

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЧИСЛО ОБРАЗУЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

А. Т. Вагряян

Вопросу о влиянии концентрации ионов металла на число образующихся кристаллизационных центров при электролизе посвящено большое количество исследований.

Главные недостатки экспериментальных работ по исследованию влияния концентрации ионов на число образующихся кристаллизационных центров, по нашему мнению, заключаются, во-первых, в отсутствии в исследованиях количественного измерения влияния концентрации на число образующихся кристаллизационных центров; во-вторых, при изучении этого влияния одновременно изменяются несколько факторов. Так например, последнее имеет место в работе Зиверса и Виппельмана¹, Кротова² и др. Настоящая работа проделана с целью выяснения количественного взаимоотношения между величиной концентрации электролита и числом образующихся кристаллизационных центров на поверхности катода. С этой целью нами была произведена следующая экспериментальная работа.

Были проведены исследования для серебра и свинца, причем применялись их азотнокислые соли. Электролиз растворов солей проводился в стеклянном сосуде, в котором помещалось 180 см³ электролита. В качестве катода применяли платиновую проволоку с сечением, равным 1 мм. При этом проволока вплавлялась в стеклянный капилляр для избежания выделения кристаллов по длине проволоки. Поверхность катода перед каждым опытом шлифовалась стеклом. Анодом же служил, во всех случаях, круг из жести изучаемого металла. Анод закреплялся относительно катода таким образом, что силовые линии распределялись равномерно и концентрически по всей поверхности катода. Кроме того, во всех экспериментах расстояние между анодом и катодом не изменялось в продолжение опыта. Приготовленная в таком виде электролитическая ячейка погружалась в электролизер, который находился на столике микроскопа (X 80, X 100, X 120).

Часть измерений производилась при строго постоянной силе тока. Постоянство силы тока достигалось включением в цепь катодной лампы (см. работу Самарцева³). Опыты проводились следующим образом: поверхность катода после полировки и тщательного промывания дистиллированной водой погружалась в электролит и через 3 мин. после погружения (Wartezeit) включался ток. Чтобы более

точно проанализировать изучаемое нами явление было проделано большое число опытов. Результаты опытов сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации электролита на число кристаллических центров серебра, образующихся на платиновом катоде при постоянной силе тока. Время пребывания электродов в электролите до включения тока (Wartezeit) 3 мин., сила тока 10^{-6} А.

№ п/п	Число растущих кристаллов от начала опыта через			№ п/п	Число растущих кристаллов от начала опыта через		
	1 мин.	5 мин.	15 мин.		1 мин.	5 мин.	15 мин.
[AgNO ₃] 1,5 N							
1	9	—	2	19	95	—	19
2	11	5	2	20	90	—	23
3	10	—	3	21	95	—	21
4	15	7	4	22	70	—	26
5	12	6	2	23	80	—	22
6	10	—	3	24	85	—	18
7	12	6	3	[AgNO ₃] 0,023 N			
8	16	8	4	25*	200	—	200
9	11	4	2	26	200	—	200
10	12	—	3	27	200	—	200
11	10	—	2	28	250	—	250
12	9	6	3	29	300	—	300
[AgNO ₃] 0,38 N				30	250	—	250
13	80	—	20	31	200	—	200
14	90	—	29	32	250	—	250
15	75	—	18	33	200	—	200
16	70	—	22	34	300	—	300
17	85	—	20	35	200	—	200
18	80	—	17	36	250	—	250

Из приведенных данных можно заключить следующее:

1. При более высоких концентрациях электролита в первоначальный момент электролиза на катоде образуется много кристаллов, но с течением времени число растущих кристаллов постепенно уменьшается. Так например, в опыте № 2 при силе тока 10^{-6} А для 1,5 N раствора AgNO₃ число растущих кристаллов через 1 мин. после начала эксперимента равнялось 11. После 5 мин. число растущих кристаллов уменьшилось до 5 и по истечении 15 мин. осталось всего 2 растущих кристалла (растущие кристаллы отличаются от остальных своим характерным блеском).

2. При низких концентрациях электролита в продолжение электролиза не происходит заметного изменения числа растущих кристаллов. Так, в опыте № 26 при концентрации 0,023 N число растущих кристаллов сравнительно на много больше, а именно: около 200, и в продолжение опыта не изменялось.

3. При постоянной силе тока с увеличением концентрации электролита число образующихся кристаллизационных центров уменьшается.

* В опыте 25 и всех дальнейших дано приблизительное число растущих кристаллических центров.

Такие же результаты были получены из аналогичных опытов по осаждению Рb на платиновом катоде.

Нами совместно с С. А. Алемяном⁴ изучалось также влияние концентрации электролита на число образующихся кристаллических центров при строго постоянном напряжении на электродах. Приводим полученные нами дополнительные данные о влиянии концентрации электролита на число образующихся на катоде кристаллических центров и на степень активности поверхности катода.

Методика, применяемая нами, подробно описана в вышеуказанной работе. Для этой серии опытов в каждом отдельном случае напряжение повышалось от нуля до появления в цепи тока, т. е. появления кристаллов на катоде, после чего величина напряжения оставалась в течение всего опыта постоянной. Результаты всех опытов сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Число кристаллических центров серебра, образующихся на платиновом катоде при напряжениях, соответствующих появлению кристаллических центров. Время пребывания электродов в электролите до включения тока (Wartezeit) 3 мин.

Время до включения тока (Wartezeit) 3 мин.							
№	Число кристаллических центров	Напряжение на электродах в mV	Среднее значение	№	Число кристаллических центров	Напряжение на электродах в mV	Среднее значение
[AgNO ₃] 3 N				[AgNO ₃] 0,09 N			
1	2	35,0	31,3	25	5	34,3	26,4
2	1	30,0		26	4	34,3	
3	1	38,7		27	1	25,7	
4	1	34,0		28	3	31,0	
5	1	30,6		29	1	16,8	
6	1	27,0		30	3	26,6	
7	1	31,0		31	1	29,0	
8	1	30,0		32	4	23,8	
9	1	28,5		33	2	27,8	
10	1	31,5		34	4	31,2	
11	1	29,4		35	90	13,2	
12	1	30,6		36	8	23,2	
[AgNO ₃] 0,38 N				[AgNO ₃] 0,023 N			
13	2	27,0	30,6	37	2	17,4	26,0
14	3	34,3		38	7	19,2	
15	1	31,0		39	6	28,0	
16	2	33,0		40	7	32,4	
17	2	32,4		41	1	13,5	
18	9	31,0		42	7	33,0	
19	2	30,1		43	1	21,2	
20	1	30,1		44	11	34,3	
21	2	27,0		45	5	32,0	
22	2	31,5		46	4	27,2	
23	2	29,7		47	6	31,5	
24	1	29,7		48	5	22,3	

Из данных, приведенных в табл. 2, можно заключить следующее:

1. При напряжениях, соответствующих появлению кристаллических центров, с увеличением концентрации электролита уменьшается число образующихся кристаллов.

2. При низких концентрациях электролита кристаллы появляются при более низких напряжениях на электродах и в большем количестве, что указывает на более активное состояние катода. Так например, для 3N раствора AgNO_3 минимальное значение напряжения на электродах, при котором начинают образовываться кристаллические центры, равно в среднем 31,3 мВ. Для 0,38N раствора AgNO_3 среднее значение минимального напряжения равно 30,6 мВ, для 0,09N раствора 26,4 и, наконец, для 0,023N раствора 26 мВ.

Для полного освещения вопроса нами изучалось также влияние концентрации электролита на скорость изменения силы тока при постоянном напряжении на электродах. В этих опытах были подобраны такие условия, чтобы на катоде во всех случаях образовалось по одному кристаллу. В результате опытов с монокристаллом Ag нами получены следующие кривые, выражающие зависимость силы тока при постоянном напряжении на электродах от времени протекания процесса осаждения Ag на платиновом катоде, для электролитов разных концентраций. Нами были исследованы 3 и 0,023N растворы AgNO_3 .

Как известно, рост монокристалла сопровождается повышением силы тока. Однако из полученных нами кривых видно, что скорость повышения силы тока для 3N раствора AgNO_3 значительно выше, чем для 0,023N. Это обстоятельство может объяснить причину обра-

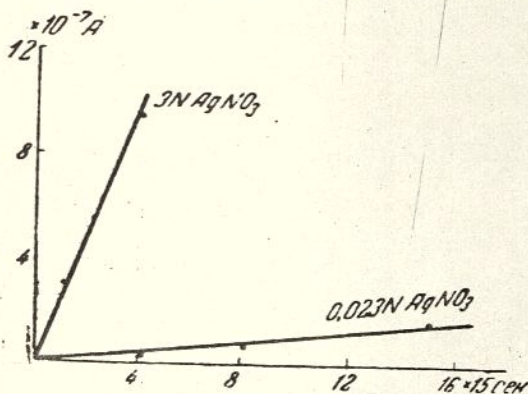


Рис. 1.

зования неравномерного осадка на поверхности катода⁵ (большее осаждение металла по краям катода). Приведенные эксперименты указывают на то, что возникновение кристаллов на поверхности катода при постоянной силе тока зависит как от числа активных мест на катоде, так и от подачи ионов металла к электроду.

В самом деле, при высоких концентрациях электролита в условиях постоянства силы тока, в первичном слое

катода появляется большое количество кристаллических центров, так как малого числа центров было бы недостаточно для прохождения тока большой силы. Число этих кристаллических центров, образующихся в начальный период электролиза, ограничено определенным максимумом, соответствующим данной силе тока и концентрации электролита.

Так как сила тока остается постоянной и в продолжение опыта не увеличивается, то на активных, растущих участках действительная плотность тока должна постепенно уменьшаться вследствие увеличения «рабочей» поверхности кристалла. При падении же плотности тока ниже некоторой величины, согласно наблюдениям Кольшюттера и Торричелли⁶, а также других авторов, наступает пассивирование части кристаллов. Вследствие этого в течение электролиза только

некоторые центры продолжают свой дальнейший рост, между тем как большая часть их подвергается постепенно пассивированию.

Исходя из сделанного ранее Самарцевым⁷ вывода, согласно которому величина активной поверхности самопроизвольно приспосабливается к току, текущему через катод, а также на основании наших экспериментов, можно написать, что при $I = \text{const}$ и gn , где n — число активных мест, g — линейная величина места, на котором может расти частица (Wachstumsstelle), также должна быть постоянной*. Так, в опыте № 2 (табл. 1) величина активной поверхности начальных 11 кристаллов должна быть равна величине активной поверхности оставшихся через 5 мин. 5 кристаллов, а также поверхности 2 кристаллов, оставшихся через 15 мин.

Нам, однако, по техническим причинам не удалось провести точных измерений и тем самым проверить истинность данного предположения. Но одна из последних работ Самарцева⁷ определенно говорит в пользу такого объяснения причин уменьшения числа кристаллических центров в течение электролиза. При низких концентрациях же число кристаллических центров для данной силы тока должно быть относительно больше, чем при высоких концентрациях электролита. В этом случае подача ионов металла происходит медленнее (на единицу поверхности электрода подается меньшее количество ионов металла). Поэтому число кристаллов, образующихся в начале электролиза из концентрированных электролитов, здесь будет недостаточным.

Этот вывод, согласно которому в случае разбавленного электролита образовывается большее количество кристаллизационных центров, не противоречит, однако, тому обстоятельству, что в случае неодинаковой концентрации электролита в различных местах у катода образование центров кристаллизации происходит преимущественно у мест большей концентрации.

Именно это преимущественное образование кристаллических центров у мест большей концентрации электролита и объясняет своеобразное расположение кристаллов на приводимых нами фотографиях (рис. 2) в случае серебра и (рис. 3) для свинца. На этих фотографиях видны первоначальные кристаллы крупного размера.

При дальнейшем увеличении нами напряжения на электродах образование новых кристаллических центров происходит не вблизи уже растущих кристаллов, а вдали от них, так как вокруг последних концентрация электролита становится сравнительно меньшей. Благодаря этому вокруг возникших ранее кристаллов образуется зона, в которой новые кристаллические центры не появляются.

Однако взаимоотношение между концентрацией электролита и числом образующихся кристаллических центров при постоянном напряжении на электродах объясняется совершенно иначе. Здесь число образующихся кристаллизационных центров, как это видно из табл. 2, зависит от степени активности катода. В этом случае сила тока не может влиять на число образующихся кристаллических центров, так как сама является следствием других факторов и варьирует, как это видно из кривых рис. 2, в зависимости от наличной активной поверхности на катоде и подачи ионов к катоду.

Таким образом, как при постоянном напряжении на электродах,

* gn , т. е. сумма активных мест прямо пропорциональна величине активной поверхности.

так и при постоянной силе тока увеличение концентрации электролита, действуя, с одной стороны, как более пассивирующий фактор и увеличивая, с другой стороны, скорость подачи ионов к растущим частям катода, уменьшает число кристаллических центров.

Выводы

В результате количественного изучения взаимоотношения между концентрацией электролита и числом кристаллических центров экспериментально установлено следующее:

1. При постоянной силе тока и высоких концентрациях электролита число кристаллов, растущих на катоде, с течением времени уменьшается.

2. При постоянной силе тока и низких концентрациях электролита в продолжение электролиза не происходит заметного изменения числа растущих кристаллов.

3. При постоянной силе тока, с увеличением концентрации электролита, число образующихся кристаллических центров уменьшается.

4. При напряжениях, соответствующих появлению кристаллических центров, с увеличением концентрации электролита уменьшается число образующихся кристаллов.

5. При низких концентрациях электролита кристаллы образуются при более низких напряжениях на электродах и в большом количестве, что указывает на более активное состояние катода.

6. При постоянном напряжении на электродах скорость повышения силы тока для концентрированного раствора больше, чем для разбавленного.

7. Вокруг возникших ранее кристаллов образуется зона, в которой не появляются новые кристаллические центры.

Дано объяснение вышеперечисленных, экспериментально установленных зависимостей.

Москва
Коллоидо-электрохимический
институт Академии наук СССР

Поступило в редакцию
27 декабря 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Sievers u. Vippelmann, Z. anorg. Chem., 91, 1, 1915.
2. Кистяковский, Баймаков и Кротов, Известия Акад. наук, отд. физ.-мат., стр. 771, 1929.
3. Самарцев и Евстропьев, ИМЕН, стр. 603, 1934; Журнал физич. химии 5, 854, 1934.
4. Ваграмян и Алемян, Известия Армянского филиала Акад. наук, № 1, (в печати).
5. Ваграмян и Саркисов, Известия Акад. наук, отд. физ.-мат., стр. 1412, 1935.
6. Kohlshütter u. Torricelli, Z. Elektrochem., 38, 213, 1932.
7. Самарцев, ДАН СССР, 2, 478, 1935.