

Э. С. САРКИСОВ

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ
ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕРЕБРА**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 31 III 1939)

В настоящей работе исследуется один из факторов, определяющих процесс электролитического выделения металлов—изменение числа кристаллических центров (зародышей), возникающих на поверхности катода в зависимости от природы растворителя.

Особый интерес представляет исследование образования кристаллических центров серебра из неводных растворов, так как этот вопрос до настоящего времени почти никем не освещался. Надо отметить, что имеется ряд работ (1) по электролитическому осаждению серебра из неводных растворов, в которых исследуются главным образом поляризационные явления; что касается вопроса структуры осадков серебра из неводных растворов, то в этих работах имеются лишь отдельные указания о характере получаемых осадков в зависимости от плотности тока (2).

Изменение числа кристаллических центров исследовалось в начальном процессе электрокристаллизации серебра как из водного раствора, так и из обезвоженных спиртовых растворов AgNO_3 (метиловый и этиловый спирты) и из пиридинового раствора.

В качестве объекта для исследования было взято серебро, так как из раствора азотнокислой соли при соответствующих условиях, на поверхности катода получают отдельные монокристаллы Ag, весьма легко подсчитываемые при помощи микроскопа ($\times 120$). Непосредственный подсчет числа возникающих и растущих кристаллов на поверхности катода уже в начальный момент электрокристаллизации дает возможность нахождения количественной зависимости между числом возникающих кристаллических центров и природой растворителя (3).

В работе применяется статистический метод подсчета числа образующихся кристаллов во избежание тех отклонений, которые, как правило, имеют место при электрокристаллизации металлов даже при проведении опытов с большими предосторожностями.

Для более точного определения числа кристаллических центров все опыты проводились при постоянном напряжении на электродах, равном 30.2 mV, так как при постоянном напряжении раз возникшее число кристаллических центров на катоде уже не меняется в течение всего опыта (3). Это явление объясняется возникновением тех тормозящих моментов, которыми сопровождается образование первых зародышей металла (4).

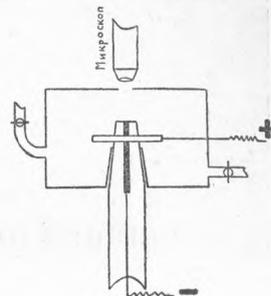
В экспериментальной части работы большое внимание уделялось тщательной очистке электролитов и электродов от малейших загрязнений. Особая тщательность в проведении опытов вызывалась тем, что, как показали предварительные опыты, искусственно вносимые примеси искажали истинную картину явления электрокристаллизации, маскируя в некоторых случаях влияние природы растворителя.

Электролиз проводился в стеклянном цилиндрическом сосуде объемом в 90 см³ (фиг. 1). В верхней части цилиндра против катода имелось отверстие диаметром в 2—3 мм для возможности непосредственного подсчета с помощью микроскопа числа образующихся кристаллических центров серебра.

В качестве катода применялось поперечное сечение платиновой проволоки с диаметром в 1 мм, плотно впаянной в стеклянный капилляр. Этот катод с помощью специального шлифа вводился в стеклянный цилиндр через нижнее отверстие сосуда. Такое устройство катода облегчило наблюдение за процессом электрокристаллизации и в то же время дало возможность проводить процесс в значительно более чистых условиях. В качестве анода служил круг из серебряной жести, впаянный в боковую стенку сосуда и расположенный концентрически относительно катода. Таким образом во всех опытах расстояние между анодом и катодом было постоянным.

Раствор электролита приготовлялся из азотнокислой соли серебра, которая предварительно прокаливалась на воздухе для удаления органических веществ и затем несколько раз перекристаллизовывалась.

Для изучения влияния природы каждого отдельного растворителя на электрокристаллизацию Ag (во всех опытах применялся один и тот же раствор 0.25 норм. AgNO₃) было проведено 40 опытов. Каждая серия опытов для данного растворителя проводилась без перерыва. Все органические вещества, применяемые в качестве растворителей, подвергались предварительной перегонке непосредственно перед началом опытов.



Фиг. 1.

Таблица 1

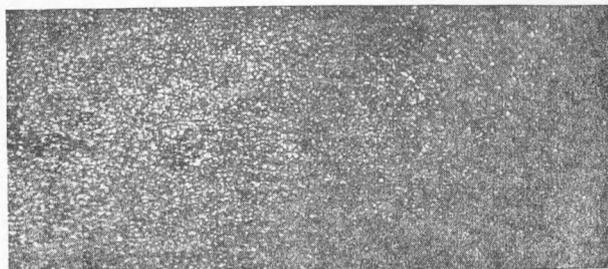
Вероятность образования кристаллических центров Ag в % из 0.25 норм. раствора AgNO₃

| Растворитель | Число образующихся кристаллических центров | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|-----|----|------|------|-----|----|----|----|----|------|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ O | — | 2.5 | 10 | 67.5 | 12.5 | 7.5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| CN ₃ OH | — | — | — | — | — | — | — | — | 5 | 10 | 12.5 | 55 | 10 | 7.5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| C ₂ H ₅ OH | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| C ₃ H ₅ N | Чрезвычайно мелкокристаллический осадок | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рассмотрение табл. 1 приводит к выводу, что число возникающих кристаллических центров серебра при электрокристаллизации весьма различно в зависимости от природы растворителя. Так например, если для водного раствора AgNO₃ величина наиболее вероятного числа образующихся кристаллических центров серебра (n_z)=11, т. е. вероятность образования 11 кристаллов в данных условиях электролиза максимальна и равна 67.5%, то для метилового спирта n_z =25, а для этилового спирта n_z =36.

В случае применения в качестве растворителя пиридина серебро выделялось на платиновом катоде не в виде изолированных друг от друга монокристаллов, но в виде чрезвычайно мелкозернистого осадка (фиг. 2), как при электролитическом осаждении серебра из раствора цианистой комплексной соли.

Необходимо отметить, что осаждение серебра из пиридинового раствора не происходило при напряжении на клеммах, применяемом в случае во-



Фиг. 2.

ды, метилового и этилового алкоholes, равном 30.2 mV; требовалось повышенное значение напряжения 68.7 mV, и только при этой величине наблюдалось выделение серебра.

Весьма интересная зависимость наблюдается при сопоставлении величины наиболее вероятного числа образую-

щихся кристаллических центров серебра (n_z), полученных из первых трех растворителей (H_2O , CH_3OH и C_2H_5OH) с диэлектрическими постоянными (D) этих растворителей.

Во всех приведенных случаях произведение n_z на соответствующую величину диэлектрической постоянной растворителя есть величина постоянная, т. е. $D_{H_2O} \times n_z^{H_2O} = D_{CH_3OH} \times n_z^{CH_3OH} = D_{C_2H_5OH} \times n_z^{C_2H_5OH} = const.$

В табл. 2 приводятся цифровые данные, подтверждающие эту зависимость при 0.25 норм. $AgNO_3$.

Установленное нами в данном случае закономерное увеличение числа кристаллических центров (n_z) серебра, возникающих на катоде, в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя можно объяснить различной способностью растворителей давать комплексные ионы с $AgNO_3$. В зависимости от природы растворителя устойчивость и количество комплексных ионов будут различны.

Известно, что в случае растворения $AgNO_3$ в ряде растворителей при одной и той же концентрации азотнокислого серебра раствор содержит тем большее количество комплексных ионов $Ag(NO_3)_2'$, чем меньше диэлектрическая постоянная растворителя (6). Из этого вытекает, что комплексные ионы с понижением величины диэлектрической постоянной растворителя получают все большее и большее значение. Вследствие этого число кристаллических центров Ag должно возрастать, так как известно, что из растворов комплексных соединений металлы выделяются на катоде более в мелкокристаллической форме.

В самом деле, данные нашего исследования подтверждают это положение: увеличение числа кристаллических центров (n_z) серебра происходит в следующем возрастающем порядке:

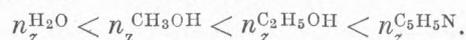


Таблица 2
0.25 норм. $AgNO_3$

| Растворитель | n_z | D | $n_z \times D$ |
|----------------------|-------|------|----------------|
| H_2O | 11 | 81.7 | 898.7 |
| CH_3OH | 25 | 35.4 | 885.0 |
| C_2H_5OH | 36 | 25.4 | 914.4 |

Величины D заимствованы у P. Walden'a (5).

При этом для первых трех растворителей зависимость выражается в виде $n_z \cdot D = \text{const}$. Отклонение этой закономерности в случае пиридина вероятно связано относительно с большим сродством пиридина к молекулам соли AgNO_3 . Так, еще Kahlenberg и Brewer⁽⁷⁾ установили весьма стойкие комплексные соединения AgNO_3 с тремя и двумя молекулами пиридина ($\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Лаборатория высоких давлений
Института общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
2 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Kahlenberg, Journ. phys. Chem., **4**, 349 (1900); В. А. Сперанский и Е. Гольдберг, ЖРФХО, **32**, 797 (1900); Н. А. Изгарышев, Исследование в области электродных процессов, 102 (1914); A. Dadiou, ZS. f. Elektroch., **34**, 301 (1928); ² K. Müller u. A. Duschek, Monatsch., **43**, 67 (1922); K. Müller, E. Pinter u. K. Preff, Monatsch., **45**, 525 (1924). ³ А. Т. Вармян и С. А. Алемян, ЖФХ, **9**, 517 (1937). ⁴ Kohlschütter u. Torricelli, ZS. f. Elektrochem., **38**, 213 (1932). ⁵ P. Walden, Elektrochem. nichtwässriger Lösungen (1924). ⁶ А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, 73 (1916). ⁷ L. Kahlenberg u. R. Brewer, С. II, 954 (1908).