

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

II. УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ.*

Г. С. Воздвиженский,

Казанский Химико-технологический институт им. С. М. Кирова
Лаборатория физической химии

В предыдущем сообщении¹ было показано, что вопреки представлениям Billitzer'a, Kohlschütter'a, Foester'a и др. при электролизе разведенных растворов азотнокислого серебра и азотнокислой закиси ртути процесс осаждения металла не проходит промежуточной, коллоидной стадии, а образованию осадка металла на электроде сопутствует образование тончайшей взвеси окисей или гидроокисей металлов. Во всяком случае такому допущению соответствует внешняя, макроскопическая картина процесса.

Но представлялось целесообразным изучить ультрамикроскопическую картину при осаждении серебра и ртути как в разведенных, так и в достаточно концентрированных растворах. Эта работа могла дать достаточно убедительные данные для суждения об интимной стороне процесса. Действительно, если коллоидная стадия при осаждении металла имеет место, то она должна быть обнаружена в ультрамикроскопе с соответствующим ей качественным своеобразием. Ультрамикроскопическая картина в этом случае должна быть отлична от картины, отвечающей образованию взвеси окислов. В первом случае, например, ультрамикроны должны возникать на некотором расстоянии от электрода, чего нет оснований ожидать во втором случае.

Насколько нам известно, впервые ультрамикроскопическую картину при электролизе растворов азотнокислого серебра и сернокислой меди наблюдал Косоногов². Исследуя 0,01 н. растворы указанных солей при медных или серебряных электродах, он нашел, что число частиц, наблюдаемых в пространстве между электродами, после того, как через электролит в течение нескольких секунд проходил ток, значительно увеличивается сравнительно с числом их в свежем растворе до пропускания тока. Процесс возникновения новых ультрамикронов протекает весьма своеобразно. При некоторой разности потенциалов, которую автор называет „критической“ („напряжение разложения“), около катода появляется колоссальное число нежных светлых телец. У автора создалось убеждение, что эти тельца не приходят откуда-нибудь, а как бы рождаются вблизи электрода.

Совокупность этих телец образует тонкий, густой слой, параллельный поверхности электрода и отстоящий от него на расстоянии 0,05—0,08 м.м. В области этого слоя тельца находятся в непрерывном движении, между тем как в пространстве между поверхностью электрода и обращенной к нему границей густого слоя телец не удается увидеть ни одной светлой точки. Это промежуточное пространство автор называет „темным катодным пространством“.

Сам Косоногов из своих наблюдений не вывел прямого заключения об образовании коллоидных растворов металла, как промежуточной стадии при электрокристаллизации, но этот вывод напрашивался и был сделан другими исследователями.

* Частично доложено на заседании Казанского отделения Всесоюзного химического Общества им. Д. И. Менделеева 27 марта 1937 г.

Аналогичные наблюдения были сделаны Kohlschutter'ом и Schacht'ом.⁴ Изучая электрокристаллизацию серебра из растворов, содержащих добавки азотно-кислой меди, они отмечают появление ультрамикроскопических частиц и считают, что наблюдаемая ими картина указывает на возможность разряда ионов металла на некотором небольшом расстоянии от катода с образованием продуктов конденсации. Появление ультрамикронных они наблюдали также в аммиачных растворах и в нейтральных растворах чистого азотнокислого серебра (в последнем случае только вначале процесса). В кислых растворах ультрамикроскопическая картина отсутствует.

Значительно осторожнее к толкованию подобного рода наблюдения относится Foerster.⁵ Ссылаясь на работу Косоногова, он замечает, что „однако его результаты не имеют еще достоверного объяснения“. Более убедительными (в пользу теории промежуточной фазы) он считает опыты Kohlschutter'a и Thoroff'a.⁶

Таким образом мы видим, что изучение ультрамикроскопической картины процесса электрокристаллизации, хотя бы с точки зрения чисто описательной, качественной, представлялось весьма желательным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Одна часть опытов проведена в установке, собранной аналогично установке Косоногова, с применением щелевого ультрамикроскопа. На столике микроскопа закреплялся штатив, обеспечивающий надежное закрепление и регулировку электродов. Последнее достигалось с помощью горизонтально и вертикально расположенных микрометрических винтов. Электроды изготовлялись из платиновой проволоки. Действующая поверхность катода равнялась $0,26 \text{ см}^2$. Электроды погружались в ванну объемом в 7 мл, имеющую плоскую вертикальную стенку со стороны отверстия. Электролизер накрывался покровным стеклом. Конус лучей проходил в пространстве между электродами. В поле зрения микроскопа находилось околоскатодное пространство, в котором и наблюдались изменения, имеющие место в процессе электролиза.

Другая часть опытов проводилась в установке с применением ультрамикроскопа с кардиоид-конденсором. В этом случае электролизером служила ванночка, склеенная из хороших предметных стекол, имеющая объем около 1 мл. Ванна закреплялась на столике ультрамикроскопа обычным образом. Электроды изготовлялись из платиновой проволоки (площадь - катода $0,13 \text{ см}^2$) и закреплялись в держателях обычных штативов для электролиза. Ванна накрывалась покровным стеклом. В поле зрения находилось околоскатодное пространство.

В обоих случаях электролитическая ячейка включалась в цепь, где источником тока служила аккумуляторная батарея, замкнутая на реостат по схеме потенциометра.

Наблюдение ультрамикроскопической картины производилось в течение очень короткого промежутка времени (порядка 20 секунд), особенно при значительных плотностях, когда нарастающий осадок металла (в случае серебра) быстро закрывал поле зрения.

Расчеты действительных плотностей тока весьма затруднительны из-за рыхлости нарастающего осадка. Но по смыслу полученных нами результатов точное определение плотностей тока и не является необходимым; в силу этого в табличном материале приводятся только значения силы тока в цепи при каждом опыте.

Результаты

Электролиз растворов азотнокислого серебра

До момента включения тока в цепь в околоскатодном пространстве можно наблюдать некоторое количество ультрамикроскопических частиц, находящихся

* Частично выполнена при участии Е. С. Шипановой.

в состоянии броуновского движения. В момент включения тока частицы, продолжая совершать броуновское движение, получают смещение в направлении к катоду. Через некоторый промежуток времени на катоде начинают нарастать стрелчато-ветвистые кристаллы серебра. Нарастая, они постепенно заполняют все поле зрения. Одновременно с началом нарастания кристаллов серебра, около катода, как бы между разветвлениями кристаллов, появляется большое число частиц ультрамикроскопических размеров, находящихся в состоянии интенсивного броуновского движения. В зависимости от применяемой плотности тока условия появления ультрамикроскопической картины несколько меняются. Так, при малых плотностях тока ультрамикроны возникают в отдельных местах около электрода. При повышенных плотностях тока ультрамикроны возникают уже по всему фронту электрода, и кроме того наблюдается как бы выбрасывание их в сторону от катода. В последнем случае они в значительных количествах появляются уже на некоторых расстояниях от электрода, причем может создаться впечатление, что они в этих местах и возникают.

При внимательном наблюдении можно заметить, что на некотором расстоянии от места возникновения ультрамикронов часть их как бы оседает на дно электролизера, во всяком случае теряет броуновское движение.

По мере того, как осадок серебра на электроде нарастает, и следовательно уменьшается действительная плотность тока, возникшая вначале ультрамикроскопическая картина может исчезнуть.

Из большого числа поставленных опытов мы приведем только некоторые, типичные, иллюстрирующие положения, выдвинутые как в предыдущей статье, так и во введении к настоящей. Прежде всего остановимся на влиянии плотности

тока и на соотношении ее с концентрацией электролита, что иллюстрируется данными табл. 1.

Как показывают данные таблицы, появление ультрамикроскопической картины в растворах малых концентраций имеет место только начиная с определенных плотностей тока. Для растворов, начиная с полунормальной концентрации и выше, не удалось отметить ультрамикроскопической картины даже при значительных плотностях тока. Это обусловлено возможно следующим. При данных условиях нарастание осадка на катоде протекает столь быстро, что поле зрения закрывается осадком, прежде чем наблюдатель успеет зафиксировать картину.

С увеличением концентрации электролита увеличивается и плотность тока, необходимая для обнаружения ультрамикроскопической картины. Это на-

ТАБЛИЦА 1

Концентр. электро- лита	Сила тока в цепи мА	Результаты
$\frac{n}{3000}$	1,5	Ясная ультрамикроскопическая картина Очень ярко выраженная ультрамикроскопическая картина
	2,0	
	3,0	
$\frac{n}{100}$	1,5	Ультрамикроскопическая картина отсутствует Слабо выраженная ультрамикроскопическая картина
	2,5	
	5,0	
$\frac{n}{10}$	1,5	Ультрамикроскопическая картина отсутствует Ясная ультрамикроскопическая картина
	3,0	
	12,5	
$\frac{n}{2}$	1,5	Ультрамикроскопическая картина отсутствует
	40,0	
	125,0	
1 н.	140,0	картина отсутствует
	200,0	
3 н.	200,0	
	300,0	

блюдение, на ряду с предыдущим, как будет указано ниже, вполне соответствует той точке зрения на процесс, которая изложена в первой статье.

Указанное выше исчезновение ультрамикроскопической картины в связи с уменьшением плотности тока, благодаря нарастанию рыхлого осадка на катоде, может быть иллюстрировано данными табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

0,1 н. раствор AgNO_3

Время от начала опыта в сек.	Сила тока в цепи мА	Результаты
1	12,5	Ясная ультрамикроскопическая картина
20	12,5	Ультрамикроскопической картины нет
20	25,0	
1	25,0	Ярко выраженная ультрамикроскопическая картина

В течение 20 сек. действительная площадь катода настолько увеличивается, что при данной силе тока в цепи плотность его падает ниже значений, необходимых для наблюдения ультрамикроскопической картины, и последняя отсутствует. Увеличение силы тока в цепи в два раза не меняет положения, поскольку оно, очевидно, ни в коей мере не соответствует изменению площади электрода.

Появлению ультрамикроскопической картины можно помешать добавкой в раствор

азотнокислого серебра какой-нибудь, даже малодиссоциирующей кислоты, например борной. Это заключение можно вывести на основании данных табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Состав раствора	Сила тока мА	Результаты
0,01 н. AgNO_3	0,5	Ясная ультрамикроскопическая картина
0,01 н. $\text{AgNO}_3 + 3\% \text{B(OH)}_3$ (одинаковые объемы)	2	
	5	Ультрамикроскопическая картина отсутствует
	0,5	
	2	
	5	

Хотя в последних трех случаях раствор и более разведенный, однако содержание в нем борной кислоты препятствует возникновению ультрамикроскопической картины.

В то же время ультрамикроскопическую картину можно вызвать и в отсутствии тока при следующих вариантах опыта. Вместо электрода в ванночку вводится соответствующим образом изогнутая тонкая стеклянная трубочка, соединенная с резервуаром, содержащим разведенный раствор едкого натра. При медленном вливании щелочи около трубочки, играющей роль катода, появляется типичная для соответствующих условий электролиза ультрамикроскопическая картина.

Электролиз растворов азотнокислой закиси ртути

Ультрамикроскопическая картина электролиза растворов азотнокислой закиси ртути, содержащих минимальную добавку азотной кислоты, в основном аналогична описанной выше при электролизе растворов азотнокислого серебра. Из большого числа поставленных опытов можно вывести заключение, что

закономерности, управляющие появлением ультрамикроскопической картины, так же идентичны в обоих изученных случаях. В качестве иллюстрации можно привести например следующие данные.

Данные таблицы показывают, что при некоторой определенной концентрации электролита увеличение плотности тока обуславливает большую резкость ультрамикроскопической картины. С увеличением же концентрации электролита необходимая для заметного проявления картины плотность тока растет.

В подкисленных растворах ультрамикроскопическая картина отсутствует и, наоборот, совершенно отчетливо появляется, если в отсутствии тока к раствору медленно добавляется (с помощью указанного выше приспособления) разведенный раствор щелочи.

ТАБЛИЦА 4

Концентрация электролита	Сила тока в цепи мА	Результаты
$\frac{n}{4000}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 \\ 0,3 \\ 0,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ясная ультрамикроскопическая картина} \\ \text{Очень ярко выраженная ультрамикроскопическая картина} \end{array} \right.$
$\frac{n}{100}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 \\ 0,3 \\ 0,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ультрамикроскопическая картина отсутствует} \end{array} \right.$

Обсуждение полученных результатов

Изложенные результаты, на наш взгляд, не оставляют сомнения в том, что при электролизе разведенных растворов AgNO_3 и HgNO_3 возникают не коллоидные растворы соответствующих металлов, а тончайшие взвеси окиси или гидроокиси. Действительно, наблюдаемая ультрамикроскопическая картина вполне соответствует такому представлению. Ее зависимость от плотности тока, концентрации и кислотности электролита, продолжительности процесса и пр., находит себе объяснение в том, что в соответствующих случаях, на ряду с ионами металла, разряжаются и ионы водорода, защелачивая околокатодное пространство со всеми вытекающими отсюда последствиями. Особенно ярко это подчеркивается опытами по влиянию продолжительности процесса.

Косоногов, как это уже указывалось выше, на основании своих опытов ввел понятие „критической разности потенциалов“, при которой возникает отчетливая ультрамикроскопическая картина, показав, что она (разность) не зависит от площади электродов. К понятию „критической разности потенциалов“ Косоногов вынужден был прибегнуть, так как допускал, что ультрамикроскопическая картина есть следствие разряда ионов металла. Совершенно иначе обстоит дело с нашей точки зрения, допускающей что ультрамикроскопическая картина есть следствие разряда ионов водорода и защелачивания околокатодного пространства. Отчетливая ультрамикроскопическая картина при достижении „критической разности потенциалов“ возникает потому, что в этом случае мы применяем „критическую плотность тока“ достаточную, при данной концентрации электролита для разряда ионов водорода. (Действительно в опытах Косоногова плотность тока варьировала в пределах 30—70 мА/см²). Какие же данные говорят в пользу нашей точки зрения? Прежде всего факт, установленный самим Косоноговым, — независимость „критической разности потенциалов“ от размеров электродов. Увеличивая площадь электродов, при одном и том же расстоянии, он повышает силу тока в цепи ровно во столько раз, во сколько увеличивается площадь электрода. Естественно, что плотность тока в этом случае остается постоянной, а следовательно и условия возникновения ультрамикроскопической картины также остаются постоянными, не зависящими от площади электродов.

Далее, естественно ожидать, что „критическая разность потенциалов“ (по нашему „критическая плотность тока“) должна уменьшаться при повышении концентрации электролита (аналогия с напряжением разложения). Из наших опытов следует обратное заключение — по мере роста концентрации электролита увеличивается и плотность тока, необходимая для отчетливого наблюдения ультрамикроскопической картины. Естественнее всего связать это с разрядом ионов водорода. Наконец о „критической разности потенциалов“ есть основание говорить только в тех случаях, когда процесс до применения данной разности потенциалов вообще не имеет места. В изучаемом же случае электролиз идет и при меньших значениях разности потенциалов, и, что особенно важно, за счет разряда ионов металла.

Несомненно в пользу нашей точки зрения свидетельствуют результаты опытов по влиянию кислотности электролита на условия возникновения ультрамикроскопической картины. Добавка борной кислоты регулирует концентрацию ионов водорода таким образом, что она или остается постоянной⁷, или, во всяком случае, не падает до значений, соответствующих щелочности. И в этих условиях ультрамикроскопическая картина отсутствует, так как возникновение гидроокиси не имеет места. Если же щелочная реакция создается даже в отсутствии тока, осторожной добавкой щелочи, то возникает типичная для электролиза ультрамикроскопическая картина, как результат появления гидроокисей.

Выводы

1. Изучена зависимость условий возникновения ультрамикроскопической картины при электролизе разведенных растворов AgNO_3 и HgNO_3 от различных факторов: концентрации и кислотности электролита, плотности тока, продолжительности процесса.

2. Показано, что появляющаяся в этих условиях ультрамикроскопическая картина отвечает не коллоидным растворам металлов, а тончайшим взвесьям их окислов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, К вопросу о получении коллоидных растворов металлов электролизом. — 2. И. И. Косоногов, Ж. Р. Ф. Х. О., XII, Физ. Отд., 373 (1909); Phys. Z., 10, 970 (1909). — 3. В. А. Кистяковский и П. Д. Данков, Изв. Акад. наук СССР, 7, 993 (1932). — 4. V. Kohlschutter und H. Schacht, Z. Elektroch., 19, 4, 172 (1913). — 5. F. Foester, Elek. Wass. Lösungen (1922), разд. со стр. 384. — 6. Kohlschutter und Toropoff, Z. Elektroch., 19, 4, 161 (1913). — 7. Глестон, Электрохимия растворов 209 (1936), Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, Ж. О. Х., VI, 9 1208 (1936).

Поступило в Редакцию
25 ноября 1937 г.

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE L'ÉLECTROCRISTALLISATION DES MÉTAUX

II. ÉTUDE ULTRAMICROSCOPIQUE DU PROCÈS DE L'ÉLECTROCRISTALLISATION

G. S. Vozdizhenskij

1. On a étudié les conditions de l'apparition de l'aspect ultramicroscopique lors de l'électrolyse des solutions diluées de nitrate d'argent et de nitrate d'oxyde mercurieux, et la dépendance de ces conditions de différents facteurs: de la concentration et l'acidité de l'électrolyte, de la densité du courant et de la durée du procès.

2. Il est démontré que l'aspect ultramicroscopique observé dans ces conditions répond non pas aux solutions colloïdales des métaux, mais à la formation de leurs oxydes d'une extrême ténuité.