

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

I. К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ*

Г. С. Воздвиженский

Казанский хим.-технолог. ин-т им. С. М. Кирова и Ин-т Иссл. ин-т им. А. М. Бутлерова.

Вопрос о получении коллоидных растворов металлов электролизом имеет значение не только в области препаративной коллоидной химии. Решение его имеет также значение и для общей проблемы о механизме электрокристаллизации металлов.

В настоящее время мы еще довольно далеки от знания действительного хода процессов осаждения металлов на электроде. Это объясняется, прежде всего тем, что мы не имели и не имеем¹ конкретных физических представлений об элементарном акте разряда иона у поверхности электрода. Не останавливаясь на более ранней работе², укажем, что так называемая теория промежуточной фазы в последнее время подверглась основательной критике³, хотя все же исследователи вынуждены к ней возвращаться для объяснения ряда экспериментальных данных⁴.

Совершенно естественно, что для теории промежуточной фазы особенно большое значение имеет вопрос о возможности получения коллоидных растворов металлов электролизом. Действительно, если электроосаждение металла проходит через промежуточную коллоидную стадию, то, приняв меры к ее фиксации, к задержке процесса, можно получить коллоидный раствор соответствующего металла. И наоборот, если имеется возможность получить коллоидный раствор металла электролизом, то это возможно только в предположении, что электроосаждение проходит через промежуточную стадию.

Первые указания на возможность получения коллоидных растворов металлов электролизом сделаны повидному J. Billitzer'ом⁵. Следует отметить, что данный автор не приводит точной электрохимической характеристики условий получения коллоидов (размеры электродов, плотности тока и пр.). Однако его данные казались очевидно настолько убедительными, что вошли как в специальные монографии, так и в учебники по коллоидной химии⁶. Другая работа принадлежит V. Kohlschütter'у и Th. Todoroff'у⁷. На ее результатах особо останавливаются Föerster⁸ и Думанский⁹. Некоторые сомнения высказываются в работе В. Кистяковского и Данкова¹⁰. Имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал привел нас к убеждению, что результаты опытов Billitzer'a и Kohlschütter'a истолкованы ими неправильно. Мы убедились, что в указанных условиях образуются не коллоидные растворы металлов, а тончайшие взвеси их окисей или гидроокисей. Экспериментальному обоснованию этого заключения и посвящена настоящая работа. Она содержит результаты попыток воспроизведения опытов Billitzer'a.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Воспроизведение опытов Billitzer'a крайне затруднительно по изложенным выше причинам. В целях хотя бы приблизительной оценки применяв-

* Частично доложено на заседании Казанского отделения Всесоюзного химического о-ва им. Д. И. Менделеева, 27 марта 1937 г.

** Частично выполнена при участии Е. С. Щириной.

шихся плотностей тока произведены следующие расчеты. Billitzer указывает, что наилучшими условиями для получения коллоидного раствора серебра являются: напряжение 220 V, сила тока 0,3—0,5 А. Принимая, что сопротивление прибора в основном определяется омическим сопротивлением электролита, его можно найти из уравнения:

$$W = \frac{220}{0,3} = 733,3 \, \Omega.$$

Найдя удельное сопротивление употреблявшегося в опытах 1/3000 н. раствора $\text{AgNO}_3 = 28346 \, \Omega$ и задаваясь расстоянием между электродами = 20 см, можно подсчитать площадь электродов по уравнению:

$$S = \frac{28346 \cdot 20}{733 \cdot 3} = 773,1 \, \text{см}^2.$$

Следовательно плотность тока имела значение: $0,3/773,1 = 0,0003 \, \text{А/см}^2$.

Наилучшими условиями (по Billitzer'у) для получения коллоидного раствора ртути являются: напряжение 220 V, сила тока 0,2—0,3 А.

Расчет, аналогичный предыдущему, дает следующие значения плотностей тока (удельное сопротивление 1/4000 н. раствора азотнокислой закиси ртути, содержащей минимальное количество свободной азотной кислоты—11882 Ω) при расстоянии между электродами = 20 см:

$$0,2/216,4 = 0,0009 \, \text{А/см}^2$$

при расстоянии 10 см соответственно 0,0018 А/см^2 .

Приведенный расчет показывает, что Billitzer работал с достаточно малыми плотностями тока, при которых, очевидно, и нужно было начинать опыты. Электролизером в части наших опытов служил сосуд U-образной формы, к одному из колен которого, соответственно укороченному, на каучуке, присоединился фильтр Шотта № 1. Пластика фильтра играла роль диафрагмы. Предварительными опытами было установлено, что подобная диафрагма во много раз более удачно и воспроизводимо обеспечивает разделение анодного и катодного пространства, чем диафрагма из стеклянной ваты, применявшаяся Billitzer'ом. Фильтр Шотта играл роль катодного пространства.

Электролизер подобной конструкции не был пригоден для проведения опытов с повышенными плотностями тока, так как в нашем распоряжении имелся источник тока с напряжением не более 210 V. В этих случаях мы вынуждены были фильтр Шотта на пробке вставлять в обычный стакан, играющий роль анодного пространства, так что анод оказывался расположенным непосредственно под диафрагмой, что конечно является значительным недостатком. Но иного выхода не было благодаря большому сопротивлению применявшихся электролитов.

И, наконец, в некоторых опытах применялся сосуд H-образной формы, без диафрагмы.

Все опыты поставлены при комнатной температуре (15—18°) и с растворами химически-чистых веществ.

Результаты

Электролиз растворов азотнокислого серебра

Прежде всего следует остановиться на описании внешней картины при электролизе 1/3000 н. раствора. Поставив большое число опытов при самых разнообразных условиях проведения процесса, мы ни разу не имели возможности наблюдать картины, описанной Billitzer'ом или Kohlschütter'ом.

При плотностях тока, с которыми очевидно имел дело Billitzer, процесс протекает следующим образом: по прошествии некоторого времени с момента

включения тока на краю катода, обращенном к диафрагме, появляются черные веточки осадка. Остальная поверхность электрода покрывается тончайшей коричневатой пленкой. От электрода медленно отходят коричневые струи взвеси с одновременным выделением водорода. При малых плотностях тока (несколько менее и несколько более рассчитанных) этот процесс продолжается часами. В случае применения повышенных плотностей тока (в десять и более раз, чем рассчитанные), прежде всего плотность тока в цепи не остается постоянной. С момента включения сила тока сначала растет, достигает максимума и далее падает. Кроме того, полученная в первые же моменты опыта взвесь через некоторое время начинает исчезать. Как это будет указано далее, данный эффект необходимо поставить в связь с проникновением кислой анодной жидкости в катодное пространство.

Влияние плотности тока можно иллюстрировать табл. 1, где сведены типичные данные из большого числа параллельных опытов.

ТАБЛИЦА 1
0,0003 н. раствор AgNO_3

D_k А/см ²	Прибор	Результаты
0,0002	U-образный	Процесс очень медленный. Через 2 часа образуется тончайшая коричневая взвесь, через сутки выпадающая на дно в виде коричневого порошка
0,0006	U-образный	Через 50 мин. образуется взвесь, выпадающая в осадок на следующий день
0,0075	Стакан	} Быстро образуется очень тонкая взвесь
0,0118	Стакан	
0,0625	Стакан	

Как показывают данные таблицы, при значительных вариациях в плотностях тока коллоидных растворов не обнаружено. Получающиеся во всех опытах тончайшие взвеси, как уже указано выше, через некоторый промежуток времени от начала опыта растворяются. Если опыт ведется в стакане, то растворение начинается от диафрагмы и постепенно распространяется вверх. В сосуде без диафрагмы растворение начинается сверху, от соединительной

ТАБЛИЦА 2
Опыты в H-образном приборе

Концентрация раствора	Сила тока в мА	Результаты
0,01 н.	1	} Взвесь не образуется
0,01 н.	3	
0,01 н.	5	
0,01 н.	14	
		Заметное образование взвеси. Сила тока в цепи растет. Через 12 мин. взвесь растворяется
0,001 н.	1	} Заметное образование взвеси
0,01 н.	5	
0,0003 н.	1	
0,0003 н.	5	

трубки, ведущей в анодное пространство. В U-образном сосуде с диафрагмой растворение не обнаруживалось даже через значительные промежутки времени. Все это позволяет сделать заключение, что растворение взвеси связано с проникновением в катодное пространство кислой анодной жидкости. Действительно, получающиеся взвеси легко растворяются при добавке к ним даже таких кислот, как уксусная и борная. При электролизе же растворов, содержащих борную кислоту, взвеси вообще не образуются. Все это достаточно определенно указывает на то, что взвесь представляет собою гидроокись серебра, а не коллоидный металл.

Любопытно отметить, что плотность тока, при которой начинается образование взвеси, зависит от концентрации применяемого раствора. Из большого числа опытов, поставленных в данном направлении, можно привести типичные данные (табл. 2).

Данные таблицы показывают, что с уменьшением концентрации раствора уменьшается плотность тока, при которой начинается образование взвеси. Объяснение этому будет дано ниже.

Электролиз растворов азотнокислой закиси ртути

Внешняя картина электролиза 1/4000 н. раствора азотнокислой закиси ртути, содержащего минимальную добавку (для предотвращения гидролиза) азотной кислоты, аналогична описанной выше. При большом числе опытов, при самых разнообразных условиях проведения процесса, нам ни одного раза не удалось видеть картины, описанной Billitzer'ом. Даже при плотностях тока, с которыми, очевидно, имел дело Billitzer, сравнительно через небольшие промежутки времени возникают тончайшие взвеси. В момент образования у электрода взвеси имеют коричневатую окраску в проходящем свете. При переливании их в колбу, т. е. при смещении со всем объемом раствора в катодном пространстве, цвет изменяется, переходит в серый. Взвеси достаточно быстро седиментируются с образованием серого осадка.

Сила тока в цепи, заданная в начале процесса, не остается постоянной, она обычно очень быстро падает.

Типичные результаты из большого числа опытов представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
1/4000 н. раствор

Плотность тока A/cm^2	Прибор	Результаты
0,0004	U-образный	Появляется тончайшая взвесь, постепенно оседающая на диафрагму. По мере хода процесса сила тока падает.
0,0007	U-образный	

Если опыты проводятся в приборе „стакане“, т. е. в условиях, когда облегчено смещение анодной и катодной жидкости, полученные взвеси через некоторый промежуток времени растворяются. Растворение наступает и при добавке уксусной и борной кислот.

Варируя концентрации раствора, его кислотность и соответственно плотности тока, мы неизменно приходим к одному результату — получению тончайших взвесей различной концентрации. Типичные результаты сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Концентрация раствора	Плотность тока в А/см ²	Результаты
0,001 н.	0,09375	С момента включения тока возникает тончайшая взвесь. Через 2 мин. сила тока в цепи падает в 15 раз
0,001 н.	0,2188	Взвесь образуется и быстро растворяется
0,0003 н.	0,03125	Образуется взвесь. Через 2 мин. сила тока падает в 10 раз
0,0003 н.	0,0750	Образуется взвесь. Сила тока быстро падает

Обсуждение полученных результатов

Изложенный экспериментальный материал ставит под сомнение толкование результатов опытов Billitzer'a и Kohlschütter'a. Очевидно они имели дело не с коллоидными растворами металлов, а с тончайшими взвесями их окисей или гидроокисей.

В условиях опытов указанных выше авторов (т. е. в очень разведенных растворах) иное направление процесса и не могло иметь места, хотя, очевидно, и ожидалось и не только данными исследователями, о чем можно судить на основании замечаний Foerster'a⁸. Последний указывает, что „скорость, с которой коллоидные металлы превращаются в кристаллы, настолько велика, что нужны очень разведенные растворы, чтобы ее обнаружить. В обычно применяемом электролизе интересующие нас ионные концентрации для получения коллоидных металлов не благоприятны“.

Но каково должно быть направление процессов при электролизе разведенных растворов?

Даже при малых плотностях тока ионов металла будет недостаточно для переноса всего электричества, протекающего в цепи. В процессе примут участие ионы водорода, роль которых возрастает также благодаря гидролитическому распаду. Следовательно околокатодное пространство всегда будет защелачиваться, что приведет к выпадению тончайших взвесей окисей или гидроокисей. Следовательно, если мы даже и примем, что электроны в растворе имеют путь свободного пробега, и часть ионов металла разряжается где-то в околоэлектродном пространстве с образованием растворов металлов типа коллоидных растворов, то на этот эффект, имеющий незначительные размеры, в разведенных растворах всегда будет накладываться побочный эффект, имеющий значительные размеры — образование гидроокисей. И в разведенных растворах коллоидных растворов металлов получить нельзя. Чем более разведен раствор, тем при меньшей силе тока начнется образование гидроокисей, что совершенно ясно и следует из наших опытов. Если же препятствовать защелачиванию околокатодного пространства, то взвеси гидроокисей и не возникают.

Справедливость подобной точки зрения на процессы электролиза в разведенных растворах подтверждается также данными опытов A. Güntherschulze¹¹. Последний показал, что при электролизе с так называемым газовым катодом (электролиз без электродов по выражению Леблана), из растворов некомплексных солей металлов [CuSO₄, AgNO₃, Pb(NO₃)₂ и др.] выделяются не чистые металлы, а их окиси или гидроокиси. В подкисленных растворах и в растворах комплексных соединений осадок не выпадает.

Окисная пленка может образоваться даже при электролизе достаточно концентрированных растворов азотнокислого серебра, соответствующим образом влияя на процессы электрокристаллизации металла ¹¹.

Собственно говоря, образование тончайшей взвеси гидроокиси серебра наблюдал также и Kohlschütter, указывая, что "... под микроскопом наблюдаются струйки тончайшей коричневой суспензии, которая образуется сверху или вырывается толчками". Только он не устанавливает природы данной суспензии и ее значения в процессе электролиза.

В заключение следует отметить результаты специальных опытов, которыми было показано, что при введении в разведенный раствор азотнокислого серебра разведенного раствора щелочи возникает картина, внешне совершенно точно воспроизводящая картину образования взвеси при электролизе.

Выводы

1. Показано, что при электролизе разведенных растворов азотнокислого серебра получают не коллоидные растворы металла, а тончайшие взвеси его гидроокиси.

2. Показано, что при электролизе разведенных растворов азотнокислой закиси ртути получают не коллоидные растворы металла, а тончайшие взвеси его окиси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ср. Г. Фалькенгаген, Электролиты. ОНТИ, 1935 г., 426. Статья Самойловича.
2. Указания на литературу можно найти: в книге F. Foerster'a, *Elektroch. wässer. Lös.*; в статье Кистяковского и Данкова в „Изв. Акад. наук СССР“, № 7, 1932 г., 933 и др.
3. P. K. Frölich und G. Clark, *Z. Elektroch.*, 31, 12, 1925; G. Clark und P. Frölich, *Z. Elektroch.*, 31, 12, 655, 1925; M. Volmer, *Z. phys. Ch.*, A. 139, 597, 1928; Hunt, *J. phys. Ch.*, 36, 1006, 1932.
4. А. Т. Самарцев и К. С. Евстропьев, *Ж. Ф. Х.*, 5, 7, 854 (1934).
5. J. Billitzer, *Ber.*, 35, 1929, 1902.
6. Сведберг, Образование коллоидов, 1927, 67; Сведберг, Коллоидная химия; Наумов, Химия коллоидов, 1932 г., 38.
7. V. Kohlschütter und Th. Tororoff, *Z. Elektroch.*, 19, 4, 161, 1913.
8. F. Foerster, *Elektroch. wässer. Lös.*, 384, 1922.
9. А. В. Думанский, Учение о коллоидах, 1935 г., 241.
10. В. Кистяковский и Данков, „Известия Акад. наук СССР“, VII, № 9, 1929.
11. A. Günterschulze, *Z. Elektroch.*, 31, 4, 187, 1925.
12. А. Т. Самарцев, Доклады Академии наук СССР, т. II, № 7, 478, 1935.

Поступило в Редакцию
25 ноября 1937 г.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROKRISTALLISATION DER METALLE

I. ZUR FRAGE ÜBER DIE DARSTELLUNG VON KOLLOIDLÖSUNGEN

G. S. Vosdvijskij

1. Gezeigt wird, dass bei der Elektrolyse von verdünnten Silbernitratlösungen und Merkurinitratlösungen keine Kolloidlösungen des Metalls, sondern feinste Suspensien von dessen Hydroxyd erzielt werden.