

ХИМИЯ

Д. Л. БЕРДИЧЕВСКАЯ и П. Д. ДАНКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ**

*(Представлено академиком В. А. Кистяковским 25 VI 1939)*

1. Выяснение механизма первичных стадий образования дисперсных металлических систем, возникающих при восстановлении металлов из растворов их солей, представляет собой задачу о зарождении металлических кристаллов<sup>(1)</sup>. В отличие от обычных кристаллизационных процессов явление выделения металла при восстановлении сочетается с хорошо выраженным химическим превращением, отвечающим переходу ионов металла в кристаллическое состояние и окислению восстановителя. Сложность протекающих при этом процессов настолько велика, что и в настоящее время теория вопроса находится в зачаточном состоянии. Обычно толкование явления образования металла при восстановлении основывается на формальных понятиях о конкуренции скоростей образования и роста зародышей металла. Однако подобные сопоставления не привели к выяснению конкретной картины образования роста зародыша.

Существенным шагом вперед явилось применение теории Гиббса—Фольмера к явлениям восстановления металлов из растворов<sup>(2)</sup>.

Развитие представления о работе образования зародыша и о снижении этой работы при наличии поверхностей твердых тел, имеющих некоторое сродство к кристаллизующемуся материалу, позволило Фольмеру сделать указание об облегчении процесса кристаллизации при наличии подобных поверхностей. В явлениях кристаллизации жидкостей или солей из их растворов значение присутствия посторонних поверхностей как факторов, облегчающих кристаллизацию, было отмечено уже давно<sup>(3)</sup> и подтверждается современными данными<sup>(4)</sup>. Наиболее часто обнаруживалось влияние пылевых частиц, попадающих в жидкость из воздуха. Насколько велико значение подобных частиц для образования зародышей, видно из работы Мейера и Пфедфа<sup>(4)</sup>, которые после тщательного освобождения бензофенона от пыли не могли закристаллизовать последний даже при температуре жидкого воздуха ( $-183^{\circ}$ ).

В области явлений образования металлических частиц, возникающих при восстановлении из растворов, влияние пылевых частиц как факторов, облегчающих образование кристаллических зародышей, не было рассмотрено.

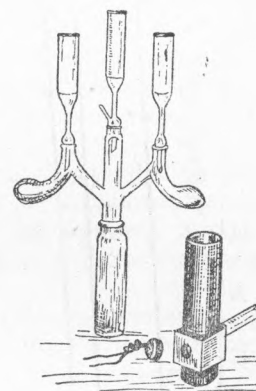
2. В настоящей работе было проведено исследование этого вопроса применительно к восстановлению формальдегидом платины из щелочных растворов ее солей. С этой целью химически чистые растворы платинохло-

ристоводородной кислоты, щелочи и формальдегида подвергались тщательной очистке от пыли. Вода для растворов дважды перегонялась в перегонном аппарате из пенского стекла при полной изоляции бидистиллята от внешнего воздуха; при этом колбы, служившие в качестве приемников, предварительно заполнялись безпыльной водой и освобождались от последней таким образом, что замещающий воду воздух поступал в колбу только после фильтрации с помощью мелкопористых фильтров Шотта. Только таким образом можно было предохранить поступающий из перегонного аппарата бидистиллят от загрязняющего действия пыльного воздуха, попадающего в колбу из атмосферы.

Химически чистые растворы платинохлористоводородной кислоты (0.218 *N*) и едкого натра (2.8%) освобождались от пыли путем фильтрования их в колбы с воздухом, освобожденным от пыли. Раствор формальдегида (1.83%) получался путем непосредственной перегонки торгового сорта формалина в колбы, свободные от пыли.

Отсутствие пыли устанавливалось путем наблюдения конуса Тиндаля от яркого источника света.

Реакционный прибор, применявшийся в опытах, представлял собой сочетание трех сообщающихся друг с другом сосудов, в отверстия которых были вставлены воронки с мелкопористыми фильтрами Шотта (фиг. 1). Перед опытом прибор и воздух в нем тщательно освобождались от пыли. Затем раствор платинохлористоводородной кислоты фильтровался в цилиндрическую часть прибора, тогда как растворы щелочи и формальдегида отфильтровывались в две другие колбочки. Путем наклона прибора растворы формальдегида и щелочи последовательно переливались в цилиндрический сосудик, после чего производились наблюдения.



Фиг. 1

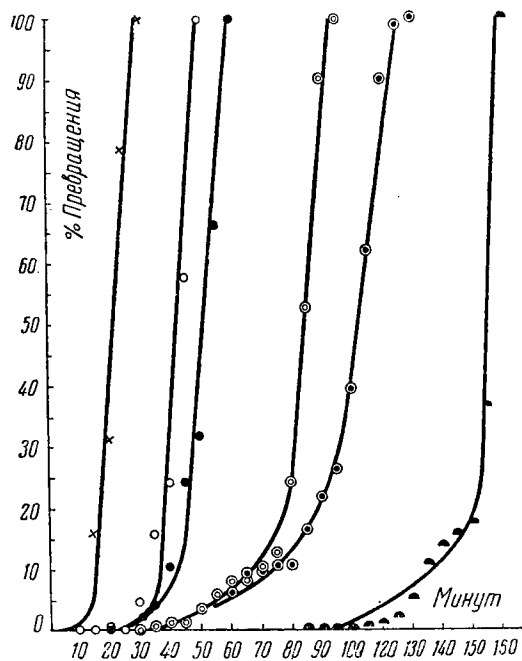
Предварительные наблюдения показали, что освобождение растворов и воздуха над ними от пыли существенно сказывается на процессе выделения металлической платины при восстановлении. Особенно заметные отличия имели место для индукционного периода, характерного для этого рода явлений. В случае опыта восстановления при температуре тающего льда, в условиях изоляции раствора и прибора от пыли, процесс не начинался даже спустя 420 минут после смешения реагентов, тогда как в случае свободного доступа пыльного воздуха начальные стадии восстановления были заметны уже спустя 60 минут. Исследование процесса восстановления при различных концентрациях реагентов показало также значительные изменения величины индукционного периода при переходе от одной концентрации к другой.

Для количественной характеристики наблюдаемых явлений была применена методика измерения «почернения» раствора с помощью фотоэлемента. Для этого пучок света пропусклся через раствор и улавливался купрооксидным фотоэлементом, соединенным с чувствительным гальванометром. Реакционный сосуд помещался в эбонитовый цилиндр (фиг. 1), служивший для изоляции прибора от сторонних источников света. Подобная методика для аналогичных целей применялась А. Поспеловым (5).

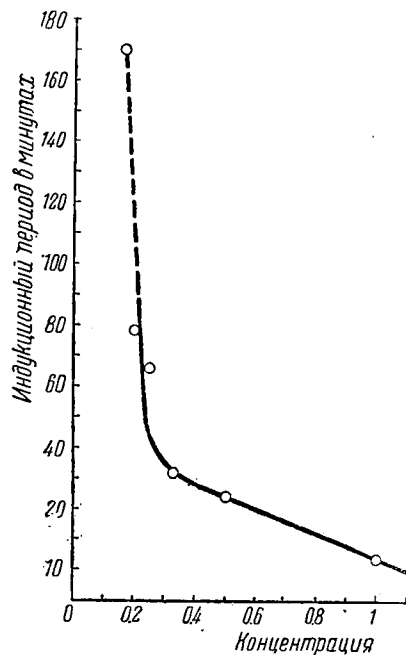
3. В результате исследования было установлено, что во всех случаях восстановления платины из щелочного раствора формальдегидом выделение металла происходит всегда после некоторого индукционного периода,

увеличивающегося: а) при уменьшении концентрации реагентов (фиг. 2); б) при освобождении растворов от пыли (фиг. 2); в) при понижении температуры растворов.

4. Анализ полученного материала показывает, что скорость процесса восстановления металла определяется условиями возникновения первых порций металлической фазы. Затрудненным процессом здесь оказывается образование зародышей, при накоплении которых восстановление развивается чрезвычайно быстро (фиг. 2). Действительно, если сравнить время, отвечающее индукционному периоду, с временем протекания процесса восстановления, то можно убедиться (табл. 1), что в области больших концентраций при сравнительно малом развитии процесса восстановления, отвечающего выделению 6% восстанавливаемой платины, в индукционный период затрачивается 47% времени, тогда как для выделения основной



Фиг. 2.



Фиг. 3.

массы металла необходимы остальные 53% времени; в случае низких концентраций контраст не менее разителен: 73% времени идет на образование 19% процентов металла и только 27% времени на выделение 81% металла.

Из табл. 1 также можно усмотреть, что уменьшение концентрации реагентов приводит сначала к небольшому росту индукционного периода, но затем уже небольшое изменение в концентрации вызывает резкий рост индукционного периода. Последнее обстоятельство может быть иллюстрировано фиг. 3, показывающей, что кривая индукционных периодов в зависимости от концентрации имеет перегиб в области концентраций, отвечающих 0,3 исходной концентрации реагентов.

Сравнение фиг. 3 с имеющимися данными (6) об экспоненциальном ходе кривой образования зародышей в различных процессах конденсации и кристаллизации позволяет сделать заключение о принципиальной применимости теоретической схемы Гиббса—Фольмера к явлениям восстановления платины из ее растворов.

Таблица 1

Концентрация	1	0.5.	0.33	0.25	0.2	0.166 (1)
Индукционный период (в мин.) . . . . .	14	34	42	76	88	180
Продолжительность всего опыта (в мин.) . . . . .	30	50	60	95	120	215

Снижение индукционного периода при понижении температуры, повидимому, связано с увеличением активности реагентов.

Наконец, присутствие пыли в растворе (фиг. 2) объясняется исключительными трудностями для образования зародыша в гомогенной среде. Поверхность пылинок служит приемником выделяющихся атомов металла и, сообщая им правильную ориентацию, облегчает процесс образования зародыша. Дальнейший рост зародыша, повидимому, принципиально отличается от стадии его возникновения. Надо полагать, что и в случаях освобождения растворов от пыли сохранение в них очень малых частиц пыли имеет место, но ввиду предельно малых размеров пылинок вероятность образования зародыша на них убывает.

5. Из полученного нами материала можно сделать следующие выводы.

1. Восстановление платины формальдегидом из ее щелочных растворов протекает в две резко отличающиеся стадии: медленного процесса образования зародышей (индукционный период) и быстрого выделения металла в присутствии зародышей.

2. Уменьшение концентрации реагентов приводит к возрастанию индукционного периода, причем в участке малых концентраций происходит перегиб кривой индукционных периодов, показывающий, что в области низких концентраций стабильность гомогенного раствора резко возрастает.

3. Повышение температуры вызывает уменьшение индукционного периода, что связано с изменением обычных кинетических факторов химических процессов.

4. Удаление из растворов пыли резко снижает индукционный период восстановления, а при пониженных температурах совсем приостанавливает процесс. Этот фундаментальный факт указывает на громадное значение поверхности твердого тела для образования зародышей при восстановлении металла из растворов его солей.

Лаборатория по изучению поверхности металлов  
Физического института им. П. Н. Лебедева  
Коллоидо-электрохимический институт  
Академия Наук СССР

Поступило  
28 VI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Данков и А. Кочетков, ДАН, II, 359 (1934). <sup>2</sup> M. Volmer, ZS Elektrochem., 35, 555 (1929). <sup>3</sup> J. Gay-Lussac, Ann. de chimie, 87, 225 (1813). <sup>4</sup> Meyer u. Pfaff, ZS anorg. chem., 217, 257 (1934). <sup>5</sup> А. Поспелов, ЖРФХО, ч. физ., 61, вып. 6 (1929). <sup>6</sup> M. Gen, M. Lebedinsky u. O. Leirunski, Phys. ZS d. Sow., 1, 571 (1932).

(1 В этом опыте температура была равна 27°, тогда как в других случаях измерения производились при 29°.