

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИ
ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

К. Н. Иванов, О. К. Кудра

При электролитическом выделении металлов характер катодных осадков находится в зависимости от условий электролиза. Один и тот же металл может отлагаться или сплошным гладким слоем или в виде разрастающихся в дендриты кристаллов. Иногда электролиз сопровождается образованием на катоде губчатой массы, а иногда осадок получается совершенно черным в виде рыхлого порошка. Факторами, оказывающими большое влияние на характер катодных осадков, являются: температура, концентрация электролита, различные примеси и плотность тока.

При больших плотностях тока в большинстве случаев выделение металлов из разведенных растворов происходит в виде рыхлых черных высокодисперсных порошков. Это довольно давно известное явление до настоящего времени освещено еще далеко не достаточно, несмотря на значительное количество произведенных в этой области работ.

Выделение черных порошкообразных осадков на катоде описано многими авторами. Так, черное серебро выделено Поггендорфом¹ еще в 1848 г. Несколько позже Милиусом и Фроммом² описано образование черных осадков у платины, цинка, кадмия и свинца. В дальнейшем были получены подобные осадки и у ряда других металлов. В настоящее время можно сказать, что при известных условиях черные осадки могут быть получены почти у всех металлов, которые выделяются при электролизе на катоде.

Описывая образование черных осадков, Милиус и Фромм отмечают факт сокращения объема полученных осадков после прекращения пропускания тока. Подобные явления описали также совсем недавно Кольшюттер и Якобер³ у черных осадков железа, кобальта, никкеля, хрома и палладия. Они объясняют его переходом нестабильных черных осадков в более стабильную форму. Замечено также Кольшюттером⁴, что при выделении на катоде порошкообразной меди образование черного осадка наступает тем медленнее чем концентрирование раствор. Один из авторов⁵, исследуя катодные процессы при электролизе растворов солей меди, установил определенную зависимость между концентрацией, плотностью тока и временем появления черного осадка. Найденная закономерность во времени изменения внешнего вида осадка несомненно должна быть связана с его структурой и химическим составом. В связи с этим появилась мысль более детально исследовать структуру и состав черных осадков, применяя рентгенографическую методику. Результаты этого исследования и составляют предмет настоящего сообщения.

Нами были изучены черные осадки меди, цинка, кадмия и серебра, выделенные из растворов различных солей при высоких плотностях тока. Препараты применялись химически чистые („для анализа“). Концентрации растворов слабые. Опыты производились при комнатной температуре. Ванна представляла собой химический стакан емкостью 100 см³. В качестве анода бралась спираль из того металла, черный осадок которого имелось в виду получить. Анод помещался у стенок стакана, окружая со всех сторон подвешенный посередине цилиндрический платиновый катод. Этим достигалась равномерная плотность тока на катоде. Выделенный во время электролиза рыхлый черный осадок металла (толщиной около 2 мм) быстро переносился вместе с катодом в стакан с горячей дистиллированной водой и сразу же снимался стеклянной палочкой с электрода. Освобожденный таким образом от осадка катод переносился обратно в раствор и опыт производился снова. Когда собиралось достаточное количество препарата, последний снова подвергался промывке горячей же водой и отжимался между листами фильтровальной бумаги.

В табл. 1 приведены условия приготовления отдельных осадков.

ТАБЛИЦА 1

№	Металл	Примененная соль	Концентрация раствора в %	Плотность тока в А/см ²	Внешняя характеристика осадка
1	Медь	Cu(NO ₃) ₂	3,0	1,13	Рыхлый темнокоричневый порошок
2	"	CuSO ₄	3,6	0,943	Рыхлый коричневый порошок
3	"	CuCl ₂	2,0	0,943	Рыхлый темнокоричневый порошок
4	Цинк	ZnCl ₂	8,35	1,18	Рыхлый серый порошок
5	"	Zn(NO ₃) ₂	5,0	1,18	" " "
6	Кадмий	Cd(NO ₃) ₂	5,0	0,943	Рыхлый темносерый порошок
7	Серебро	AgNO ₃	1,0	0,943	Рыхлый светлосерый порошок

Примечания к таблице 1. Cu и Cu₂O кристаллизуются в кубической системе. Нормальные параметры решеток:

для Cu $a = 3,61 \text{ \AA}$;

" Cu₂O $a = 4,26 \text{ \AA}$.

2. Проценты даны молекулярные.

Как показывает таблица, черных в полном смысле слова осадков получено не было. Выделяющийся сначала черный или почти черный металл быстро изменяет свой цвет после выключения тока. Так, темнокоричневая медь сразу же несколько светлеет. Другие металлы изменяют свой цвет от черного в серый или светлосерый. Изменение после выключения тока происходит быстро и сопровождается также уменьшением объема. Особенно резко это выражено у серебра. Эти явления в отношении цвета и объема, повидимому, связаны с изменениями поверхностей энергии при выключении тока. Из других свойств черных осадков следует отметить пирофорность некоторых из них, например, меди.

Катодные осадки, полученные в описанных выше условиях, слегка влажными, набивались в соломинки для рентгеновской съемки по методу Дебая.

Рентгеновское излучение получалось от ионной трубки Гэддинга с медным анодом и пропускалось через Ni-фильтр, после которого оставались лишь лучи K_{α} со средней длиной волны $\lambda_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$.

Расчет рентгенограмм производился по среднему значению из 4 объективных промеров. Ошибка в вычисленных параметрах не превышала 0,003—0,005 $\text{\AA}$.

Характерным почти для всех полученных рентгенограмм было наличие дополнительных дифракционных колец, которые, как было выяснено, принадлежали окислам. Интенсивность колец окислов по сравнению с кольцами металлов была различной, т. е. содержание окислов в различных осадках было неодинаковым. Оно изменялось в зависимости от химической природы как металла, так и электролита, из которого металл был выделен.

Вообще возможность присутствия окислов в электролитических осадках является известным фактом. Так, Ферстер и Зейдель⁶ нашли Cu_2O в осадках меди. Кистяковский, Баймаков и Кротов,⁷ микроскопически, изучая рост кристаллов меди при электролизе сульфата в некоторых условиях констатировали наличие Cu_2O . Аллен, Керстен и Маас⁸ рентгенографически обнаружили Cu_2O в осадках, полученных электролизом ацетата меди. В последних двух исследованиях было отмечено, между прочим, исчезновение закиси при условии подкисления электролита.

Таким образом, присутствие окислов в катодных осадках является хорошо известным фактом, однако достаточно полных исследований, посвященных причинам появления окислов, нет.

Мы, пользуясь как критерием сравнительной интенсивностью дифракционных колец металлов и их окислов, определяли приблизительное содержание окислов в различных осадках. Сопоставление полученных цифр разъяснило причины и закономерности образования окислов при электролитическом выделении металлов.

Наиболее детально мы исследовали осадки меди. Как уже указывалось выше, они получают в виде темнокоричневых порошков и обладают пирофорностью. Осадки оказались состоящими из меди и закиси меди. Ни в одном случае в рентгенограммах не было обнаружено дифракционных колец окиси, — медь при электролизе окисляется только до закиси.

И медь и закись меди обладали повышенной дисперсностью — кольца на рентгенограммах были слегка размыты.

Изучены были осадки меди, полученные из растворов нитрата, сульфата и хлорида, а также осадок из нитрата, подвергнутый спеканию. Точные условия получения этих осадков были даны в табл. 1. Результаты рентгенографического исследования приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, осадки содержат значительное количество закиси меди. Ферстер и Зейдель, впервые констатировавшие Cu_2O в осадках меди, дают и объяснение его образования. По их мнению, при электролизе CuSO_4 на катоде в известных условиях, происходит восстановление двузарядных ионов Cu^{++} в однозарядные, образование Cu_2SO_4 и гидролиз последней с выделением Cu_2O . Такой же схемы придерживается и Р Лютер.⁹ Однако результаты наших

исследований, приведенные в таблице, очень трудно согласуются с этой точкой зрения.

Сопоставление содержания Cu_2O в различных осадках приводит к мысли, что закись образуется благодаря окислению, которое производится, главным образом, анионом. Чем выше окислительная способность аниона, тем больше содержание окисла в осадке. Кроме того, действуют и другие окислительные факторы — на это указывает наличие Cu_2O в осадке, который был получен электролизом раствора хлорида. Очевидно, способны окислять также и катион Cu^{++} и OH^- — ионы растворителя. Роль последних подтверждается уже цитированными работами Кистяковского и Амена, показавшими, что при обычных плотностях тока подкисление электролита ведет к исчезновению закиси из осадка. Возможно, что имеет место и процесс гидролиза по схеме, предложенной Ферстером, но он, во всяком случае, играет второстепенную роль.

ТАБЛИЦА 2

Род осадка меди	Cu_2O			Cu		
	Прибл. процентное содержание в осадке	Параметр решетки в Å	% увеличения параметра	Прибл. процентное содержание в осадке	Параметр решетки в Å	% увеличения параметра
Осадок из нитрата. .	40—45	4,279	0,45	55—60	3,627	0,47
" " сульфата. .	25—30	4,290	0,70	70—75	3,636	0,72
" " хлорида. .	10—15	4,300	0,94	85—90	3,642	0,90
Осадок из нитрата, подвергшегося спеканию	40—45	4,266	0,14	55—60	3,621	0,30

Очень интересен факт, что и Cu и Cu_2O в осадках обладают сильно увеличенными параметрами кристаллической решетки. Увеличения эти в различных осадках закономерно изменяются: чем меньше содержание окисла в осадке, тем больше увеличение параметров. Вместе с тем, в одном и том же осадке в процентном отношении увеличения у Cu и Cu_2O почти одинаковы.

Вообще причиной увеличения параметров, несомненно, является внедрившийся в кристаллические решетки водород. Образуются так называемые твердые растворы второго рода — водорода в Cu и водорода в Cu_2O . Очевидно, что при электролизе с высокой плотностью тока имеются особо благоприятные условия для образования твердых растворов водорода в веществах катодного осадка, которые выделяются в высокодисперсном состоянии. Параллельно выделению осадка, на катоде идет и разряд ионов водорода, и поэтому каждая кристаллическая частичка осадка в течение всего процесса роста имеет на своей поверхности водород. Ясно, что чем выше будет концентрация водорода на растущей частичке, тем больше его внедрится в кристаллическую решетку и тем больше будет увеличен параметр. Однако, наряду с ростом частичек осадка и выделением водорода, на катоде действуют и вторичные окислительные влияния, которым подвержены и частички осадка и водород на их поверхности. Очевидно, что чем сильнее выражены окислительные факторы, тем меньше водорода будет растворяться в решетках осадка, а последний будет содержать больше окисла.

С этой точки зрения совершенно ясно, что наибольшее увеличение параметров Cu и Cu_2O должно наблюдаться при выделении из хлорида — здесь слабее всего выражены окислительные процессы и, следовательно, налицо наибольшая концентрация водорода на растущих частичках осадка. Обратное явление должно быть в осадке из нитрата — наибольшее окисление сводит к минимуму концентрацию водорода и увеличение параметров решеток веществ осадка.

Таким образом протекание вторичных окислительных процессов на катоде, связанных в основной части с окислительной деятельностью анионов, вполне разъясняет изменения в величинах, параметров решеток Cu и Cu_2O , обнаруженные в наших исследованиях.

Следует заметить еще, что растворение водорода в решетках веществ катодного осадка, помимо всего изложенного, зависит, конечно, и от химической природы металлов, образующих осадок.

Тот факт, что увеличение параметра решетки наблюдается не только у Cu , но и у Cu_2O , имеет очень существенное значение. Он с несомненностью подтверждает, что окисление металла анионом

ТАБЛИЦА 3

Род осадка цинка	ZnO			Zn		
	Прибл. процентное содержание в осадке	Параметр решетки a в Å	% увеличения параметра	Прибл. процентное содержание в осадке	Параметр решетки a в Å	% увеличения параметра
Осадок из нитрата.	97—98	3,270	1,55	2—3	—	—
„ „ хлорида.	3—5	—	—	95—97	2,673	Норм.

Примечание к таблице. Zn и ZnO кристаллизуются в гексагональной системе. Нормальные параметры их решеток имеют следующие величины:

$$\begin{aligned} \text{ZnO } a &= 3,22 \text{ Å}; & c &= 5,16 \text{ Å}; \\ \text{Zn } a &= 2,67 \text{ Å}; & c &= 4,97 \text{ Å}. \end{aligned}$$

При расчете рентгенограмм было принято, что соотношение параметров $\frac{c}{a}$ остается постоянным; поэтому в таблице, даны лишь значения для параметров a .

происходит в течение всего процесса выделения металла, а не после выключения тока.

Один из медных осадков — полученный из нитрата — был подвергнут спеканию. После спекания цвет его из темнокоричневого стал обычным медно-красным. Дифракционные кольца Cu и Cu_2O на рентгенограмме получились очень резкими, что свидетельствует о снижении дисперсности. Величины параметров решеток уменьшились, в особенности у Cu_2O , параметр которой почти достиг нормальной величины — отклонение от нормального близко к возможной ошибке определения. Однако из Cu удаление водорода произошло лишь в небольшой мере, несмотря на то, что при спекании осадок был раскален. Очевидно, решетка Cu очень прочно удерживает растворенный водород.

Осадки цинка изучались двух видов — выделенные из растворов нитрата и хлорида. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, осадок полученный электролизом нитрата,

почти целиком окислен, в то время как электролиз хлорида дает металл с незначительной примесью ZnO . Факт аналогичен закономерности, наблюдаемой в осадках меди, и целиком подтверждает окислительную роль аниона. Как второстепенный окислительный фактор, повидимому, имеет значение растворитель.

Данные исследования цинковых осадков, между прочим, с несомненностью указывают на неприменимость гидролитического объяснения Ферстера, как общей точки зрения на присутствие окислов в катодных осадках.

Следует отметить, что в то время как осадок из $Cu(NO_3)_2$ содержал 40—45% Cu_2O , осадок из $Zn(NO_3)_2$ содержит почти целиком окисленный цинк. Это указывает, что содержание окисла в катодном осадке зависит также и от того, в какой мере выделяемый металл способен окисляться.

В отличие от меди, выделенный цинк имеет нормальные параметры кристаллической решетки. По видимому, по своей химической природе цинк не способен к абсорбции водорода. Наоборот, ZnO имеет очень сильно увеличенный параметр — больше чем на 1,5%, что указывает на значительное растворение водорода.

В отношении дисперсности цинковых осадков отметим, что Zn дает резкие дифракционные кольца, в то время как у ZnO они сильно размыты — ZnO получается в высокодисперсной форме.

Изученный осадок кадмия был выделен электролизом раствора нитрата. Подобно осадкам из нитратов меди и цинка, он лишь частью — на 45—50% — состоит из металла. В части примеси рентгенограмма осадка, к сожалению, осталась невыясненной окончательно. Всего на рентгенограмме удалось промерить 17 дифракционных колец, из которых 9 принадлежали кадмию; остальные же 8 являлись кольцами от неизвестной структуры. С тщательностью было установлено, что они не могут принадлежать CdO или $Cd(OH)_2$, решетки которых известны. Остается предположить, что примесь в катодном осадке представляет собой Cd_2O , в структурном отношении неизвестный и вообще почти не изученный. Это предположение подкрепляется тем обстоятельством, что в осадках меди, способной к образованию двух окислов, мы всегда находили исключительно низший окисел — Cu_2O .

Находящийся в осадке металлический кадмий имеет значительно расширенную решетку. Кадмий кристаллизуется в гексагональной системе и нормально имеет параметры: $a = 2,96 \text{ \AA}$ и $c = 5,63 \text{ \AA}$. У нас же параметр оказался равным $a = 2,992 \text{ \AA}$, при постоянном $\frac{c}{a}$. Увеличение параметра составляет 1,08%, что говорит о большой абсорбции водорода.

В отношении дисперсности изученный осадок имеет нормальный характер — дифракционные кольца не размыты.

Осадок серебра также был получен из раствора нитрата. При исследовании оказалось, что он не содержит окисла — на рентгенограмме имеются лишь кольца Ag . Здесь, очевидно, основное значение в отношении состава осадка имеет уже указанный выше фактор — способность выделяемого металла к окислению, которая у серебра выражена слабо.

Решетка полученного серебра мало отличается от нормальной — параметр найден равным $a = 4,088 \text{ \AA}$, в то время как нормальная его величина составляет $4,079 \text{ \AA}$. Увеличение лишь немногим превышает

возможную ошибку в определении, — серебро почти не растворяет водорода.

Дисперсность осадка низкая — диффракционные кольца резкие. Этого и следовало ожидать, так как в процессе получения осадка,

ТАБЛИЦА 4

Последовательность по ряду напряжений	Нормальные потенциалы по нормальному водородному электроду в V	Процентное содержание окисла в осадке, полученном из нитрата
Цинк	— 0,76	97—98
Кадмий	— 0,40	50—55
Медь	+ 0,34	40—45
Серебро	+ 0,80	окисла нет

при выключении тока, весьма энергично происходит самопроизвольное сокращение поверхности — осадок превращается из черного в светлосерый.

Осадки из нитратов изучались у всех исследованных металлов — Cu, Zn, Cd и Ag. Если расположить содержание окислов в этих осад-

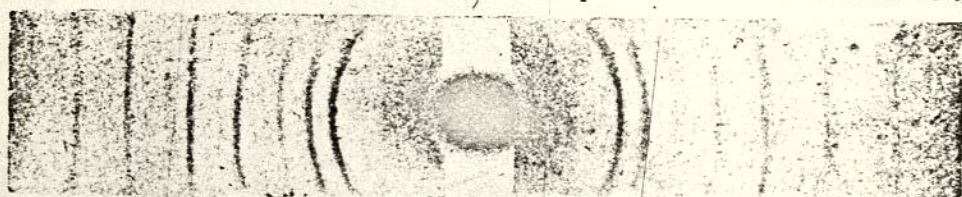
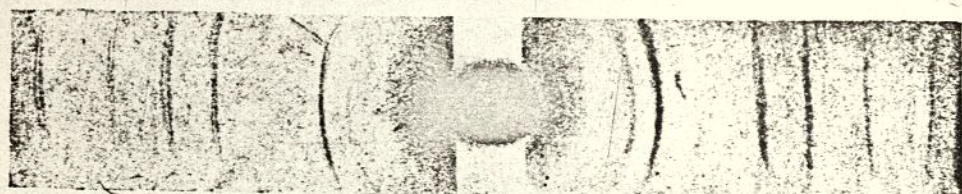
Рис. 1. Осадок Cu из нитрата Cu + Cu₂O.

Рис. 2. Осадок Zn из хлорида — Zn.

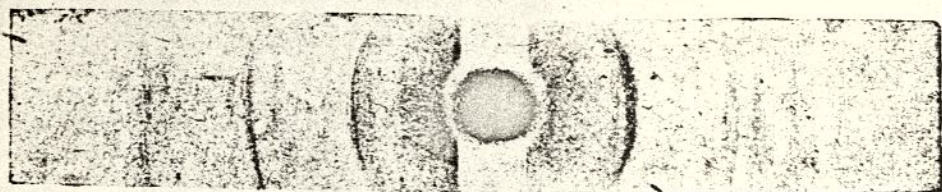


Рис. 3. Осадок Zn из нитрата ZnO.

ках соответственно положению металла в ряду напряжений, как это сделано в табл. 4, то заметим вполне правильную закономерность. Содержание окисла в катодном осадке уменьшается вместе с понижением способности металла к окислению. Приведенное сопоставление подкрепляет уже высказанное выше положение. Некоторые рентгенограммы приведены на рис. 1.

Таким образом в результате рентгенографического исследования выяснились причины и закономерности появления окислов в катодных осадках.

Окисление катодных осадков происходит во время самого процесса электролиза, причем основным окисляющим агентом является анион. Чем выше окислительная способность аниона, тем больше содержание окисла в осадке. Кроме того, параллельно могут, помимо, протекать и другие, количественно второстепенные, процессы — окисление катионом и растворителем. Количество окисла в осадке определяется также и способностью выделяемого металла к окислению, т. е. положением его в ряду напряжений. Вместе с тем, на катоде имеется и восстановительный агент — выделяющийся водород. Значение его в общем процессе зависит от величины потенциала выделения металла и pH раствора.

Совокупность всех указанных факторов обуславливает характер вторичного химического процесса и определяет состав катодного осадка в каждом отдельном случае.

К такому заключению мы пришли, исследуя катодные осадки, выделенные при высоких плотностях тока, когда они получают в высокодисперсной форме. Благодаря высокой дисперсности выделяющихся металлов те изменения, которые вносят вторичные химические процессы, оказываются чрезвычайно усиленными. Создаются оптимальные условия для проявления вторичных химических процессов, и это дает возможность легче в них разобраться. Но сам характер вторичных процессов не может зависеть от плотности тока — при низких плотностях будут протекать те же самые процессы, лишь изменения, вносимые ими, окажутся более слабо выраженными.

Таким образом все выводы, к которым мы пришли, изучая осадки, полученные при высоких плотностях тока, остаются в силе и для электролиза в обычных условиях.

Интересным фактом, обнаруженным в нашем исследовании, является то обстоятельство, что вещества, входящие в состав катодных осадков, полученных при высоких плотностях тока, обладают расширенными кристаллическими решетками, благодаря растворению в них водорода. Особенно интересно это в отношении окислов.

Образование твердых растворов, очевидно, происходит вследствие особо благоприятных условий, существующих при высоких плотностях тока, когда высокодисперсные частички осадка в течение всего времени своего роста покрываются разряжающимся водородом. Растворение водорода прежде всего зависит, конечно, от химической природы твердого вещества. Так, Cu и Cd хорошо растворяют, а Zn не растворяет вовсе; хорошо растворяют водород исследованные нами окислы Cu_2O и ZnO . Если вещество способно к абсорбции, то количество растворенного водорода зависит от концентрации последнего на поверхности растущей частички катодного осадка, — это показано нами на Cu и Cu_2O .

Резюме

Произведено рентгенографическое исследование порошкообразных катодных осадков Cu, Zn, Cd и Ag, выделенных из водных растворов различных солей путем электролиза с высокой плотностью тока. Найдено:

1. Осадки представляют собой дисперсные, иногда пирофорные порошки и содержат в себе окислы, которые образуются в ре-

зультате вторичных окислительных процессов, протекающих на катоде.

2. Сравнением интенсивности дифракционных колец определялось приблизительное содержание окислов в осадках. Было показано, что содержание окисла в осадках одного и того же металла зависит, главным образом, от окислительной способности аниона той соли, из раствора которой металл был выделен. Таким образом анионы электролита являются основным окислительным фактором, действующим у катода. Кроме того, может происходить также окисление катионом и растворителем.

3. Кроме интенсивности окисляющих факторов, содержание окисла в катодном осадке зависит также от способности выделяемого металла к окислению, т. е. от положения его в ряду напряжений.

4. В катодном осадке присутствует только низший окисел металла. При выделении кадмия образуется, повидимому, Cd_2O .

5. Так как изменение плотности тока может влиять лишь на глубину протекания вторичных процессов, все изложенные выводы о характере вторичных окислительных процессов на катоде могут быть распространены и на электролиз в обычных условиях.

6. Обнаружено, что входящие в состав осадков некоторые металлы и их окислы Cu , Cd , Cu_2O и ZnO обладают сильно увеличенными параметрами кристаллических решеток вследствие абсорбции водорода. Zn и Ag имеют нормальные параметры.

7. При высоких плотностях тока на катоде создаются благоприятные условия для растворения водорода в веществах катодного осадка. Образование твердых растворов второго рода обуславливается химической природой веществ осадка и концентрацией разряжающегося водорода на растущих частичках осадка.

Научно-исследовательский институт химии
Всеукр. Академии Наук

Поступило в Редакцию
26 июня 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poggendorf, Ann. Phys. (2) 75, 337, 1848.
2. Mylius und Fromm, Ber. 27, 645, 1894.
3. Kohlschütter und Jakober, Z. Elektrochem. 33, 290, 1927.
4. Kohlschütter, Z. Elektrochem. 30, 164, 1924.
5. О. Кудра — Журн. общей химии 1934; Записки Инст. химии 1, 81, 1934.
6. Foerster und Seidel, Z. anorg. Chem. 14, 106, 1897.
7. Кистяковский, Баймаков и Кротов, Изв. Ака. наук СССР № 9, 777, 1926.
8. Allen, Kersten und Maas, C. R. 1. 13, 1933.
9. Luther, Z. phys. Chem. 31, 4338, 1900; 33, 385, 1901.