, когда осадки получались в присутствии добавок, также поддерживались указанные условия.

Как будет видно из дальнейшего, на структуру осадков большое влияние оказывало строение основного катода, это обстоятельство каждый раз нами учитывалось. Мы применяли в качестве основного катода литые или прокатанные пластинки. В первом случае после травления поверхности катода на нем можно было различить крупные кристаллы кадмия. Структура поверхности прокатанных катонов была неразличима в этих условиях.

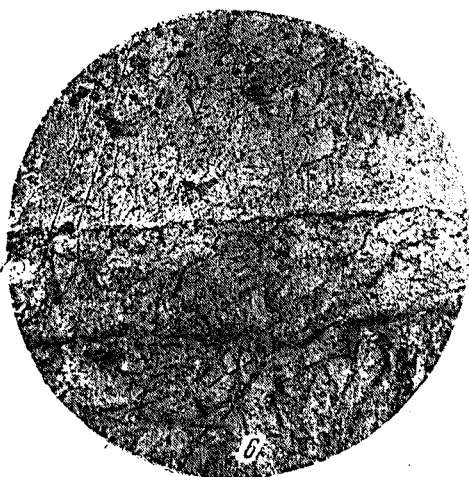
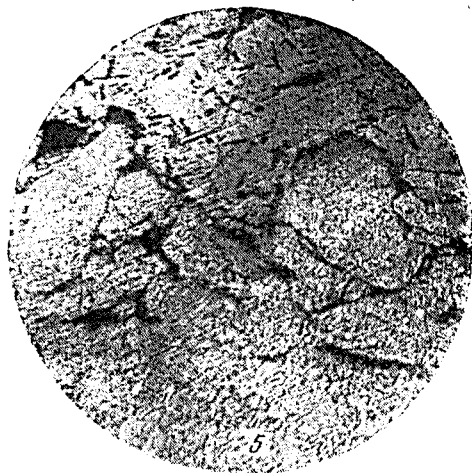
Осадок 1 был получен на литом катоде при описанных выше условиях; он представлял собой плотное связное образование. Общий вид показывал некоторое воспроизведение структуры (ледяной узор) основного катода. При увеличении в 7 раз установлена сравнительная однородность размеров кристаллитов, образующих поверхность. Кристаллиты не обладают правильными очертаниями (фиг. 4). Разрез осадка (фиг. 5) при 170-кратном увеличении указывает на продолжение структуры основного катода.

Осадок 2 возник в тех же условиях, что и 1, но на прокатанном катоде. Здесь не обнаруживается воспроизведения структуры основного катода. В остальных отношениях осадок мало отличается от предыдущего.

Осадок 3 был получен на литом катоде из раствора большей концентрации хлористого кадмия, а именно $6N \text{ CdCl}_2$. Общий вид осадка оказался более плотным и светлым. Кристаллы мельче. Согласно микрофотографии разреза осадка, видно, что размеры кристаллитов относительно велики (фиг. 6). При большем увеличении ($\times 200$) на поверхности наблюдаются кристаллиты пластинчатой формы, расположенные почти параллельно поверхности катода.

Осадок 4 получен также при высокой концентрации хлористого кадмия ($6N \text{ CdCl}_2$), но на прокатанном катоде. При небольшом увеличении ($\times 7$) можно заметить характерный вид пересекающихся полосок. Но при большем увеличении обнаружилось пластинчатое строение осадка (фиг. 7). Пластинки имели довольно правильные очертания и налагались друг на друга под малым углом к поверхности катода. Вид одного из кристаллов воспроизводится на фиг. 8. Рассмотрение микрофотографии разреза осадка (фиг. 9) указывает на слоистое строение осадка: табличкообразные кристаллы почти параллельно поверхности катода накладываются друг на друга.

Осадок 5 получен на литом катоде при низкой концентрации хлористого кадмия ($0.2N \text{ CdCl}_2$). Внешний вид осадка — темный губчатый. При 7-кратном



Фиг. 4. Кристаллы кадмия на поверхности осадка. Электролит $2N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$. Ув. 52

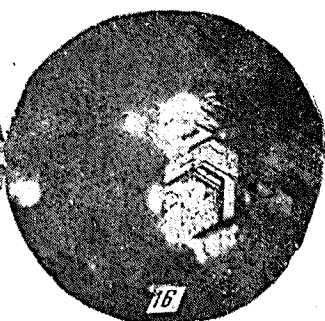
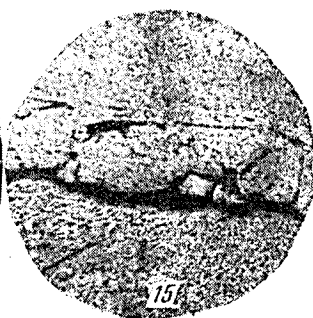
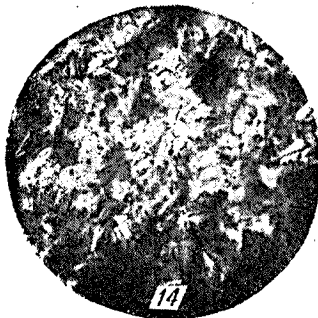
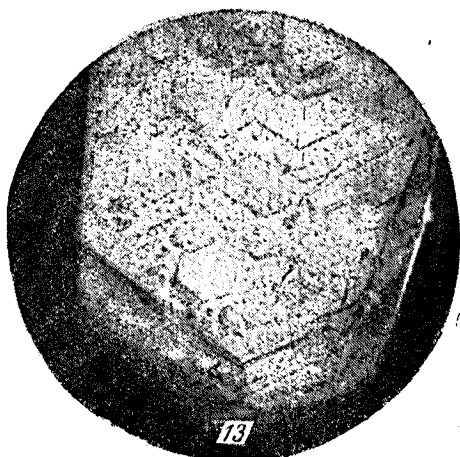
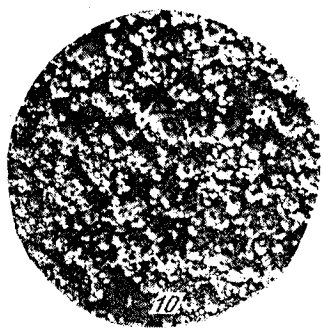
Фиг. 5. Разрез осадка кадмия, представленного на фиг. 14. Ув. 170

Фиг. 6. Разрез осадка на литом катоде. Электролит $6N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$. Ув. 113

Фиг. 7. Кристаллы кадмия на поверхности осадка на прокатанном катоде. Электролит $6N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$. Ув. 160

Фиг. 8. Кристаллы кадмия на поверхности осадка на прокатанном катоде. Электролит $6N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$. Ув. 284

Фиг. 9. Разрез осадка кадмия, представленного на фиг. 17. Ув. 180



Фиг. 10. Поверхность осадка кадмия, полученного на литом катоде при низкой концентрации электролита [$0.2N \text{ CdCl}_2 + 1N \text{ HCl}$]. Ув. 7

Фиг. 11. Поверхность осадка кадмия на литом катоде. Высокая плотность тока (0.072 A/cm^2). Ув. 175

Фиг. 12. Место соприкосновения пластинок кадмия, параллельных плоскости катода и перпендикулярных ей. Ув. 175

Фиг. 13. Плоский дендрит кадмия. Плотность тока 0.072 A/cm^2 . Ув. 175

Фиг. 14. Поверхность осадка кадмия на прокатанном катоде. Плотность тока 0.072 A/cm^2 . Ув. 150

Фиг. 15. Разрез осадка кадмия на литом катоде. Плотность тока 0.010 A/cm^2 . Ув. 170

Фиг. 16. Один из кристаллов из осадка кадмия, представленного на фиг. 25. Таблички параллельны плоскости катода. Ув. 150

увеличении было обнаружено, что он состоит из крупных кристаллов, плохо связанных с катодом (фиг. 10). При большем увеличении — очертания кристаллитов оказались неопределенными, закругленными.

Осадок 6 возник в тех же условиях, но на прокатанном катоде. Его структура ничем не отличается от структуры предыдущего.

Осадок 7 — повышенная плотность тока — 0.072 A/cm^2 , литой катод. Из общей картины поверхности катода было видно, что осадок воспроизводит структуру основного катода, кроме того, обнаруживается, что в одних местах осадок блестящий (более светлые места), в других — матовый. При 7-кратном увеличении заметны выступающие более крупные кристаллы на фоне мелких. При увеличении в 175 раз обнаруживается, что блестящие места катода составлены из табличеобразных кристаллов, налагающихся друг на друга и параллельных катоду (фиг. 11). При этом в матовых местах таблицы — кристаллы стоят ребром на катоде, что видно из снимка, отвечающего границе матовой и блестящей части осадка (фиг. 12).

Осадок 8. Так же высокая плотность тока — 0.072 A/cm^2 , катод — прокатанный. В отличие от предыдущего, над поверхностью осадка выступают довольно большие листообразные дендриты, которые при большем увеличении оказались правильно ограниченными монокристалльными пластинками, во время электролиза стоявшими ребром на катоде (фиг. 13). Общий вид осадка при 150-кратном увеличении дается на фотোগрафии (фиг. 14). Как видно кристаллы в осадке представляют собой пластинки, стоящие ребром на поверхности катода.

Осадок 9. Малая плотность тока — 0.01 A/cm^2 , меньшая, чем обычно, толщина осадка (0.03 Ah/cm^2). Катод — литой, обнаруживается воспроизведение структуры основного катода. Осадок плотный, однородный. Согласно микрофотографии разреза (фиг. 15) толщина осадка равна толщине крупных табличеобразных кристаллов, шестигранная форма которых хорошо видна при большом увеличении (фиг. 16).

Осадок 10 получен также при малой плотности (0.01 A/cm^2) тока, но на прокатанном катоде. Воспроизведение структуры основного катода не было замечено. Внешний вид осадка мало отличается от предыдущего.

Осадок 11. Температура 0° . Катод литой; воспроизведение структуры катода не заметно. Кристаллы более или менее равномерно развиты во всех направлениях (не плоские таблички), беспорядочно расположены (фиг. 17).

Осадок 12. Температура 60° . Катод — литой. Мелкие кристаллы неправильной формы, простым глазом неразличимы. Серый матовый осадок. На поверхности находятся более крупные кристаллические образования. Повидимому, величина кристаллов меньше, чем в предыдущем случае.

Осадок 13. Добавка желатин (0.66 г/л). Катод литой. Заметно воспроизведение структуры основного катода. Осадок матовый; дендриты отсутствуют. При увеличении ($\times 7$) заметна система удлиненных, под углом встречающихся кристаллитов. Это еще более четко видно при большем увеличении (фиг. 18). Видно, что таблички стоят ребром на катоде и встречаются друг с другом под углом. Увеличение концентрации желатина приводит к неплотному мелкокристаллическому осадку — неправильной формы кристаллитам.

Осадок 14. Добавка бруснина (0.5 г/л). Катод литой. Воспроизводится структура основного катода; осадок блестящий. Но края ветвистые образования около 2 мм длиной. При увеличении ($\times 7$) заметны удлиненной формы кристаллы. При большем увеличении видны кристаллиты неправильной удлиненной формы с раковинами между ними (фиг. 19).

Осадок 15. Добавка никотин-сульфата приводит к осадку, вид которого показан на фиг. 20 ($\times 7$). Осадок состоит из пластинок, сидящих ребром на катоде.

б) Структура осадков из растворов сернокислого кадмия

В этой серии опытов были следующие исходные условия: концентрация электролита — $2N \text{ CdSO}_4$ и $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$, плотность тока — 0.024 A/cm^2 , общее число ампер-часов — 0.084 Ah/cm^2 ; температура электролиза 14° .

Осадок 16 был получен в отмеченных условиях на литом катоде. Серый, мелкокристаллический осадок с дендритами. При большем увеличении обнаруживается, что форма кристаллитов равномерно развита во всех направлениях (не таблички), очертание нечеткое (фиг. 21).

Осадок 17. Пониженная концентрация — $0.2N$ $CdSO_4$ приводит к рыхлому осадку.

Осадок 18. Высокая плотность тока (0.072 A/cm^2) привела к увеличению размеров кристаллитов.

Осадок 19. Понижение плотности тока (0.01 A/cm^2) приводит к более мелким кристаллам, также неправильной формы. Стмечено воспроизведение структуры основного катода.

Осадок 20. Низкая температура — 0° . Внешний вид осадка существенных отличий от вида осадка при 14° не имеет. Однако, при увеличении ($\times 43$) заметна большая закругленность (нечеткость формы) кристаллитов (фиг. 22).

Осадок 21. Высокая температура 60° . Плотный прочно сидящий осадок, покрыт группами складок (фиг. 23). При большем увеличении заметны удлиненные кристаллиты неправильной формы.

Осадок 22. Добавка желатинны (0.66 г/л). На литом катоде слабо воспроизводится структура. Плотный мелкокристаллический светлосерого цвета осадок. При большем увеличении (фиг. 24), заметны возвышения, покрытые плоскостями, которые при еще большем увеличении проявляются в виде ребер пластинок, перпендикулярных катоду (фиг. 25).

Осадок 23. Добавка никотин-сульфата (1 г/л). Структура литого катода не проявляется. Осадок мелкозернистый, плотный, блестящий. При увеличении на поверхности видны очень характерно ограниченные плоскостями (0001) — кристаллиты (фиг. 26 и 27).

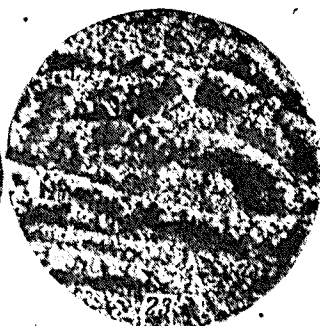
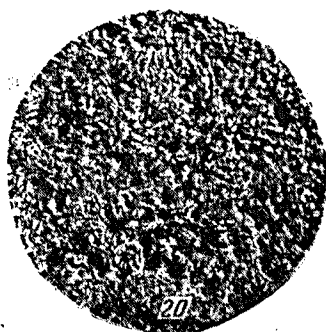
Осадок 24. Добавка бруцина (3.0 г/л) приводит к образованию мелкокристаллического плотного, ровного матового осадка (фиг. 28).

Останавливаясь на общей характеристике осадков, связанной со степенью дисперсности кристаллов в них, можно отметить, что при электролизе кислых растворов хлористого кадмия повышение концентрации, плотности тока и температуры приводит к уменьшению размеров кристаллов. При электролизе кислых растворов сернокислого кадмия повышение концентрации понижает размеры кристаллитов, но повышение плотности тока и температуры приводит к увеличению их.

Следует указать, что вариации в размерах кристаллитов незначительны, во всех нами исследованных случаях, за исключением растворов, содержащих бруцин и желатину, что видно из микрофотографий разрезов осадков. Повидимому основные различия, возникающие в осадках при изменении условий их образования, зависят от формы ограничения кристаллитов и их сочетаний. Это непосредственно вытекает из наблюдаемых нами форм кристаллитов, микрофотографии которых показаны на фиг. 7—31.

Анализ полученного нами материала заставляет обратить внимание на соотношения, полученные Страуманисом⁽⁵⁾ при кристаллизации кадмия и цинка из пара в присутствии газа, давление которого было больше 4 мм. Им было найдено, что при медленной конденсации кадмий образует шестигранные таблицы, ориентированные к поверхности подкладки таким образом, что плоскость базиса (0001) параллельна подкладке. В случае, если конденсация протекала на поверхности, покрытой слоем кадмия, с нарушенной путем тепловой обработки ориентацией кристаллов — пропеходил рост кристаллов уже имеющейся ориентации.

Таким образом, Страуманисом было установлено, что на индифферентной подкладке возникает указанная ориентация кристаллитов и дальнейший рост их строго воспроизводит структуру уже выделившегося осадка. Эта особенность кадмия воспроизводить структуру никелевых кристаллов была неоднократно обнаружена и нами при электрокристаллизации.



Фиг. 17. Поверхность осадка кадмия, полученного на литом катоде при низкой темп. электролиза (0°)

Фиг. 18. Поверхность осадка кадмия на литом катоде. Электролит содержал желатину. Ув. 42

Фиг. 19. Поверхность осадка кадмия. Электролит содержал бруцину. Ув. 164

Фиг. 20. Поверхность осадка кадмия. Электролит содержал никотин-сульфат. Ув. 7

Фиг. 21. Поверхность осадка кадмия. Электролит $2N \text{ CdSO}_4 + 1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; при 14° . Ув. 170

Фиг. 22. Поверхность осадка кадмия. Электролит $2N \text{ CdSO}_4 + 1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; при 0° . Ув. 43

Фиг. 23. Поверхность осадка кадмия. Электролит $2N \text{ CdSO}_4 + 1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; при 60° . Ув. 7



Фиг. 24. Поверхность осадка кадмия. Электролит содержал желатину. Ув. 44

Фиг. 25. Кристаллиты (соматоиды) кадмия в осадке, изображенном на фиг. 34. Ув. 100

Фиг. 26. Поверхность осадка кадмия. Электролит содержал никотин-сульфат. Ув. 175

Фиг. 27. Кристаллит из осадка, изображенного на фиг. 26. Ув. 280

Фиг. 28. Поверхность осадка кадмия. Электролит содержал бруцин. Ув. 7

• Фиг. 30. Линии роста в кристаллах кадмия. Ув. 150

Фиг. 31. Осадок кадмия с кристаллами-таблицами, расположенными перпендикулярно катоду. Плотность тока 0.072 А/см²

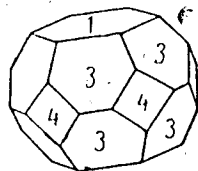
Фиг. 31 и 33. Общий вид осадка и дендрита для случая электрокристаллизации серебра из расплава $[AgNO_3.KNO_3.NaNO_3]$ при 225–300° и 0.1 А/см²

Страуманис отметил, что четкие по своей форме и достаточно большие по размерам кристаллы возникают при довольно высокой температуре поверхности подкладки. Так размеры кристаллитов (таблиц) изменялись от 0.01 мм до 0.6 мм при повышении температуры от 200 до 300° [измерено нами по микрофотографиям из работы Страуманиса (5)].

Однако, простота форм кристаллов, возникающих при конденсации кадмия и цинка, согласно данным Страуманиса (9), исчезала для последнего при давлении постороннего газа (водорода) меньше, чем 4 мм. Возникавшие при этом кристаллы представляли собой сложные комбинации различных форм [(0001), (1010), (1011), (1120)], равномерно развитые во всех направлениях, с одинаковой протяженностью отдельных граней (фиг. 29б). Таким образом, вместо простой табличеобразной формы (фиг. 29а), Страуманис получил при конденсации цинка в условиях большей чистоты среды разнообразные формы, от почти шестигранных (фиг. 29б) до пластинчатых — ребром стоящих на поверхности [комбинация (1010) с боков и (0001) и (0011) сверху]. Такое же влияние оказывала большая скорость конденсации металла. Вероятно подобные же соотношения могут быть отнесены и к кадмию.



Фиг. 29а



Фиг. 29б

Фиг. 29. Формы кристаллов цинка по Страуманису

В наших опытах мы столкнулись со многими случаями, когда простая табличеобразная форма кристаллитов кадмия возникала при электролитическом его выделении. Это видно из микрофотографий, характеризующих кристаллиты, возникшие при электролизе кислого раствора хлористого кадмия.

Среди факторов, сказывающихся на форме кристаллов, главное значение имеет природа и состав электролита, как это видно из сопоставления данных для хлористого и сернокислого электролита.

Особенно четкая табличеобразная форма кристаллитов найдена для осадка 4, возникшего из раствора с большой концентрацией хлористой соли кадмия (6N CdCl_2) (фиг. 8), в условиях, когда кристаллы основного катода не влияли на ориентацию кристаллитов. Следует отметить, что в случае литого основного катода параллельный опыт (осадок 3) привел к значительно менее однородной картине. Приблизительно те же результаты были получены при электролите средней концентрации (2N CdCl_2), но малой плотности тока (0.01 А/см²), на прокатанном катоде. На литом катоде также были заметны хорошо образованные табличеобразные кристаллы (фиг. 26).

Форма кристаллов, при изменении температуры (от 0 до 60°) изменялась незначительно; при более низкой температуре (0°) чаще возникали кристаллы, равномерно развитые во всех направлениях (не таблицы) (фиг. 17).

То же можно сказать о влиянии плотности тока в тех пределах, в которых мы ее изменяли.

Наоборот, концентрация электролита оказывала значительное действие. Если при «средней» концентрации (2N CdCl_2) кристаллиты имели уже закругленные формы [вероятно комбинации типа фиг. 29б

и более сложные], то малые концентрации ($0.2N$ $CdCl_2$) приводили к крупным, но неправильной формы, кристаллам.

Таким образом, как понижение давления постороннего газа в опытах Страуманнса приводило к усложнению формы кристаллов, так и при электрокристаллизации понижение концентрации соли вызвало подобный эффект.

Существенность роли состава среды, окружающей растущие кристаллы металла, выявляется в обоих случаях весьма четко.

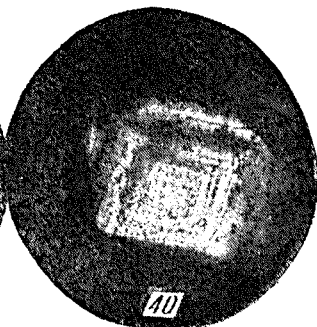
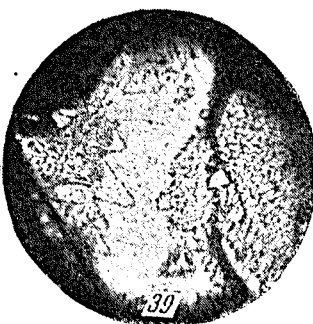
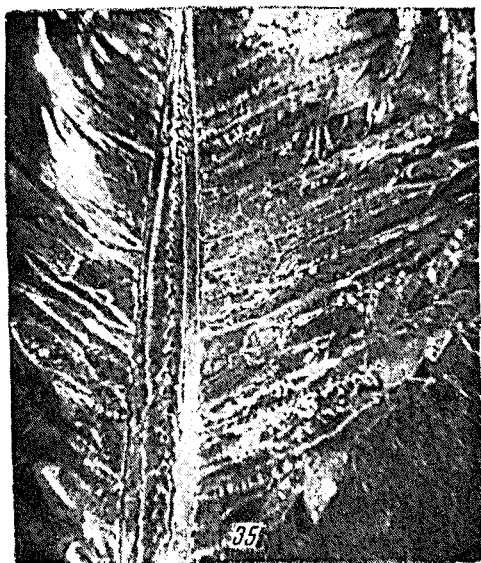
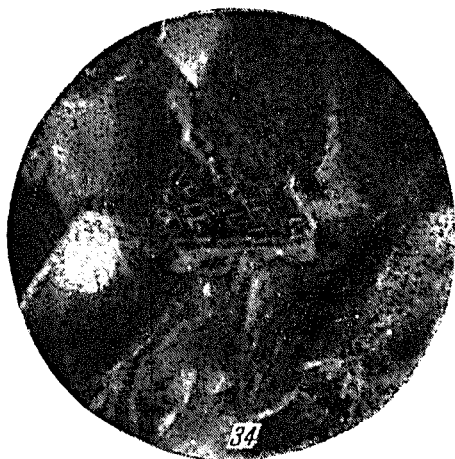
Дальнейшие изменения в форме кристаллов были наблюдаемы при больших плотностях тока. На ряду с шестигольными пластинками, лежащими в плоскости катода, имелись и пластинчатые кристаллы, стоящие ребром на основном катоде. Повидимому, здесь имелаась ориентация плоскости (1010) параллельно катоду (фиг. 12). Это тем более вероятно, что в аналогичном случае (осадок 8) возникшие дендриты пластинчатой вытянутой формы (фиг. 13) были закреплены на поверхности катода в плоскости (1010), тогда как ось шестого порядка (гексагональная) была параллельно поверхности катода.

Серьезное влияние на форму кристаллов оказывают поверхностно-активные добавки. Как известно, такие добавки концентрируются на поверхности соприкосновения жидкости с кристаллами и могут существенно изменить характер кристаллизации. В наших опытах добавка желатины привела к возникновению образований, строение которых аналогично только что описанным для случая большой плотности тока. Повидимому и здесь пластинки стоят ребром на катоде (фиг. 18). По отношению друг к другу они расположены довольно беспорядочно, что может быть связано со структурой, ориентирующей кристаллиты подкладки. Значительно более усложненная форма кристаллитов получалась в случае добавки брудина и никотин-сульфата (фиг. 19 и 20).

Менее ясно выражены формы кристаллов, возникших из сернокислого электролита. В отсутствии добавок к электролиту в осадках не было замечено простых шестигранных пластинчатой формы кристаллов. Чаще всего здесь возникали равномерно развитые во всех направлениях сложно-ограниченные кристаллы. Только в присутствии поверхностно-активных добавок, например, желатины и никотин-сульфата, наблюдалось изменение формы — появление плоских кристаллов-таблиц. Особенно хорошо это заметно в случае никотин-сульфата (фиг. 26 и 27).

В присутствии добавок изменяются не только размеры кристалликов, но и их форма, как это отмечено выше. Обнаруживаемые на фиг. 24, 25, 26 и 27 образования, как бы состоят из отдельных малых кристаллов, расположенных взаимно согласно законам гексагональной симметрии. Как показали дальнейшие исследования изолированного роста одиночных кристаллов (монокристаллов) кадмия в присутствии данных добавок, эти образования являются единичными, своеобразной скелетной формы, кристаллами, с преимущественным развитием отдельных граней (базисной для кристаллов, растущих в присутствии никотин-сульфата), развивающихся изолированно на отдельных частях кристалла.

Несмотря на глубокие отличия в процессах конденсации из пара и электрокристаллизации, последняя приводит также к теоретически ожидаемым формам, в простейшем случае, также отличающимся немногочисленностью типов присутствующих граней. Весьма интересным является то обстоятельство, что механизм построения от-



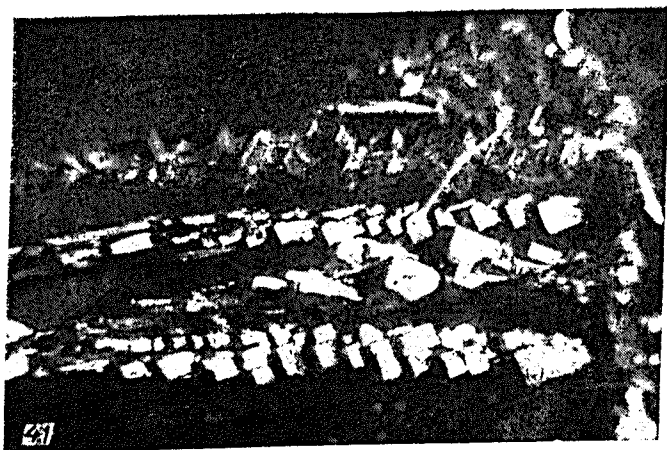
Фиг. 34. Плоские кристаллы серебра с фигурами травления. Электролит $[5\text{AgCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl}]$; 350°

Фиг. 35. Дендрит, полученный при электролизе расплава $[\text{AgCl} \cdot 5\text{KCl} \cdot 5\text{NaCl}]$. Ув. 10

Фиг. 36. Детальная картина дендрита. Электролит $[\text{AgCl} \cdot 5\text{KCl} \cdot \text{NaCl}]$. 350° . Ув. 50

Фиг. 37, 38 и 39. Различные типы фигур травления. Электролит $[\text{AgCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl}]$. Ув. 128, 270, 128.

Фиг. 40. Кристаллы никеля со ступенькообразным зарастанием граней куба. Электролит $[0.075 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{LiCl}]$; 465° , 0.005 A/cm^2 . Ув. 61



Фиг. 41. Дендрит никеля, построенный из кубов. Электролит $[0.015 \text{ NiCl}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{LiCl}]$



Фиг. 42. Дендрит кобальта. Электролит $[0.05 \text{ CoCl}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{LiCl}]$; 665° , 0.008 A/cm^2

дельных кристаллов кадмия при электрокристаллизации, повидимому, подобен описанному Страуманисом⁽⁵⁾, для конденсации из пара. На фиг. 30 приведена фотография части кристалла кадмия, выступающего ребром на поверхность катода. Грань (0001) расположена перпендикулярно к плоскости изображения. Отчетливо видны уступы на отдельных слоях кристалла являются, повидимому, местами отложения новых атомов, указывающими место обрыва (вследствие прекращения электролиза) цепочки атомов, распространявшейся в плоскости параллельной изображению, вдоль ребра отдельного слоя кристаллита.

Обнаруженные нами простые элементы строения кристаллических осадков кадмия позволяют выявить некоторые их особенности. Прежде всего, возникающие при электролизе кристаллы легко ориентируются на чистых кристаллических поверхностях. Это подтверждается многократными наблюдениями воспроизведения структуры основного катода. Когда же поверхность индифферентна, то в случае табличеобразной формы кристаллы выявляют тенденцию ориентироваться плоскостью (0001) параллельно катоду перекрывая друг друга.

Сопоставление осадков кадмия с расположением кристаллитов, соответствующим схеме фиг. 3(а) (фиг. 11 и 12), и с расположением, соответствующим фиг. 3(б) (фиг. 18 и 31), подтверждает отмеченную во введении зависимость их свойств от строения; так, первые осадки обладают блеском, длительно сохраняемым, в то время как вторые — шероховатые, матовые, легко загрязняются.

Упомянутая нами способность осадков кадмия хорошо предохранять изделия от коррозии, повидимому, связана с пластинчатой формой кристаллов, которые, перекрывая друг друга, образуют сплошную защитную пленку. В виду способности кадмия проявлять структуру никележающей подкладки, возможна иная ориентация пластинок и следовательно меньшее защитное действие.

3. Форма металлических кристаллов, возникающих при электролизе расплавленных солей

Из термодинамических соображений можно было бы ожидать, что проведение процесса электрокристаллизации при высоких температурах будет приводить к более простым формам кристаллов, приближающимся к равновесным.

Использование данных Странского об относительных скоростях роста отдельных граней дает возможность для сопоставления полученных форм с равновесными формами кристаллов.

Осуществление электрокристаллизации при высокой температуре связано с переходом от водных растворов к расплавленным средам. Такой переход вызывает перемену не только температурного фактора. В задачу вводятся новые переменные, связанные с иной структурой электролита. Однако, нет серьезных оснований для введения новых общих представлений о механизме перехода ионов в кристаллическое состояние; качественная картина процесса будет иметь тот же вид. Это тем более вероятно, что ход кривой зависимости: сила тока — перенапряжение, качественно не отличается от соответствующей зависимости для водных растворов. В случае электролиза расплавленных сред величина перенапряжения только снижается, как это

имеет место в случае соответствующих зависимостей для серебра⁽¹⁰⁾ и никеля⁽¹¹⁾.

В настоящей работе приводится материал, полученный в нашей лаборатории в результате исследования форм кристаллов, возникших при электрокристаллизации из расплавов.

Кристаллизация серебра

В уже опубликованной работе⁽¹²⁾ нами были описаны опыты, получения осадков серебра при электролизе расплавов солей ($\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{NaNO}_3$) и ($\text{AgCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$). Тогда не удалось подробно остановиться на формах кристаллов, составляющих осадки. Последующий анализ кристаллических форм привел к заключению, расширяющим наше представление о процессе электрокристаллизации.

а) Формы кристаллов серебра, полученных при электролизе расплава азотнокислых солей

Как было установлено в нашей работе, осадки серебра, полученные при электролизе расплавленных солей, состоят из трех видов кристаллов, начинающих свой рост с поверхности основного катода. Первый вид это многочисленные маленькие кристаллы, прекращающие свой рост уже в начальной стадии электрокристаллизации. Второй — менее многочисленные, уже хорошо выраженные кристаллы, возвышающиеся над первыми. И третий — немногие кристаллы, развивающиеся в дендриты сложной формы, преимущественно в последнюю стадию электрокристаллизации.

Форма кристаллов первого типа с трудом различима под микроскопом, в виду их малого размера. Типичная картина для кристаллов второго вида дается на фиг. 32. Более детальное рассмотрение показывает, что кристаллы этого вида заканчивают рост при образовании следующих простых форм: (100), (111), (110), (210). Кристаллы, наблюдаемые под микроскопом, представляли собой различные комбинации указанных форм, в которых преобладающими были грани ромбического додекаэдра (110).

Третий вид кристаллов — дендриты (фиг. 33) состояли из связанных друг с другом правильно ограненных кристаллов-комбинаций тех же простых форм: (100), (111), (110). Кроме того заметны и более сложные грани вместе с «фигурами роста», представляющими собой углубления, возникшие при быстром росте кристаллов. Более внимательное наблюдение позволяет убедиться в том, что типичные ребра параллельны друг другу в кристаллах, находящихся в любых изгибах своеобразно изогнутого дендрита. Это указывает на единство строения дендрита.

Уменьшение концентрации азотносеребряной соли даже при малой плотности тока приводит к образованию осадков, состоящих, главным образом, из дендритов.

б) Формы кристаллов серебра, полученных при электролизе расплава хлористых солей

Опыты электролиза расплава хлористых солей производились из электролитов с различной концентрацией хлористого серебра. Во всех случаях, как при азотнокислых солях, наблюдалась трехлопастная структура осадков. Однако, в отличие от осадков из азотнокис-

рых солей, здесь преимущественными формами кристаллов явились не равномерно-объемно развитые, а пластинчатые. Во всех этих опытах, в виду более высокой температуры плавления смеси хлористых солей, применялась высокая температура при электролизе (650° и 700°), что в основном и сказалось на формах кристаллов. Плотность тока почти во всех случаях была 0.05 А/см².

Электролиз системы $-5\text{AgCl} + \text{KCl} + \text{NaCl}$ привел к осадкам, состоявшим из пластинчатых кристаллов, края которых обычно были закруглены (фиг. 34). Иногда в осадке, особенно в первичном слое, наблюдались и равномерно объемно развитые кристаллы с гранями (110) и (111). Пластинки обычно оказывались закреплены на катоде на своем ребре, располагаясь перпендикулярно к поверхности катода.

Детальное исследование обнаружило, что на многих пластинках имеются фигуры травления в виде равносторонних треугольников, иногда сплошь покрывавших кристалл. Таким образом, можно было сделать заключение о том, что наиболее развитые грани пластинок представляют собой октаэдрические плоскости (111). Из предыдущего вытекает, что в полученных осадках преимущественное развитие получают октаэдрические грани кристаллов.

Сообразно с этим, дендриты, возникшие в этих осадках, также имели пластинчатую форму с немногими разветвлениями.

Понижение концентрации хлористого серебра приводило в общем к тому же пластинчатому строению кристаллитов осадков. Однако, здесь была заметна тенденция к образованию ветвистых дендритов из подобных пластин (фиг. 35).

При подробном исследовании дендритов выявилось внутреннее единство строения всех пластинчатых ветвей. Наблюдение фигур травления прежде всего указало, что все разветвления дендритов лежат в одной плоскости и ограничены октаэдрическими гранями. При изучении относительного расположения фигур травления на дендритах обнаружилось, что треугольники совершенно подобно располагаются на гранях различных, как угодно удаленных, ветвей. Часть дендрита (фиг. 36) весьма убедительно это показывает.

Не останавливаясь более на многочисленных данных о формах кристаллов серебра, наблюдаемых нами при изменении условий, отметим лишь характерные формы фигур травления и «линий» роста, обнаруживающихся при рассматривании кристаллов. На фиг. 37 и 38 мы приводим фигуры травления, наблюдаемые на кристаллах, полученных из хлористых солей со средней концентрацией хлористого серебра ($\text{AgCl} + \text{KCl} + \text{NaCl}$).

Фигуры травления, как и в ранее описанных случаях, повидному возникают в виду неустраимых при высокой температуре «паразитных» токов, порождаемых разностью температур в различных слоях электролита, окружающего катод. При большом увеличении очертания фигур травления оказываются менее правильными; впрочем, несмотря на извилистость очертаний, легко видеть, что фигуры обладают симметрией равносторонних треугольников.

На изученных нами октаэдрических гранях не редко удавалось наблюдать «линии фронта роста», столь характерные для явлений роста кристаллов серебра из водных растворов. Примером такой линии может служить извилистая линия на фиг. 39. Так как эти линии не удалось наблюдать во время их движения, то для отождествления их с «линиями роста» нужны дополнительные исследования.

Кристаллизация никеля и кобальта (по материалам Ц. А. Аджемян)

В опытах, проведенных по нашему предложению Ц. А. Аджемян⁽¹³⁾, были получены осадки никеля и кобальта. Они возникали при электролизе расплава хлористых солей $KCl \cdot NaCl \cdot LiCl \cdot NiCl_2$ и $KCl \cdot NaCl \cdot LiCl \cdot CoCl_2$.

Экспериментальная обстановка не отличалась от уже описанной нами.

При электролизе расплава ($0.075 NiCl_2 + KCl + NaCl + LiCl$) (465° , плотность тока 0.005 А/см^2) на поверхности катода возникали кристаллы, ограниченные простыми формами типа, (111), (100), (110). При детальном рассмотрении можно установить, что многие кристаллы кубической формы (100) переходят в форму пирамидального куба (210) или ромбического додекаэдра (110) путем ступенчатообразного роста граней (100). На фиг. 40 это легко обнаруживается.

При электролизе при повышенных температурах (665°) возникали дендриты весьма своеобразного вида, зависевшего также от концентрации. Для расплава ($0.15 NiCl_2 + KCl + NaCl + LiCl$) характерны дендриты сложного решетчатого вида, составленные из тонких вытянутых кристалликов, лежащих в одной плоскости. В виду отсутствия фигур травления определить индексы этой плоскости не удалось.

При более низкой концентрации ($0.075 NiCl_2 + KCl + NaCl + LiCl$) кристаллы, составляющие дендрит, оказались ограненными плоскостями куба (100). При этом кубы располагались один за другим, образуя ряд цепочек, исходящих из одной точки.

Еще более хорошо выражено повторение подобных кубов при росте никелевого дендрита из расплава $0.015 NiCl_2 + KCl + NaCl + LiCl$ при 665° . Фиг. 41 дает ясное представление о периодическом вырастании подобных кристаллов-кубов.

Для получения кобальта была использована также система хлористых солей: $CoCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl \cdot LiCl$. Картина осадков кобальта в общем отвечала соответствующим случаям осадков никеля.

Электролиз расплава ($0.05 CoCl_2 + KCl + NaCl + LiCl$), при повышенной температуре (665°) и повышенной плотности тока (0.008 А/см^2), приводил к дендритам, форма которых отвечает фиг. 42. Обращает внимание сложное строение кристаллов, составляющих дендриты. Эти слои всегда параллельны или перпендикулярны основной оси дендрита, что говорит о внутреннем единстве его строения. Из фигуры дендрита можно сделать заключение о механизме его роста. Повидимому рост осуществляется путем наслоения вещества только на гранях одного типа, например (100), и сравнительно более медленного наслоения на других гранях, например (110); при этом возникает пирамидальная форма, которая в момент образования новых ответвлений быстро растет только в основном направлении. Когда разветвления достаточно расходятся, происходит повторение процесса — расширение пирамиды и т. д.

Описанные нами металлические кристаллы серебра, никеля и кобальта принадлежат к кубической системе. Элементарная ячейка их представляет собой куб с центрированными гранями. Рассмотр-

ренные металлы кристаллографически отличаются друг от друга только постоянными решеток, как это видно из нижеприводимой таблицы.

Кобальт встречается в гексагональной модификации (α) устойчивой до 400° . При электролитическом выделении кобальта из водных растворов — осадки нередко состоят только из этой модификации (14). Однако, в наших опытах электролиза нельзя было ожидать возникновения гексагональной модификации, в виду высокой температуры процесса.

Как видно из табл. 2, температуры рекристаллизации изученных металлов близки или значительно меньше температур, при которых осуществляется электролиз в наших опытах. Естественно было предполагать, что образующиеся при этом кристаллы будут приближаться по своей форме к равновесным.

Формы кристаллов, возникающих при условиях, близких к равновесным, обсуждались в упомянутых работах Странского и сотрудников, показавших, что для кристаллов, имеющих решетку куба с центрированными гранями, наиболее устойчивой формой будет октаэдр (111) с углами и ребрами, притупленными гранями (100), (110), (311), (210), (531).

Формы изученных нами кристаллов различных металлов, несмотря на то, что они получались путем электрокристаллизации (а не сублимации), находятся в соответствии с указанными выводами. При этом выявлялось, что факторы, приближающие процесс выделения металла к условиям равновесия, — приближают формы кристаллов к типам с гранями более устойчивыми и медленнее растущими [т. е. к (111) и (100)].

Кристаллы серебра, составляющие осадки, полученные из азотно-кислого электролита при низкой температуре (300°), имеют полигональные формы с почти равным развитием граней (111), (100) и (110). Такую же форму имеют и дендриты, возникающие на осадке (фиг. 3 и 4).

Иной характер кристаллизации имеет место в случае хлористого электролита. Высокая температура электролиза при этом ($\sim 700^\circ$), далеко превышающая температуру рекристаллизации (200°) и близкая к температуре плавления (960°) серебра, приводила к почти полному исчезновению всех граней, кроме граней октаэдра (111). Более того, даже не все из граней октаэдра [(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)] проявлялись при этом, а только пара плоскостей, например (111), и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), образующих пластинку кристалла серебра. Край этой пластинки притуплен другими из рассмотренных граней, из которых преимущественно, повидимому, развиты грани (100) (фиг. 34, 35, 36 и 37).

Несколько иначе дело обстоит при кристаллизации никеля и кобальта. Здесь температура электролиза (465 и 665°) не превышает

Таблица 2

Металл	Постоянная решетка	Минимальная растоян. между атомами	Темпер. рекристаллизации в $^\circ\text{C}$	Темпер. плавления в $^\circ\text{C}$
Ag	4.06	2.876	200	960.5
Ni	3.54	2.505	600	1.452
Co— β	3.554	2.514	—	1.444
Co— α	4.107; 2.514	2.514	—	—

(или мало отличается) температуры рекристаллизации ($\sim 600^\circ$) и значительно отстоит от температуры плавления (1452 и 1414°) этих металлов. Следовательно, для никеля и кобальта мы не должны были ожидать такого приближения форм к равновесным, как это было наблюдеено при серебре.

Из табл. 1, характеризующей работу отложения (Ф) для различных граней кристаллов с кубической решеткой мы видим, что если учесть не только ближайшие к осаждаемому, но и более удаленные атомы, то можно заметить, что работа отложения, а вместе с ней и скорость отложения для граней октаэдра (111) и куба (100) повидимому, незначительно отличаются друг от друга. И следовательно, в условиях кристаллизации, удаленных от равновесных, можно ожидать развития граней куба (100) уже не в зачаточном виде, как это намечено в приведенной схеме. И действительно, среди изученных кристаллов никеля и кобальта не было обнаружено преобладания октаэдрических граней. Более того, кристаллы дендритов никеля оказались почти во всех случаях ограниченными кубическими гранями (100). Возможно также, что специфичные для каждого элемента факторы, не учтенные теорией Странского, могут сделать грань (100) более устойчивой, чем грань (111), что и может привести к редкому появлению октаэдрических граней в кристаллах никеля.

Исследование условий образования кристаллов серебра указывает на влияние повышения концентрации соли серебра как фактора, приближающего процесс к равновесным условиям. При высоких концентрациях азотнокислого серебра возникали более плоские (менее полногранные) дендриты.

Следует отметить, что и в случае расплавленных солей — повышение концентрации соли выделяемого металла не всегда ведет к повышению концентрации соответствующего иона. Здесь повидимому также возникают комплексные образования, в состав которых может входить рассматриваемый ион ⁽¹¹⁾. Неодинаковой (избирательной) адсорбцией этих комплексов отдельными гранями также можно объяснить несоответствие форм, возникавших в случае никеля и кобальта, с выводами теории роста кристаллов (Странский).

При повышении плотности тока (Ag, Ni, Co) процесс протекал в условиях далеких от равновесных, что во всех случаях электролиза приводило к более полногранным формам.

Переходя к вопросу о направлении роста кристаллов и дендритов, изученных нами для различных металлов, следует отметить его особую важность при рассмотрении процесса образования поликристаллических осадков. Действительно, уже неоднократно отмечалось, что практические свойства металлических осадков определяются, главным образом, формой сочетаний, в которых кристаллы образуют осадок. Высокодисперсный осадок, если кристаллиты не связаны с подкладкой и друг с другом, представляет собой рыхлое образование, не находящее себе применения. Поэтому задача о формах связи кристаллитов с подкладкой и друг с другом, приобретает большое практическое значение и глубокий теоретический интерес.

Исследование развития дендритов дает ряд указаний по этому вопросу. В этом отношении существенны результаты исследования пластиноччатых кристаллов серебра, полученных при электролизе хлористых солей. Как мы уже отметили, весьма разветвленный пластиночатый дендрит серебра имеет единство внутреннего строения. Таким образом, независимо от условий, окружающих растущий кристалл, отдельные его части пространственно настолько строго ориен-

тированы, что весь дендрит в целом может быть отнесен к монокристаллам скелетной формы. Число ветвей, направление их роста, ограничение кристаллов, очевидно, может варьировать от различных условий концентрации, плотности тока и температуры, но внутренняя направленность роста сохраняет свою определенность и, вероятно, обуславливается типом того активного места катода, от которого начался электролитический рост кристалла.

Форма дендритов кобальта и никеля подтверждает подобную зависимость между строением отдельных их частей.

4. Заключение

В настоящем исследовании внимание было сосредоточено на формах кристаллов, возникающих при электрокристаллизации ряда металлов из расплава при высокой температуре и из водных растворов при комнатной температуре. Несмотря на весьма серьезные различия в условиях электролиза, рассмотренные случаи обладают далеко идущим сходством в том отношении, что для каждого металла осуществлялись такие условия электрокристаллизации, которые в той или иной мере приближали формы образующихся кристаллов к равновесным.

Рассмотрение схем строения электролитических осадков при учете формы кристаллов указывает на наличие зависимости между последней и рядом свойств осадка (блеск, пористость, прочность межкристаллитной связи и пр.). При этом выявляется, что изменимость форм ограничения с условиями электролиза не позволяет установить однозначной зависимости свойств осадка от наличия определенной оси текстуры.

Полученный материал устанавливает зависимость форм кристаллов от изменения условий электролиза. В случае электрокристаллизации серебра из расплавов — переход от азотнокислого электролита к хлористому резко изменяет ограничение кристаллов; вместо комбинаций куба (100) с октаэдром (111) (фиг. 32 и 33), возникают кристаллы пластинчатого типа (фиг. 34, 35, 36) с преимущественным развитием двух октаэдрических граней, например (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и с крайне ограниченным развитием граней куба, ромбического додекаэдра и других.

При электрокристаллизации кадмия из водного раствора переход от сернического электролита к хлористому сопровождается также изменением формы ограничения кристаллов; вместо кристаллов комбинаций: базопинакоида (0001), призмы (10 $\bar{1}$ 0) и пирамиды (10 $\bar{1}$ 1), развитых примерно в равных соотношениях (фиг. 21), возникают таблитообразные кристаллы с преимущественным развитием грани базиса (0001) (фиг. 7, 8, 13, 16).

В меньшей мере, чем природа электролита, на форме кристаллов отражается и ряд других условий электролиза, как концентрация электролита, плотность тока и т. д.

Повидимому, при электрокристаллизации серебра из расплавов, резкое отличие формы связано также с значительным повышением температуры (от 300 до 750°), приближающим условия роста к равновесным. Столь значительное преобладание грани октаэдра, являющейся согласно Странскому, наиболее устойчивой, становится понятным в условиях повышенной температуры.

Более сложные соотношения имеют место при электрокристалли-

зации никеля и кобальта. В этом случае наиболее развитыми оказываются грани куба, а не октаэдра (фиг. 40, 41, 42), как следовало бы ожидать согласно теории. Этот факт может быть связан с тем обстоятельством, что электрокристаллизация последних металлов (Ni и Co) осуществляется при температурах, значительно отстоящих от их температуры плавления и не превышающих температуры рекристаллизации, т. е. в условиях, затрудняющих возникновение равновесных форм. Кроме того, изменение в соотношениях скоростей роста отдельных граней (в данном случае замедление роста граней куба), может быть вызвано избирательной адсорбцией на них примесей, присутствующих в электролите. В случае расплавленного электролита, состоящего из хлористых солей никеля, кадмия, натрия и лития, роль таких примесей могут играть имеющиеся в нем, согласно Бликслагеру⁽¹¹⁾, комплексные молекулы.

В связи с этим интересно отметить специфическое влияние добавок на процесс кристаллообразования при электролизе водных растворов солей кадмия. Отмеченная выше равномерно развитая во всех направлениях форма кристаллов кадмия из чистого сернокислого электролита, при добавлении, например никотин-сульфата, резко изменяется; в кристаллах преимущественное распространение получает грань базиса, развивающаяся на кристалле частями, разобщенно, приводя к характерным формам кристалла, изображенным на фиг. 26 и 27. Подобное резкое изменение формы кристалла имеет место для того же электролита при добавке желатины (фиг. 24 и 25).

Повидимому в этих случаях происходила избирательная адсорбция примесей на отдельных гранях, тормозившая отложение на них металла и приводившая к преимущественному их развитию. В случае никотин-сульфата и желатины в растворе сернокислого кадмия — эти добавки адсорбировались преимущественно гранью базиса. Подобные наблюдения за изменением формы кристалла при введении добавок в электролит могут служить для определения относительных значений адсорбции на поверхности отдельных граней.

С рассмотренной точки зрения изменение формы кристаллов кадмия, при переходе от сернокислого электролита к хлористому, можно связать с наличием комплексов в хлористом электролите.

Среди факторов, определяющих ориентацию кристаллитов осадка кадмия, в первую очередь следует отметить ориентирующую роль поверхности исходного катода, часто определяющей направление оси текстуры осадка. В случае «индифферентной» подкладки (прокатанный катод) обнаруживается преимущественная ориентация кристаллитов плоскостью базиса параллельно катоду.

На ряду с этим существенную роль играют и примеси к электролиту. Так например, введение желатины в раствор хлористого электролита вызвало преимущественную ориентацию кристаллитов плоскостью базиса перпендикулярно катоду (фиг. 18). Это явление также становится понятным, если предположить, что адсорбция желатины протекает преимущественно на гранях базиса, в связи с чем кристаллы, расположенные плоскостью базиса параллельно катоду, оказываются в неблагоприятных, в отношении питания, условиях развития и «отмирают»; развиваются же преимущественно кристаллы, расположенные плоскостью базиса перпендикулярно катоду, следствием чего и является отмеченная ориентация кристаллитов осадка.

При сопоставлении формы и ориентации кристаллитов и свойств осадков обнаруживается, что все осадки, в которых базисные

плоскости кристаллитов были расположены параллельно плоскости катода (фиг. 7, 11 и 12), оказывались блестящими. Вместе с тем было найдено, что поверхность их сравнительно слабо загрязнялась, не обнаруживалась потеря блеска после прикосновения руками.

В случае расположения кристаллитов осадка плоскостью базиса перпендикулярно катоду (фиг. 12 и 14, 31) — осадки матовые, шероховатые, легко загрязняются, в виду проникновения жира в глубь кристаллита, имеющего слоистое строение. Есть основания предполагать, что и защитные (антикоррозионные) свойства покрытий в первом случае должны быть более высокими. Имеющиеся в литературе противоречивые данные о защитных свойствах кадмиевых покрытий связаны, повидимому, с различием в ориентации кристаллитов, образующих осадок, на что не было обращено внимание в соответствующих работах исследователей.

Коллоидно-электрохимический институт.
Академии Наук СССР.

Поступило
2. VIII. 1938.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Blum a. Rawdon, Trans. Am. Electroch. Soc., 44, 397, 1925.
- ² Wood W., Trans. Farad. Soc., 31, 1248, 1935; Phil. Mag., 20, 946, 1935.
- ³ Горбунова К. М., ДАН, XX, № 6, 467, 1938.
- ⁴ Stranski J. u. Kaischev K., Zeit. Kristallogr., 78, 373, 1931.
- ⁵ Stranski J., Zeit. Phys. Chem., (B), 13, 316, 1931.
- ⁶ Ferster u. Klemm, Zeit. Elektroch., 35, 409, 1929.
- ⁷ Wernick, Trans. Am. Electroch. Soc., May, 1932.
- ⁸ Müller u. Barchmann, Zeit. Elektroch., 39, 341, 1933.
- ⁹ Straumanis, Zeit. Phys. Chem., (B), 19, 63, 1932.
- ¹⁰ Erdey-Gruz u. Volmer, Zeit. Phys. chem., (A), 157, 182, 1931.
- ¹¹ Blikslager, Rec. Trav. Chim., 46, 305, 1927.
- ¹² Горбунова К. М., Известия АН, 255, 1933.
- ¹³ Аджемин Ц. А., Изучение электрокристаллизации металлов из расплавленных солей; кандидатская диссертация, 1935.
- ¹⁴ Kersten, Physics, 2, 274, 1932.

K. M. GORBUNOVA. THE FORM OF METALLIC CRYSTALS RECEIVED BY ELECTROCRYSTALLIZATION

SUMMARY

1) A study of the crystals in deposits of the same metal, obtained under various conditions of electrolysis, showed that although their form depends upon all the factors of electrolysis, it is mainly fixed by the nature of the electrolyte and by addition agents introduced into the solution.

2) In the electrocrystallization of cadmium from aqueous solutions, substituting the sulphate for the chloride causes a change in form from a uniform-volume developed combination of a base pinacoid, a prism and a pyramid to flat tablets developed chiefly in the base face (0001). A similar tabular form is produced in the sulphate electrolyte if gelatine is introduced into the solution; the cristal form is more complex (also chiefly developed in the face (0001) if nicotine sulphate and brucine are added. Rasing the salt concentration also favours the formation of flat tablet crystals.

3) By the electrocrystallization of silver in fused salts the form of the crystals also changes pronouncedly when nitrates are substituted for chloride; in the first case the crystals mostly have the form of a combination with more or less equally developed cube, octahed-

ron and rhombic dodecahedron facets; in the second case mainly lamellar crystals with chiefly developed octahedron facets are formed; the latter is very easily established by the etching figures observed on them.

4) The crystal forms which appear during electrocrystallization correspond to the equilibrium forms deducted theoretically by Stransky, if the temperature of the process and the recrystallization temperature peculiar to each metal are taken into account.

5) The specific influence of colloidal and capillary active additions on the form of the crystals can be explained by supposing that they are absorbed selectively on various facets (e. g. the adsorption of admixtures chiefly by the base facet during the electrocrystallization of cadmium in the presence of gelatine or nicotine sulphate). The presence of complex formations, in solutions of cadmium chloride and also in a fused mixture of nickel, sodium, potassium and lithium chlorides, according to Blickslager's data, may influence the form of the crystals.

6) The crystal orientation in cadmium deposits as well as the form of the crystals can be brought to through a microscopic study of these deposits. Cadmium shows a great tendency to continue the lattice of crystals which are already present. In the case of lamellar crystals, if the orientative influence of the crystallites of the «lining» is absent, the crystals mostly arrange themselves with the base plane, parallel to the cathode. Some addition agents being introduced into the solution often changes the orientation of the crystals as well as their form, what may be due to the difference in adsorption of them by different types of facets. When silver was deposited from a chloride electrolyte it was observed that the tabular crystals which appear during this process were orientated along the octahedron facet perpendicular to the cathode.

7) Dendrites, which appear some times of cases on the surface of the deposits (Cd, Ag, Ni, Co) has shown to be crystals of a skeleton form and always have the same form of the facet and orientation as the main crystals of the deposit.

8) A study of cadmium deposits disclosed a relation between the form and arrangement of the crystals and the properties of the deposits. Cadmium deposits consisting of flat tablet crystals arranged parallelly to the surface of the cathode, are the most lustrous. If the same crystals are arranged along the base plane perpendicular to the cathode, the deposits are dull, rough and easily soiled, which is due to the laminar structure of the cadmium crystals. In accordance with the crystal arrangement the density of the deposit is also greater in the first case, therefore one may expect in cases of similar structure in the protective coatings a greater corrosive stability. The greater tendency of deposits of the second type to form dendrites is also connected with the crystallite arrangement. Changes in the form of the crystals may cause a change in the correlation between the crystallite orientation and the properties of the deposits, as an examination of the corresponding schemes given in this work, will show.