

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОЙ МЕДИ

М. Н. Полукаров

Лаборатория физической и коллоидной химии Молотовского Государственного университета

Благодаря большому практическому значению вопрос, связанный с качеством катодных металлических осадков, в частности — с образованием рыхлых, в некоторых случаях черных осадков, интересовал и до сих пор интересует многих исследователей в области электрохимии.

Причину получения того или иного качества осадков обычно считаются те условия, в которых протекает последняя стадия катодного процесса — кристаллизация металла из его атомов, образовавшихся на катоде в результате разряда ионов. Впервые в общих чертах высказанный Сми [1] взгляд на катодное осаждение металла, как кристаллизационный процесс, в настоящее время широко развит на основе представлений Таммана [2] о двух стадиях кристаллизации веществ: стадии образования центров кристаллизации (зародышей) и стадии их последующего роста.

Обе эти стадии, в случае кристаллизации при электролизе металла на катоде, обычно рассматриваются как происходящие на его поверхности. Образование рыхлых порошкообразных осадков металла признается, как результат влияния некоторых условий на значительное замедление скорости роста центров кристаллизации, приводящих к образованию весьма малых по размерам кристаллов, соответствующих размерам коллоидных частиц.

На коллоидную природу подобных осадков указывает в своих исследованиях Кошьюттер [3]. Черные осадки Ферсгер [4] называет коллоидоподобными и рассматривает их как промежуточную стадию образования выделяемого на катоде металла.

Косоногов [5], наблюдая под ультрамикроскопом электролиз 0.01 н. растворов CuSO_4 и AgNO_3 при напряжении, соответствующем напряжению разложения, установил наличие образования в прикатодном слое электролита некоторых называемых им „светлых телес“.

Судя по сделанному автором описанию результатов своих наблюдений, можно прийти к заключению, что им было наблюдаемо образование коллоидных частиц в прикатодном слое электролита. О судьбе наблюдаемых коллоидных частиц в процессе протекания электролиза автор ничего не говорит.

Целью нашего исследования было ультрамикроскопическими исследованиями установить возможность образования в прикатодной зоне электролита коллоидных систем при электролизе растворов сернистой меди в достаточно широком интервале ее концентраций, плотности (силы) тока, а также проследить судьбу образующихся коллоидных частиц во время протекания электролиза, в частности — возможное их непосредственное участие в построении катодного осадка.

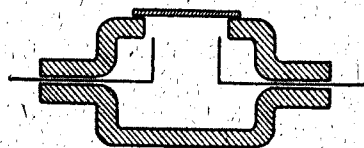
Кроме того, принимая во внимание, что электролиз растворов CuSO_4 часто, особенно в технике, может протекать при наличии примеси в растворах небольших количеств мышьяка и селена, было интересно проследить под ультрамикроскопом влияние этих примесей на образование коллоидных систем и в связи с этим катодное осаждение меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрамикроскопическому исследованию подвергались растворы сернокислой меди: чистые нейтральные растворы, подкисленные чистой серной кислотой, кислые растворы, в которые вводились небольшие количества SeO_2 и As_2O_3 как отдельно, так и совместно.

Прибором для исследования служил щелевой ультрамикроскоп, системы 1931 г. фирмы Leitz. Электролиз проводился в специальной кварцевой камере. В боковые отверстия этой камеры вставлялись два медных электрода. Электроды изготовлялись из проволоки диаметром 0.75 мм. Концы вставляемой в камеру проволоки загибались под прямым углом и располагались в ней загнутыми концами вверх, по возможности параллельно друг другу на расстоянии 5 мм друг от друга.

Вертикальный разрез камеры и расположение в ней электродов изображено на рисунке.



Площадь электродов, способная быть под током, была равна 10 мм^2 . Камера закреплялась в соответствующей подставке и переносилась в ней на предметный столик микроскопа.

Выдающиеся из боковых отверстий камеры концы проволоки соединялись с источником постоянного тока — аккумуляторами.

В цепь вводились необходимые измерительные приборы: миллиамперметр с ценою делений 0.04 мА и вольтметр с ценою делений 0.02 В.

В камеру вносился раствор электролита в количестве приблизительно 1 см^3 при разомкнутой цепи.

Растворы электролита заготавливались непосредственно перед опытом с применением несколько раз перекристаллизованной сернокислой меди (при кристаллизации брались только средние порции кристаллов) и дистиллированной воды, перегнанной из кварцевого прибора и собираемой в кварцевый приемник.

Химически чистая серная кислота, служившая для приготовления кислых растворов, была трижды перегнана для удаления из нее часто встречающихся следов мышьяка, селена и теллура. Перегонка кислоты производилась один раз с добавкой двуокиси марганца, а затем два последующих раза без этой добавки.

Исследования начинались с включения осветителя — вольтовой дуги и ориентировки путем передвижения столика микроскопа таким образом, чтобы пространство у катода было в месте наиболее интенсивного освещения. Затем, еще до включения тока просматривалось под микроскопом все пространство от катода до анода (при соответствующем передвижении столика). После этого цепь замыкалась.

Каждое наблюдение, при наличии в камере определенного раствора, начиналось обычно с силы тока в цепи 0.08 мА, что соответствует плотности тока 0.8 мА/см^2 .

Затем через каждые 15 минут в течение, в общей сложности, 75—90 минут сила тока менялась в сторону ее увеличения, достигая обычно 3.2—3.6 мА. В начале и в конце этих 15-минутных интервалов проводились наблюдения, заключающиеся в качественном обозрении под микроскопом катодного пространства, пространства от катода до анода и часто, хотя не всегда, анодного пространства. Попутно с этим производились определения количества образующихся коллоидных частиц и скорость их движения.

Все наблюдения, чтобы возможно было сравнить их результаты, проводились при одном и том же увеличении микроскопа, равном 400, при достаточно одинаковом интенсивном освещении объекта наблюдения и достаточно одинаковой температуре, равной 20—23°.

Кроме непосредственного обозрения под ультрамикроскопом происходящих явлений при электролизе соответствующих растворов, наблюдаемая картина во многих случаях фиксировалась путем ее фотографирования. К сожалению, далеко не во всех случаях можно было это сделать с получением удовлетворительных результатов вследствие больших трудностей фотографирования такого объекта, каким являлись коллоидные частицы, в большинстве случаев совершавшие энергичное движение. На всех представленных фотографиях увеличение равно 1000.

Ниже приводятся результаты исследования в обобщенной форме, так как описание наблюдений, соответствующих каждому отдельному случаю электролиза, которых было свыше шестидесяти, привело бы к материалу, по объему выходящему за рамки журнальной статьи.

Необходимо все же отметить, что каждое изменение условий электролиза, т. е. плотности тока, изменения в растворах концентрации серновислой, меди, концентрации серной кислоты, а также содержания селена и мышьяка, налагало тот или иной отпечаток на наблюдаемую под микроскопом картину.

1. Исследование электролиза чистых нейтральных растворов

Исследованию подвергался электролиз 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 и 1.0 н. растворы CuSO_4 . Общим наблюдаемым явлением, которое прежде всего необходимо отметить, было наличие расположенного около катода коллоидно-продуктивного слоя электролита. В этом слое почти тотчас же после замыкания цепи наблюдалось появление обычно значительного количества коллоидных частиц.

Дальнейшее протекание электролиза сопровождалось появлением все новых и новых коллоидных частиц. Судьба их была двойного характера. Часть образующихся коллоидных частиц уходила из прикатодного слоя, направляясь к аноду, благодаря чему все видимое под микроскопом поле вплоть до анода достаточно равномерно заполнялось такими движущимися к нему частицами.

О количестве частиц, покидавших прикатодное пространство и направлявшихся к аноду, можно составить представление на основе следующих данных: количества частиц, в соответствующий момент времени находящихся в единице объема, и направленной (к аноду) скорости движения частиц.

Как показали наблюдения, количество частиц в объеме сравнительно мало зависело от условий протекания электролиза, а также его времени, повидимому, благодаря тому, что все подошедшие к поверхности анода частицы подвергались растворению, так как исчезали из поля зрения. Это количество частиц обычно было равным $7.5 \cdot 10^3$ — $8 \cdot 10^3$ в мм^3 .

Скорость движения всех частиц была одинакова при одних и тех же условиях протекания электролиза, но с изменением их менялась в пределах от $6.1 \cdot 10^{-3}$ до $28.1 \cdot 10^{-3}$ мм/сек., причем какой-либо определенной закономерности влияния условий электролиза на скорость движения частиц не наблюдалось.

Кроме коллоидных частиц, уходящих к аноду, наблюдениями было установлено, что часть образующихся в прикатодном слое электролита частиц после своего появления в поле зрения направлялась к катоду и за счет адсорбции на его поверхности непосредственно участвовала в построении осадка.

Часть движущихся к катоду частиц составляла приблизительно от 20 до 70% общего количества образовавшихся частиц, причем, чем больше были концентрация CuSO_4 в растворе и плотность тока, тем больше частиц направлялось к катоду.

Необходимо отметить характер распределения этих частиц на поверхности катода, от которого во многом зависело качество образующегося катодного осадка.

Только в 0.5 н. и 1.0 н. растворах при плотностях тока не выше 8 мА/см² наблюдалось равномерное распределение осаждающихся на катод частиц с образованием ровного и плотного осадка. Такое равномерное распределение являлось следствием в свою очередь равномерного образования количества частиц в прикатодном слое электролита у всех участков поверхности катода. Размеры коллоиднопродуктивного прикатодного слоя электролита оставались достаточно постоянной величиной, равной приблизительно 0.02 мм. В остальных исследованных случаях электролиза, особенно разбавленных растворов CuSO_4 , такого равномерного распределения коллоидных частиц на поверхности катода не наблюдалось, а в связи с этим образующиеся катодные осадки в большей или меньшей степени обладали шероховатостью.

Особенно типичной наблюдаемая под микроскопом картина была при электролизе 0.5 н. раствора при плотностях тока от 4 до 38 мА/см².

Беспрерывно образующихся у катода частиц наблюдалось сравнительно немного. Но время от времени то у одного, то у другого участка катода (иногда одновременно у нескольких) появлялись несколько вытянутой формы густые облака из вполне заметных коллоидных частиц, совершавших энергичное броуновское движение с малыми отрезками прямолинейного пути. Эти облака, приближаясь к катоду, довольно быстро уплотнялись на его поверхности, образуя небольших размеров наросты. Таким образом, осадок на катоде становился неровным, шероховатым.

2. Исследование электролиза кислых растворов

Эти исследования были произведены с применением 0.1 н. и 0.5 н. растворов CuSO_4 . Серная кислота вводилась в количестве, необходимом для того, чтобы растворы по отношению к ней были 0.05 н. или 0.1 н.

Проведенными опытами не было установлено особо существенного отличия наблюдаемой под микроскопом картины от таковой же при применении нейтральных растворов. Некоторой отличительной чертой была большая скорость движения частиц, идущих к аноду. Эта скорость обычно была в пределах $20 \cdot 10^{-3}$ — $32.6 \cdot 10^{-3}$ мм/сек. Количество движущихся к аноду частиц наблюдалось несколько большим, чем в аналогичных случаях для нейтральных растворов. Наоборот, число частиц, движущихся к катоду, было меньшим.

Хотя осадок на катоде после опытов был светлее по виду, но так же неравномерно распределен и шероховат.

3. Исследование электролиза кислых растворов CuSO_4 , содержащих селен в качестве примеси

Исследования были проведены с 0.1 н. и 0.5 н. растворами CuSO_4 , одновременно являвшимися 0.1 н. по отношению к H_2SO_4 . Были поставлены опыты с содержанием 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 и 3.0 мг селена в 100 мл раствора, т. е. в пределах от 0.00001 до 0.003%.

Исследование электролиза указанных растворов дало весьма характерные и интересные результаты.

Почти тотчас же после замыкания цепи у катода наблюдался равномерно окружающий его слой электролита, значительно насыщенный коллоидными частицами. В течение 15—20 секунд, а иногда дольше, шло пополнение этого слоя вновь образующимися частицами. Все они совершали энергичное броуновское движение, причем чем меньше было в растворе селена, тем меньше

по размерам образовывались частицы и тем более было энергичным их движение. Несмотря на это движение, в течение указанного времени не наблюдалось ухода коллоидных частиц из формирующегося их прикатодного слоя. Таким образом, этот слой размерами $0.005-0.01$ мм имел достаточно резкие очертания как со стороны, обращенной к аноду, так и к катоду, будучи отделенным от его поверхности узким кольцевым пространством, в котором не наблюдалось наличия коллоидных частиц. Подобный сформировавшийся прикатодный слой коллоидных частиц демонстрирует фото 1, представляющее собой снимок, полученный при фотографировании катодного пространства при электролизе 0.5 н. раствора CuSO_4 , одновременно являвшегося 0.1 н. по отношению H_2SO_4 и содержащего 0.1 мг $\text{Se}/100$ мл.

Снимок сфотографирован через 0.5 минуты после замыкания цепи при силе тока 0.08 мА и напряжении 0.02 В.

Более яркая полоса — освещенная сторона катода. На некотором расстоянии от нее — сформировавшийся прикатодный слой коллоидных частиц. Фактически этот слой представлял собой мелкие, но отчетливо видимые коллоидные частицы, совершавшие энергичное броуновское движение. На снимке благодаря этому движению получился сплошной туманный слой.

При дальнейшем протекании электролиза все появившиеся в прикатодном слое частицы делились на три сорта. Одни из них тотчас после появления направлялись к катоду и осаждались на нем, другие уходили к аноду. Часть же частиц не покидала прикатодного слоя, исчезая из поля зрения только по истечении нескольких минут, уходя в более глубокие слои электролита.



Фото 2.

Чем больше была концентрация селена и выше плотность тока, тем более преобладало число частиц первого рода. Вследствие наступающего движения частиц к электродам границы их прикатодного слоя стирались. Особенно это можно отметить в отношении электролиза 0.1 н. растворов. В данном случае совершенно стирались как внешняя, так и внутренняя границы. Фото 2 демонстрирует подобный случай. Снимок получен фотографированием катодного пространства при электролизе 0.1 н. раствора CuSO_4 , одновременно являвшимся 0.1 н. по отношению H_2SO_4 и содержащим 0.5 мг $\text{Se}/100$ мл.

Сила тока 0.4 мА, напряжение 0.08 В.

Фотографирование произведено по истечении 30 минут от начала опыта. Резкое очертание прикатодного слоя частиц отсутствует вследствие большого количества частиц, идущих к катоду. За счет адсорбции этих частиц образовался неровный осадок меди. На снимке достаточно отчетливо видны неровности в виде возвышений, на одно из которых указывает стрелка. Часть образующихся частиц идет к аноду. На снимке достаточно отчетливо видны пути движения этих частиц.

Необходимо отметить изменение качества коллоидных частиц с изменением концентрации в растворе селена. Как уже было отмечено, чем больше было



Фото 1.

его содержание, тем более крупными и менее подвижными были образующиеся коллоидные частицы. Особенно это заметно было при электролизе 0.1 н. растворов. В данном случае наблюдались агрегаты, состоящие из нескольких частиц. Все это указывало на уменьшение устойчивости возникающих коллоидных систем. Параллельно уменьшению устойчивости коллоидных систем наблюдалось ухудшение качества осадка на катоде. При содержании в 0.1 н. растворах 0.001—0.003‰ селена катодные осадки, получающиеся при электролизе этих растворов, были рыхлыми, легко стирающимися. Процесс образования таких осадков демонстрируют фото 3 и 4.

Фото 3 представляет снимок, полученный фотографированием катодного пространства при электролизе 0.1 н. раствора CuSO_4 , одновременно являвшегося 0.1 н. по отношению H_2SO_4 и содержащего 3 мг Se/100 мл.



Фото 3.

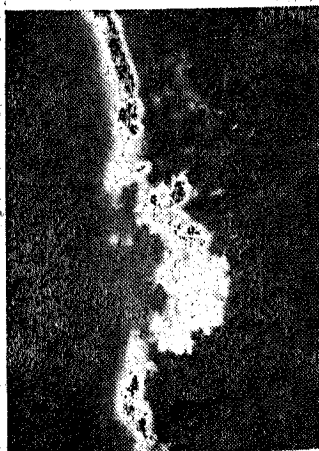


Фото 4.

Фотографирование произведено через 30 секунд после замыкания цепи при силе тока 0.08 мА и напряжении 0.04 В.

При этих условиях электролиза наблюдалось возникновение у катода сравнительно небольшого числа крупных частиц, идущих после своего возникновения с малой скоростью почти исключительно к катоду и адсорбирующихся на нем. На снимке видно, как некоторые из таких частиц уже адсорбировались на поверхности катода. Фото 4 представляет собой снимок, полученный фотографированием катодного пространства при электролизе того же самого раствора, при тех же условиях. Фотографирование произведено через 15 минут от начала электролиза. В данном случае наблюдались образовавшиеся из адсорбирующихся частиц на поверхности катода рыхлые наросты, как первоначальная стадия осаждения рыхлого осадка.

На снимке виден один из таких наростов с характерной структурой, указывающей на построение его из отдельных коллоидных частиц.

При электролизе 0.5 н. растворов отличительной чертой наблюдаемой под микроскопом картины было наличие весьма устойчивых прикатодных слоев коллоидных частиц. В противоположность случаям электролиза 0.1 н. растворов у этих слоев в достаточной мере сохранялась внутренняя, обращенная к катоду граница. Только при наличии в растворе 0.003‰ селена эта граница практически отсутствовала.

Число частиц, идущих к катоду, обычно наблюдалось значительно меньше, чем в случае электролиза 0.1 н. растворов при тех же условиях. Эти частицы, пронизывая оптически пустое пространство между поверхностью катода и обращенной к нему границей слоя, обычно адсорбировались на катоде.

В некоторых случаях, при достаточном содержании селена в растворе, граница слоя, обращенная к катоду, становилась менее резкой, а местами совершенно стиралась. В этих местах прикатодный слой подходил вплотную к поверхности катода, и на этих его участках образовывались небольшие возвышения. В этих случаях осадок под микроскопом представлялся несколько неровным, волнистым. Катодные осадки по окончании опытов, продолжавшихся 1.5—2 часа, при силах тока от 0.08 до 4.0 мА, были плотными, достаточно равномерно распределенными по поверхности катода и прочными. Исключением был осадок при содержании в растворе 0.003% селена. В этом случае он был рыхлым, темнокоричневого цвета.

4. Исследование электролиза кислых растворов CuSO_4 , содержащих мышьяк в качестве примеси

Ультрамикроскопическому исследованию подвергался электролиз 0.5 н. растворов CuSO_4 , одновременно являвшихся 0.1 н. по отношению H_2SO_4 и содержащих мышьяк в количестве от 0.00001 до 0.001%.

В общих чертах результаты исследования совпадают с результатами, полученными при исследовании чистых растворов.

Беспрерывное образование при электролизе коллоидных частиц наблюдалось в прикатодной зоне размерами 0.09—0.095 мм, отстоящей от поверхности катода на 0.005—0.01 мм. Этот коллоиднопродуктивный слой электролита не был сильно насыщен коллоидными частицами, благодаря тому, что они после своего появления уходили либо к катоду, либо к аноду.

Как правило, все частицы, появившиеся на расстоянии от катода до 0.05 мм, устремлялись к катоду и адсорбировались на его поверхности; появившиеся на расстоянии 0.05—0.07 мм частью направлялись также к катоду, частью же уходили к аноду, и, наконец, все частицы, появившиеся на расстоянии свыше 0.07 мм, передвигались к аноду.

Необходимо отметить большую однородность коллоидных частиц. Все они были малых размеров, видимыми только при интенсивном освещении, весьма подвижными. Образование агрегатов из коллоидных частиц полностью отсутствовало.

Что касается качества катодных осадков, то во всех без исключения опытах наблюдалось отложение прочного, не стирающегося осадка, обладавшего розово-красным цветом.

Обладая большой прочностью, катодный осадок меди в то же время имел заметную шероховатость. Часто на отдельных участках катода были наросты, заметные невооруженным глазом.

5. Исследование кислых растворов CuSO_4 , содержащих в качестве примесей As_2O_3 и SeO_2 одновременно

Исследование проведено с применением 0.5 н. растворов CuSO_4 , являвшихся 0.1 н. по отношению к H_2SO_4 и содержащих мышьяк и селен. Были проведены две серии опытов: с растворами, содержащими 3 мг/100 мл и 1 мг/100 мл селена. Как первые, так и вторые растворы содержали мышьяк в количестве от 0.05 до 1 мг в 100 мл.

Наблюдаемая под микроскопом картина во всех опытах была достаточно однообразной, но в то же время весьма характерной.

Образующийся в первые моменты электролиза прикатодный слой коллоидных частиц имел резкие очертания, находясь на расстоянии 0.01—0.015 мм от поверхности катода. Этот слой был чрезвычайно устойчивым в течение всего опыта. Наблюдались только все большее его сжатие по мере увеличения силы тока и вместе с тем более энергичное движение в нем коллоидных частиц.

В течение первых моментов протекания электролиза кроме частиц в прикатодном слое других не наблюдалось. Затем через 20—25 секунд в узком кольцевом пространстве, отстоящем от катода на расстоянии 0.025—0.03 мм, наблюдалось происходящее во все дальнейшее время электролиза появление многочисленных очень мелких коллоидных частиц, тотчас же покидавших место своего появления. Приблизительно половина из них с большой скоростью устремлялась к катоду. Но, несмотря на это, адсорбирующихся на катоде частиц не наблюдалось, так как все движущиеся к нему частицы, хотя путь их движения был прямолинейным, быстро выпадали из поля зрения, еще не доходя до постоянного прикатодного слоя частиц. Это явление, весьма напоминающее явление дождя падающих звезд, очевидно, было связано с палочкообразной формой коллоидных частиц и их соответствующей ориентировкой в электрическом поле с приближением к катоду, что не давало возможности проследить весь их путь до поверхности катода, к которой они, очевидно, подходили и на которой адсорбировались, так как трудно представить какую-нибудь другую их судьбу.

Вторая половина коллоидных частиц, покидавших место своего появления, направлялась к аноду с первоначальной скоростью, одинаковой со скоростью частиц, движущихся к катоду. Но, в отличие от последних, движущиеся к аноду частицы довольно быстро теряли свою первоначальную скорость, двигаясь все более медленно, по мере приближения к аноду. У анода происходило накопление частиц, число которых, особенно к концу опыта, часто достигало значительной величины ($300 \cdot 10^3$ и более в 1 мм^3). Заметно наблюдалась коагуляция, выражавшаяся в почти полной неподвижности частиц, в явном увеличении размеров, а также в образовании агрегатов, часто состоящих из значительного количества отдельных частиц. Часть частиц осаждалась на поверхности анода.

После окончания опытов во всех случаях на катоде осадок меди был розово-красного цвета, мелкозернистый, плотный и не стирающийся.

На аноде также был осадок, но рыхлый, легко стирающийся ватой, обычно темнокрасного или коричневого цвета.

Обсуждение полученных результатов

Проведенные ультрамикроскопические исследования электролиза растворов сернокислой меди, в широких пределах изменения ее концентрации, достаточно наглядно показали наличие образования в прикатодной зоне электролита коллоидных систем.

Этими же исследованиями было установлено непосредственно участие образующихся коллоидных частиц в построении катодных осадков.

Хотя результаты наблюдений никоим образом не могут говорить за то, что весь осадок полностью строится из возникающих в прикатодном слое электролита коллоидных частиц, но, тем не менее, их непосредственное участие в построении осадков является немаловажным фактором, сказывающимся на их качестве.

Это качество осадков во многом зависит от качества получающихся коллоидных систем и их поведения в электрическом поле, которые в свою очередь зависят от различных условий: концентрации электролита, плотности тока, примесей.

В том случае, когда в прикатодном слое электролита образуются неустойчивые, легко коагулирующие коллоидные системы, коллоидные частицы, а также их агрегаты, медленно продвигаясь к катоду, осаждаются на нем в виде рыхлого, темного бесформенного осадка, легко стирающегося или даже отпадающего с поверхности катода, без какого-либо механического воздействия.

Примером такого случая является электролиз подкисленного 0.1 н. раствора CuSO_4 , содержащего 0.003% Se.

Наряду с образованием рыхлых осадков, часто наблюдалось образование плотных, прочно удерживающихся на катоде осадков, хотя построение их шло также с участием коллоидных частиц.

Для получения таких осадков необходима достаточная общая устойчивость возникающих коллоидных систем.

Но и при наличии этой устойчивости осадки меди обладали значительным разнообразием, начиная от матовых, обладающих заметной неровностью, вплоть до блестящих и весьма гладких.

Как показали наблюдения, шероховатые осадки являлись следствием обычно неравномерного распределения осаждающихся на различных участках катода коллоидных частиц.

Такие случаи имеют место при электролизе чистых растворов CuSO_4 , а также содержащих мышьяк, особенно при малых концентрациях основного электролита.

Наоборот, равномерное образование около всех участков катода мелких, подвижных частиц и равномерное осаждение их на поверхности катода являются благоприятным условием для образования хороших по качеству осадков.

Особенно можно отметить параллелизм между образованием ровных, блестящих осадков и наличием устойчивых прикатодных слоев коллоидных частиц, имевших место при малых содержаниях в растворах селена и в особенности при совместном его содержании с мышьяком.

В пределах указанных выше концентраций этих примесей, как показали наблюдения, создавались особенно благоприятные условия как для сохранения устойчивых коллоидных систем в зоне электролита, примыкающей к катоду, так и отложения на нем хорошего осадка металла.

Это хорошее качество осадка рассматривается, в данном случае, с точки зрения его равномерного распределения на поверхности катода, цвета и прочности, но отнюдь не с точки зрения его чистоты. Наоборот, можно сказать, что при введении в растворы As_2O_3 и SeO_2 некоторая часть мышьяка и селена осаждается совместно с медью. Но, принимая во внимание весьма малые концентрации Se и As в растворах, подвергавшихся электролизу, можно полагать, что содержание этих элементов в осадках было не больше, чем в обычной электролитной меди. Это подтверждается тем, что характер наблюдаемой под микроскопом картины не давал указаний на заметное уменьшение в растворе примесей.

Выводы

1. Ультрамикроскопическими исследованиями электролиза растворов серной кислоты меди, в пределах ее концентрации от 0.01 н. до 1 н., установлено образование коллоидных систем в прикатодной зоне электролита.

2. Этими же исследованиями установлено непосредственное участие образующихся коллоидных частиц в построении катодных осадков.

3. Качество этих осадков во многом зависит от качества получающихся коллоидных систем и их поведения в электрическом поле, которое в свою очередь зависит от различных условий: концентрации электролита, плотности тока, а также примесей.

4. В частности, в отношении примесей мышьяка и селена ультрамикроскопическими наблюдениями установлена их значительная роль в видоизменениях состояния образующихся коллоидных систем и, в зависимости от этого, в получении различного качества осадков, начиная от темных и рыхлых и кончая блестящими и прочными.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S m e e. Elements of electrometallurgy (1842). — [2] G. Tamman, Z. phys. Ch., 24, 152 (1897); 26, 307 (1898); 29, 51 (1899). — [3] V. Kohlschütter u. T. Toropoff, Z. Elektroch., 19, 161 (1913). — [4] Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen, 90 (1923). — [5] И. И. Косоногов, ЖРФО, 37 (1909).

Поступило в Редакцию
3 июня 1947 г.
