

К ВОПРОСУ ОБ ОДНОЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

А. Т. Ваграмян и С. А. Алемян

Изучение влияния концентрации ионов металла на число образующихся кристаллизационных центров при электролизе представляет не только теоретический, но и большой практический интерес. Однако надо отметить, что по вопросу о влиянии концентрации электролита на структуру катодного осадка металлов существуют противоположные теории и взгляды¹, так что в настоящее время этот важный вопрос можно считать неразрешенным. Применяемый в настоящей работе новый метод исследования, быть может, внесет некоторую ясность в данный вопрос. Количественное соотношение между концентрацией электролита и числом образующихся кристаллических центров в наших предыдущих работах было недостаточно выяснено.

В целях выяснения вышеупомянутой зависимости нами была применена следующая методика. В качестве электролита применялось азотнокислое серебро, а электролиз проводился в стеклянном сосуде, в котором помещалось 100 см³ электролита. Катодом служила платиновая проволока с диаметром в 1,0 мм. При этом проволока (катод) впаивалась в стеклянный капилляр, для того чтобы избежать выделения кристаллов по ее длине. Таким образом, образование кристаллов могло иметь место только на поверхности поперечного среза проволоки катода. Поверхность катода перед каждым опытом обновлялась соскабливанием при помощи осколка стекла.

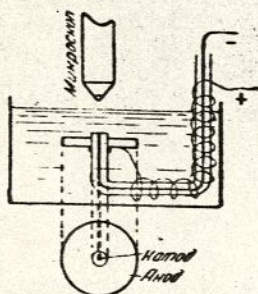


Рис. 1.

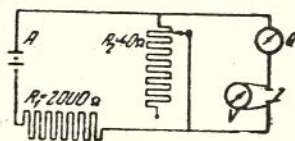


Рис. 2.

Анодом служила, во всех случаях, круглая, имеющая в центре отверстие пластинка из серебряной жести, которая закреплялась относительно катода таким образом, что линии тока распределялись достаточно равномерно по всей поверхности катода (рис. 1).

Во всех экспериментах расстояние между анодом и катодом не изменялось. Приготовленная в таком виде электролитическая ячейка погружалась в электролизер, который находился в термостате.

Наблюдения процессов электрокристаллизации во время электролиза производились через слой электролита над поверхностью катода при помощи микроскопа ($\times 80$, $\times 100$, $\times 120$), штатив которого был специально приспособлен для этой цели.

Для получения точных данных о числе центров кристаллизации, возникающих в процессе электролиза при данных условиях опыта, необходимо применение статистического метода исследования. Природа изучаемого явления такова, что с какими бы предосторожностями не производился опыт, число возникающих центров не постоянно и колеблется в известных пределах, следуя законам вероятности (Гаусс).

На рис. 2 изображена схема опыта. Источником постоянного тока служил аккумулятор А. Постоянство напряжения на электродах поддерживалось при помощи реостатов R_1 и R_2 . Напряжение отсчитывалось на вольтметре V. Гальванометр Q показывал силу тока. Буквой Z обозначена электролитическая ячейка.

Опыт проводился следующим образом: после обновления и тщательного промывания поверхности катода дистиллированной водой, катод погружался в электролитическую ячейку, причем вначале, в продолжение 3 мин., ток не включался (Wartezeit). После включения тока появлению кристаллов в поле зрения микроскопа предшествовало увеличение силы тока, наблюдаемое по отклонению гальванометра. Через несколько секунд после этого кристалл становился уже видимым под микроскопом (микрофотографии а и б рис. 3).

При постоянном напряжении на электродах число кристаллических центров не увеличивалось в течение опыта. Это явление можно объяснить на основании работ Эрдей Груц и Фольмера, Горбуновой и Ваграмяна, Самарцева, Кольшюттера и Торричелли³ тем, что образование первых зародышей металла на катоде при электролизе некоторых растворов сопровождается явлением торможения. Эффект торможения наблюдается даже при выделении металла на одноименном катоде: например, при выделении серебра на серебряном катоде. После появления кристаллов на катоде сила тока быстро возрастает (от 0 до $> 10^{-6}$ А) вследствие увеличения активной поверхности электрода.

Ниже мы приводим результаты опытов, проделанных с растворами AgNO_3 разных концентраций. Все эти опыты проделаны в строго определенных условиях, т. е. при одинаковом составе электролита (из одной и той же порции соли) при строго постоянной температуре ($t = 18^\circ$), при постоянном напряжении на электродах (32,2 mV), при одинаковой обработке поверхностей электродов, с одной и той же электролитической ячейкой и т. д. Раствор предварительно перекристаллизованного азотно-кислого серебра для освобождения от пыли фильтровался через стеклянный фильтр.

Для каждого раствора данной концентрации AgNO_3 , как видно из приводимых цифр, было проведено до ста опытов.

Отделенные запятыми цифры указывают количество образовавшихся на катоде кристаллов в каждом отдельном опыте.

Для 2 N раствора AgNO_3 получены следующие результаты:

2, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1, 1, 1, 2, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 1, 2, 2, 1, 1,
 2, 1, 1, 2, 2, 3, 1, 2, 2, 2, 2, 1, 2, 1, 2, 1, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2,
 2, 2, 3, 3, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 4, 2, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 0, 3, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 2,
 2, 1, 0, 1, 1, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1, 3, 1, 1, 1, 1, 1.

Для 1 *N* раствора AgNO_3 получены следующие результаты:

4, 4, 3, 3, 3, 2, 2, 5, 3, 1, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 4, 1, 4, 1, 1, 2, 1, 2, 1, 4, 4,
 2, 2, 2, 2, 3, 1, 2, 3, 2, 2, 2, 2, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1, 3, 4, 6, 2, 1, 3, 1,
 2, 1, 3, 2, 4, 2, 2, 3, 5, 2, 4, 5, 2, 1, 2, 2, 2, 3, 1, 0, 3, 3, 1, 3, 1, 2, 1,
 1, 2, 3, 0, 3, 2, 1, 1, 2, 2, 1, 3, 2, 3, 2, 1, 1, 3, 2.

Для 0,5 *N* раствора AgNO_3 получены следующие результаты:

5, 3, 1, 4, 3, 5, 5, 3, 5, 6, 5, 4, 6, 4, 4, 2, 3, 4, 3, 2, 2, 5, 3, 4, 5, 4, 3, 5,
 3, 1, 1, 2, 1, 5, 6, 4, 6, 3, 2, 4, 4, 6, 3, 4, 5, 6, 6, 2, 4, 7, 4, 2, 4, 3, 4, 3,
 4, 3, 3, 1, 5, 6, 4, 2, 4, 1, 3, 2, 0, 3, 6, 4, 3, 4, 1, 2, 3, 5, 4, 4, 1, 2, 5, 4,
 3, 5, 3, 5, 3, 1, 4, 2, 1, 2, 4, 2, 4, 5, 2, 4.

Для 0,25 *N* раствора AgNO_3 получены следующие результаты:

10, 9, 7, 8, 5, 9, 8, 3, 6, 8, 13, 9, 2, 2, 6, 5, 7, 5, 9, 12, 5, 5, 5, 12, 14, 8,
 8, 15, 8, 14, 14, 9, 16, 8, 7, 7, 10, 9, 12, 11, 8, 14, 13, 8, 9, 6, 8, 6, 4, 4,
 8, 3, 3, 9, 8, 8, 7, 9, 9, 6, 9, 8, 6, 10, 7, 8, 12, 8, 6, 8, 5, 6, 8, 10, 7,
 8, 11, 19, 13, 15, 11, 10, 10, 7, 7, 10, 15, 11, 7, 14, 10, 5, 6,
 14, 8, 9.

Для 0,1 *N* раствора получены следующие результаты:

21, 20, 23, 15, 14, 15, 6, 17, 17, 16, 23, 14, 10, 9, 6, 7, 16, 13, 24, 5,
 23, 25, 13, 17, 16, 24, 12, 14, 15, 18, 16, 15, 16, 20, 20, 15, 16, 18, 14,
 15, 17, 17, 22, 19, 7, 13, 15, 16, 19, 14, 18, 10, 17, 11, 12, 16, 14, 18,
 16, 21, 23, 14, 5, 17, 16, 10, 7, 15, 14, 22, 16, 24, 14, 18, 15, 20, 14,
 18, 15, 21, 19, 13, 15, 25, 17, 12, 16, 5, 14, 4, 23, 27, 20, 15, 17, 16,
 19, 22, 9, 18.

ТАБЛИЦА 1

Вероятность образования кристаллических центров
 для разных концентраций электролита

Концентрация электролита в <i>N</i>	Число кристаллических центров																												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
2	2	59	33	5	1																								
1	2	27	8	20	9	3	1																						
0,5	1	10	15	21	27	16	9	1																					
0,25	0	0	2	3	2	8	9	10	21	13	8	5	4	4	6	3	1	0	0	1									
0,1	0	0	0	0	1	3	2	3	0	2	3	1	3	4	11	12	13	9	7	4	5	3	3	5	3	2	0	1	

Полученные данные сведены в табл. 1. Приводимые в таблице цифры указывают вероятность образования данного числа кристаллических центров в процентах. Так например, цифры верхнего горизонтального ряда показывают, что в случае 2 *N* раствора AgNO_3 при данных условиях вероятность образования количества кристаллов,

равного нулю, равна 2%, т. е. только в двух опытах из ста, кристаллов вовсе не образуется. Вероятность образования одного кристалла равна 59%, так как в 59 опытах из ста имело место образование одного кристалла. Далее, вероятность образования двух кристаллов равна 33%, трех кристаллов 5% и, наконец, четырех кристаллов 1%. Таким образом для 2 N раствора AgNO_3 при данных условиях электролиза образование одного кристалла является наиболее вероятным. Следующие горизонтальные ряды цифр указывают вероятность образования того или иного числа кристаллических центров для растворов соответствующих концентраций.

По данным табл. 1 построены кривые (рис. 4), в которых на оси ординат отложены вероятности p образования данного числа кристаллических центров, а по оси абсцисс — число кристаллических центров. Кривые выражают зависимость величины вероятности p от числа кристаллических центров.

Как видно из рис. 4 (см. кривые), мы имеем вполне определенную закономерность, близкую к известному закону распределения скоростей Максвелла.

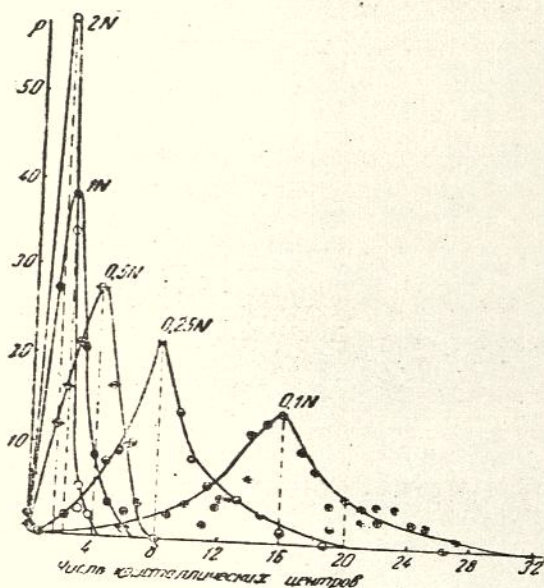


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость наиболее вероятного числа образующихся кристаллических центров от концентрации электролита

Концентрация C электролита в N	Наиболее вероятное число образующихся кристаллических центров (n_m)	$C \cdot n_m$
2	1	2
1	2	2
0,5	4	2
0,25	8	2
0,1	16	1,6

Один кристалл является максимально вероятным числом для 2 N раствора AgNO_3 . По мере разбавления раствора число появляющихся центров

возрастает. Так, для нормального раствора наиболее вероятно появление 2 кристаллических центров, для полунормального — 4 центров, для 0,25 N раствора — 8 и для 0,1 N раствора — 16 центров (табл. 2).

По мере разбавления электролита увеличивается число возможных случаев образования кристаллических центров, что ведет к заметному «размыванию» максимума. Как видно из табл. 1, для 2 N раствора AgNO_3 имеется 5 возможных случаев образования кристаллических центров, для нормального — 7, для 0,5 N — 8 и т. д. В результате уменьшается абсолютное значение максимально вероятного числа кристаллических центров.

Таким образом, на основании полученных нами данных (табл. 2), можно заключить, что, при прочих равных условиях наиболее вероятное число образующихся кристаллических

центров обратно пропорционально концентрации электролита.

Эта зависимость может быть выражена простым уравнением:

$$C \cdot n_m = \text{const},$$

где C — концентрация электролита и n_m — наиболее вероятное число кристаллических центров.

Константа выведенного нами на основании экспериментального материала уравнения должна зависеть от температуры, состава электролита, напряжения на электродах, от разных добавок и т. д.

Нами продолжается изучение зависимости константы уравнения для серебра и для других металлов от разных условий опыта.

Теоретическое объяснение влияния концентрации электролита на число образующихся кристаллических центров в связи с теорией пассивности катода дано в работе одного из нас^{2,4}.

В заключение приносим глубокую благодарность проф. Л. А. Ротинян, за ценные указания в настоящей работе.

Ереван

Политехнический институт.

Лаборатория теоретической электрохимии

и Армянский

филиал Академии Наук

СССР

Поступило в редакцию

22 декабря 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Glasstone. *Electrochemistry of Solutions*, New-York, 1930; O. Faust, *Z. anorg. Chem.*, 78, 20, 1912; Glasunow. *Z. physik. Chem. (A)* 167, 399, 1934; Blum a. Rawdon, *Trans. Am. Electr. Soc.*, 44, 397, 1923; Kremann u. R. Möller, *Elektrochemische Kräfte Elektrolyse und Polarisation*, 1931.
2. Ваграмян и Алемян, *Известия АрмФАН № 1* (в печати).
3. Kohlshütter u. Toricelli, *Z. Elektrochem.*, 38, 213, 1932; Erday-Gruz u. Volmer, *Z. physik. Chem., (A)* 157, 182, 1931; Горбунова и Ваграмян, *ДАН*, 4, 443, 1934; Erday-Gruz, *Z. physik. Chem., (A)* 172, 157, 1935; Самарцев, *ДАН*, 7, 478, 1935.
4. Ваграмян, *Диссертационная работа*, 1935.