

О ПРИЧИНАХ ОБРАЗОВАНИЯ ГУБЧАТЫХ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

О. К. Кудра и К. Н. Иванов

Произведенное нами рентгенографическое исследование катодных осадков, выделенных при высоких плотностях тока¹, обнаружило присутствие в них значительных количеств окислов и привело к заключению, что при электролизе водных растворов на катоде протекают окислительные вторичные процессы. Количество образующихся окислов зависит от химической природы выделяемого металла и условий электролиза.

Протекая в процессе выделения металла, окисление создает неоднородность осадка и очевидно, весьма значительно влияет на его физическую структуру. Несомненно, что окисление должно затруднять рост отдельных кристалликов и препятствовать формированию плотного слоя на катоде. Оно должно влиять на характер осадка, благоприятствуя образованию дисперсной и рыхлой структуры.

Эти соображения привели нас к мысли, что окисление, возможно, является также причиной роста на катоде так называемых губчатых осадков, что и послужило побудительной причиной настоящего исследования.

В упомянутой работе авторов объектами исследования служили осадки Ag, Cu, Cd и Zn. Интересно отметить, что содержание окислов в осадках, выделенных из растворов нитратов, возрастает по направлению от Ag к Zn, т. е. стоит в зависимости от способности металлов окисляться. Способность образования губчатых осадков при прочих равных условиях находится как раз в такой же последовательности. О большей склонности образования губки у цинка, чем у кадмия, указано еще в 1897 г. Милиусом и Функом². Из названных 4 металлов наибольшая способность окисляться свойственна цинку, и именно при электролизе цинка наибольшее количество неприятностей и хлопот причиняли губчатые образования. Этим и можно объяснить, что больше всего исследований по выяснению причин этого неприятного явления посвящено цинку, причем интересно, что первоначально причины появления губки у цинка видели в действии водорода³, или даже в образовании гипотетического гидрида ZnH_2 ⁴. Впоследствии, однако, было замечено, что губчатая масса получается в тех случаях, когда имеются подходящие условия для образования окиси цинка. Так, Милиус и Фромм⁵ отмечают появление губчатого слоя у поверхности электролита, где может сказываться окислительное влияние воздуха, в то время как внутри выделяется кристаллический осадок. Кроме того, было замечено, что добавки H_2O_2 , O-содержащего скипидар и других окислительных агентов к электролиту также способствуют образованию губки. С другой стороны, Ферстер и Гюнтер⁶ указывают на возможность влияния гидроксильных ионов на процесс образова-

ния губчатого цинка, связывая это с образованием $Zn(OH)_2$. Наконец совсем недавно Зеборн⁷, в согласии со взглядами Ферстера и Гюнтера, также объяснил образование цинковой губки возникновением $Zn(OH)_2$.

Интересно, что, хотя черные порошкообразные металлы выделяются при очень высоких плотностях тока, а губчатые образования возникают только преимущественно при низких плотностях, и то и другое явление сопровождается образованием окислов на катоде. Это обнаружено у цинка, а также достаточно установлено и у меди. Работы Ферстера и Зейделя⁸, а также Кистяковского, Баймакова и Кротова⁹ свидетельствуют о наличии Si_2O как в осадках, полученных при больших, так и при очень малых плотностях тока. Некоторые средние значения плотности тока способствуют выделению чистого металла. Ферстер, а также и другие авторы объясняют образование Si_2O процессом гидролиза возникшей у катода соли одновалентной

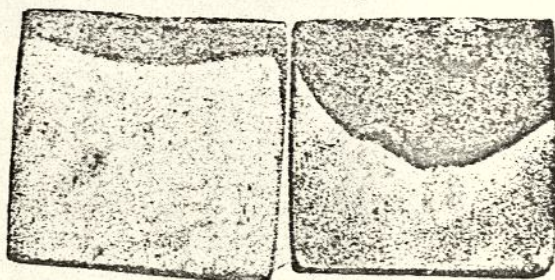


Рис. 1.

меди. Такая схема не совсем увязывается с данными, полученными нами в упомянутой выше, а также в настоящей работе.

Объектами в данном исследовании служили цинк и кадмий. Ванна представляла обыкновенный химический стакан емкостью 150 см³. Электроды состояли из исследуемого металла. Анод в виде стержня, катод — прямоугольная пластинка 3 × 3 см. Электролитом служил раствор сульфата соответствующего металла. В случае кадмия к раствору добавлялось 0,01% желатины и 0,1% H-кислоты для устранения дендритообразования. Раствор $ZnSO_4$ применялся химически чистый, без добавок. Опыты производились при комнатной температуре.

Электролиз сернокислого кадмия производился при плотности тока 0,01 А/см² и напряжении на клеммах ванны 0,45 В. Электролит содержал 10% $CdSO_4$. Металл выделялся плотным гладким слоем по всей поверхности катода. Однако, спустя некоторое время с момента начала электролиза, на катоде у самой поверхности электролита стала ясно обрисовываться тонкая полоска серой губчатой массы, постепенно распространяющаяся книзу, захватывая, хотя и очень медленно, все большую и большую поверхность катода. Вид и направление роста губчатого осадка ясно представлены на фотографии рис. 1.

Здесь представлены два электрода, снятые через разное время от начала электролиза. Часов через семь губка занимала примерно около четверти поверхности электрода. К концу опыта, длившегося около 15 час., она охватила уже значительно больше половины всей поверхности. После хорошей промывки такого электрода были взяты пробы губчатого и плотного осадков для рентгенографического исследования. Произведенные отдельно опыты в таких же условиях,

но с разными добавками к электролиту установили, что подкисление раствора всегда затрудняет появление губчатого осадка. Не в меньшей мере препятствуют этому и восстановительные добавки. Например, введение в раствор даже сравнительно небольшого количества формальдегида (0,2% CH_2O) значительно затрудняют как появление, так и скорость распространения по электроду губчатой массы. Уменьшение плотности тока, подобно описанному в литературе^{3,10} для цинка, увеличивает склонность образования губчатого осадка и у кадмия. Этим же можно объяснить, почему на тыловой стороне электрода, где плотность тока очень мала, губка появляется даже в тех случаях, когда на стороне, обращенной к аноду, отлагается плотный осадок. Наблюдались случаи, когда, постепенно распространяясь по тыловой стороне, губка переходила на лицевую и через нижний или боковые края электрода. Интересно, что в одном случае, когда внизу лицевая сторона электрода была, таким образом, частично покрыта губчатым осадком, добавка формальдегида привела к постепенному затягиванию пораженного места и через некоторое время весь этот участок был покрыт плотным белым слоем кадмия.

Электролиз сернокислого цинка производился в таких же условиях. Концентрация раствора ZnSO_4 — 10%. При плотности тока 0,01 А/см², применявшейся при электролизе CdSO_4 , губка очень быстро распространялась по всему катоду, хотя вначале появлялась тоже только у поверхности электролита. Ввиду того что достаточной толщины слоя плотного осадка при этой плотности тока не удавалось получить, а было интересно произвести рентгенограммы как губчатого, так и плотного осадка, полученных на одном и том же электроде, были произведены опыты при более высоких плотностях тока, а именно при 0,017, 0,020 и 0,027 А/см². Наиболее подходящим оказался опыт при 0,02 А/см². При этой плотности тока удалось получить достаточной толщины слой плотного цинка наряду с губчатым осадком. Препараты для рентгенограмм были изготовлены как из губки, так и из плотного осадка. При плотности тока 0,027 А/см² весь металл выделялся серебристым крупнозернистым, и лишь очень незначительная полоска губки окаймляла осадок сверху у самой поверхности электролита.

Из осадков цинка и кадмия, выделенных в описанных выше условиях, готовились препараты для рентгеновской съемки по Дебаю. Губчатая масса сейчас же после выключения тока снималась в дистиллированную воду и после тщательной промывки подсушивалась между листами фильтровальной бумаги. Затем порошок набивался в соломинки. Полученные плотные слои цинка и кадмия после промывки отделялись от электродов в виде листочков, которые затем сворачивались в тонкие трубочки (диаметром около 1 мм), в каком виде и снимались. Рентгеновское излучение для съемки получалось от ионной трубки Гэдинга с медным анодом и пропускалось через никелевый 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 Å. Данные рентгенографического исследования сведены в табл. 1.

Как показало исследование, оба губчатых осадка — цинка и кадмия — содержат окислы. В цинковом осадке имеется ZnO , а в кадмиевом, повидимому, — Cd_2O . Дополнительные кольца на последней рентгенограмме идентичны тем, которые мы обнаружили в осадке

кадмия, полученном при высокой плотности тока. Изучение этих колец, изложенное в упомянутой выше работе¹, привело к заключению, что они должны принадлежать Cd_2O . В то время как оба губчатых осадка содержат окислы, плотные слои цинка и кадмия состоят из чистых металлов. Это с несомненностью доказывает, что протекание на катоде вторичного окислительного процесса является причиной формирования рыхлого губчатого осадка. Окисление препятствует также и росту отдельных частичек осадка, приводя к более высокой дисперсности его. Очень характерно это обнаружилось в рентгенограммах

ТАБЛИЦА 1

Род металла	Характер осадка	Состав осадка	Дисперсность осадка	Параметры кристаллических решеток металлов		
				найденные	нормальные	% увеличения
Цинк	Губка	Примесь 2-3% ZnO	Нормальная (кольца сплошные неразмытые)	$a = 2,675 \text{ \AA}$	$a = 2,67 \text{ \AA}$	Параметр нормальный
Цинк	Плотный слой	Чистый цинк	Низкая (кольца прерывистые)	$a = 2,666 \text{ \AA}$	$a = 2,67 \text{ \AA}$	Параметр нормальный
Кадмий	Губка	Примесь 3-5% Cd_2O	Нормальная (кольца сплошные неразмытые)	$a = 2,986 \text{ \AA}$	$a = 2,96 \text{ \AA}$	0,88%
Кадмий	Плотный слой	Чистый кадмий	.	$a = 2,965 \text{ \AA}$	$a = 2,96 \text{ \AA}$	Параметр нормальный

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

$$\begin{aligned} \text{у цинка } a &= 2,67 \text{ \AA}; & c &= 4,97 \text{ \AA}; \\ \text{у кадмия } a &= 2,96 \text{ \AA}; & c &= 5,63 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

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

цинка. Диффракционные кольца от порошка из губчатой массы сплошные и даже слегка размыты, что свидетельствует о высокой дисперсности, кольца же от плотного слоя изобилуют отдельными интенсивными точками и разрывами, что указывает на низкую дисперсность, при которой величина кристалликов превышает 0,01 мм. Из данных таблицы видно, что в цинковой губке содержится окисла меньше, чем в кадмиевой, между тем следовало бы ожидать обратного, так как кадмий благороднее цинка. Это объясняется тем, что для одновременного получения на катоде и губки и плотного слоя, мы в случае цинка должны были применить условия электролиза значительно менее благоприятные для окисления, нежели при выделении кадмия. Цинковая губка росла в наименее благоприятных условиях и, очевидно, потому содержала мало окисла. По всем полученным рентгенограммам осадков были вычислены параметры кристаллических решеток

выделенных металлов. Решетка кадмия в губчатом осадке оказалась значительно расширенной, очевидно благодаря растворению в ней водорода. В плотном слое кадмий имеет лишь слегка увеличенный параметр. Параметры цинка в обоих осадках следует считать нормальными, так как найденные отклонения находятся в пределах возможной погрешности определения. Таким образом здесь, в полном согласии с данными нашей предыдущей работы, мы также нашли, что цинк не способен к абсорбции водорода.

Результаты произведенных опытов, а также данные рентгенографических исследований приводят к выводам, что образование губчатых осадков при электролизе тесно связано с окислительными вторичными процессами, происходящими на катоде. Эти процессы, создавая неоднородность выделенного осадка, способствуют возникновению рыхлой структуры, что выявляется в образовании губчатой массы. Окисление можно отнести, главным образом, за счет аниона растворенной соли, хотя возможны влияния и других факторов. Факт начального возникновения губки именно у поверхности электролита свидетельствует об окислении металла также за счет кислорода воздуха. Последнее явление, вполне подтверждая предложенное нами объяснение, противоречит тем взглядам, что возникновение окислов на катоде обусловлено гидролизом соответствующих солей. В самом деле, условия для гидролиза совершенно одинаковы как у поверхности электролита, так и внутри его. В то же время объяснение присутствия окислов гидролизом оставляет непонятным влияние H_2O_2 , O -содержащего скипидара и других окислительных агентов, способствующих образованию губки, а также восстановительных (CH_2O), сильно тормозящих этот процесс. Неясно также, почему в губчатых, равно как и в черных осадках, полученных при высоких плотностях тока, обнаружены только окислы, но не найдено и следов гидроокисей, наличие которых безусловно должно было бы иметь место, если бы процесс сопровождался гидролизом.

Все эти разрозненные факты вполне охватываются нашим объяснением, объединяющим к тому же явления двух диаметрально противоположных областей: слишком высоких и очень низких плотностей тока, а именно явление образования черных рыхлых порошкообразных металлов и образование губчатой массы. Оба явления одного порядка и вызываются окислением выделяемого при электролизе металла. Процесс у катода сводится, таким образом, к действию двух противоположных влияний — восстановительных и окислительных. Факторы, усиливающие последнее, способствуют образованию рыхлых черных и губчатых осадков. Наоборот, усиление восстановительного процесса препятствует этому. Увеличение концентрации водородных ионов электролита, повышающее количество выделенного при электролизе водорода, должно уменьшать склонность к образованию губки. Действительно, подкисление электролита затрудняет или совсем устраняет образование губчатой массы. Аналогичное действие оказывает и повышение плотности тока. При слишком низких плотностях тока действие восстановительных факторов настолько ослаблено, что создаются условия, благоприятствующие окислительным процессам. Наряду с металлом в осадке появляется окисел. Возникшая неоднородность сказывается в образовании губчатой массы. Окислительные добавки (H_2O_2 и пр.), естественно, должны способствовать появлению окислов, а значит и губкообразованию. Наоборот, введение восстановительных реагентов (CH_2O), препятствуя окислению, устраняет или затрудняет

образование губки. И то и другое наблюдается в действительности. Повышение плотности тока, усиливающие восстановительные факторы, уменьшает или даже совсем устраняет образование губчатой массы. Неравномерностью плотности тока на самом электроде объясняется, почему губчатая масса избирает определенные места, не поражая других участков. Места наименьшей плотности тока (тыловая сторона электрода) поражаются в первую очередь; углы, имеющие наибольшую плотность тока, в последнюю. Однако слишком большое повышение плотности тока, увеличивая восстановительные процессы, обуславливает в то же время сильное повышение дисперсности выделенного металла. При известных условиях может наступить момент, когда металл будет выделяться в состоянии очень высокой дисперсности. Это повышает его способность к окислению, и притом настолько, что создаются опять условия, благоприятные для образования окислов, и вновь возникает рыхлая структура, обуславливающая выделение черных порошкообразных осадков.

Резюме

Были исследованы условия образования губчатых осадков при электролизе растворов сернистого кадмия и цинка.

1. Установлено наличие окислов в губке и отсутствие их в плотных осадках.

2. На основании наблюдений при опытах электролиза и данных рентгенограмм осадков авторы пришли к заключению, что образование губчатой массы связано с наличием у катода вторичных окислительных процессов, которые вызывают образование окислов и создают неоднородность осадков.

3. Возникновение рыхлой структуры именно при очень низких или слишком высоких плотностях тока происходит потому, что в первом случае ослабляется восстановительное действие самого электрического тока (катод), что способствует более сильному влиянию окислительных агентов, а во втором случае металл выделяется в настолько высокодисперсном виде, что способность его к окислению сильно повышается, вызывая также возникновение окислов в осадке и приводя к неоднородности и рыхлой структуре.

4. Влияние концентрации водородных ионов, окислительных и восстановительных агентов, наблюдаемое в опытах, вполне согласуется с предложенным объяснением процесса.

Киев.

Институт химии ВУАН.

Поступило в Редакцию
26 июня 1924 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Иванов и О. К. Кудра, см. предыдущую статью.
2. Mylius und Funk, Z. f. anorg. Chem., 13, 157, 1897.
3. Kiliani, Berg. Hüttenm. Ztg. 251, 1883.
4. Siemens Halske, Dp. 66592, 1892.
5. Mylius und Fromm, Z. anorg. Chem., 9, 164, 1895.
6. Foerster und Günter, Z. Elektrochem. 5, 16, 1898; 6, 301, 1899.
7. Sebborn und Siedel, Trans. Faraday Soc., 29, 825, 1933; CB 1, 193, 1934.
8. Foerster und Siedel, Z. anorg. Chem., 14, 106, 1897.
9. Кистяковский, Баймаков и Кротов, Изв. Акад. наук СССР, 7, 777, 1929.
10. Nissenon, Z. Elektrochem., 9, 760, 1903.