

П. Д. ДАНКОВ

**К ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ***(Представлено академиком В. А. Кистяковским 25 VI 1939)*

1. Процесс восстановления металлов из растворов их солей развивается чаще всего после более или менее длительного индукционного периода<sup>(1)</sup>. Дальнейшее восстановление протекает обычно очень бурно, причем основная масса металла выделяется в эту вторую стадию. Подобное разделение процесса на две стадии объясняется представлением о трудностях образования зародышей<sup>(2)</sup> и дальнейшей легкостью развития уже готовых кристаллизационных центров. Однако до сих пор не удалось нарисовать более детальную картину этого явления, несмотря на теоретическую и практическую ценность познания механизма восстановительного процесса.

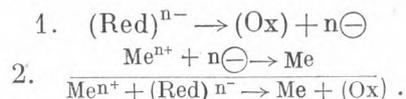
2. В настоящей заметке делается попытка построить схему элементарных актов, имеющих место в явлениях восстановления металлов из растворов солей. Для этого необходимо уделить большое внимание тому обстоятельству, что, как и во многих других явлениях [кристаллизации<sup>(2)</sup>, катализа<sup>(3)</sup>, изменения твердости<sup>(4)</sup>, изменения поверхностной энергии<sup>(5)</sup> и т. д.], при восстановлении металлов решающую роль играют предельные размеры<sup>(6)</sup> частиц конденсированной фазы (капли кристалла), вблизи которых имеется переходная область. Как известно<sup>(6)</sup>, интенсивность свойств дисперсной системы в случае предельной степени дисперсности претерпевает максимум<sup>(3-5)</sup>, который является внешним проявлением факта существования предельных размеров конденсированной фазы. Для сплошных систем существенную роль должна играть предельная толщина, при переходе к которой ряд свойств тела резко изменяется. Громадное число работ<sup>(7)</sup>, рассматривающих свойства тонких металлических пленок, указывает на существование предельной толщины слоя металла, дальнейшее уменьшение которой приводит к быстрому изменению свойств, становящихся резко отличающимися от нормальных (электропроводность, магнитные свойства, фотоэффект и т. д.). Яркое проявление особых свойств металлов в тонких слоях в значительной мере обязано характерной особенностью металлического состояния, отличающегося большой подвижностью валентных электронов внутри металлического тела. Как уже было указано в работе Де-Бура и Краака<sup>(8)</sup>, переходное состояние металла (в области меньших толщин слоев, чем предельная) обуславливается частичной связанностью валентных электронов при недостаточном окружении металлического атома другими атомами металла. Чем больше «соседей» имеет каждый металлический атом в конденсированной системе, тем больше

снижается потенциальный барьер, препятствующий переходу электрона от одного атома к другому. В нормальном куске металла число атомов в единице объема велико, и потенциальные барьеры настолько снижены, что не вызывают никаких серьезных препятствий для перемещения электронов (электронного газа). Такое представление, конечно, предполагает существование достаточно хорошо выраженного переходного состояния, которое и зафиксировано в многочисленных опытах с тонкими слоями<sup>(7)</sup>.

Без сомнения, можно перенести рассмотренные соотношения и на систему металлических атомов, возникающих при восстановлении металлов из раствора их солей. Как будет видно из дальнейшего, способность электронов свободно перемещаться, возрастающая вместе с величиной металлической частицы, играет существенную роль в механизме второй стадии восстановления металла.

Однако для понимания первой стадии восстановления—образования зародышей—необходимы дополнительные соображения. Как было отмечено Фольмером<sup>(2)</sup>, трудно ожидать образования зародыша за счет флуктуации даже в случае простого процесса образования капли из пара. В нашем случае, сопровождающемся химическим превращением, этого ожидать еще трудней. Поэтому необходимо отдать предпочтение той точке зрения, согласно которой спонтанное образование зародыша не имеет места: зародыш развивается на уже готовых поверхностях, способных ориентировать выделяющиеся ионы—атомы в систему, приближающуюся к металлическому состоянию. Действительно, наблюдаемые нами факты<sup>(1)</sup> резкого снижения индукционного периода при восстановлении платины под влиянием пылинок, попадающих из атмосферного воздуха, рисуют механизм возникновения зародышей на поверхности твердого тела. Природа пылинок и характер их ориентирующего действия пока не выяснены. Однако хорошо выраженное ориентирующее влияние кристаллических поверхностей неоднократно было показано для случаев конденсации паров металлов<sup>(9)</sup>. Нельзя, конечно, отождествлять явление конденсации паров металлов с процессом выделения металла при восстановлении из растворов его солей. Но черты сходства этих процессов несомненны. Кроме того в указанном исследовании нашей лаборатории было обнаружено, что начальная стадия выделения платины происходит по той же приблизительно вероятностной схеме, как и при конденсации металлических паров<sup>(10)</sup>. Как при конденсации паров, так и при восстановительном процессе существенную роль играет «время ожидания», представляющее собой величину, обратную вероятности. В обоих случаях имеет место резкий перелом в кривой «времени ожидания»—пресыщение (в случае конденсации паров фактором пресыщения была температура поверхности, а в случае восстановления—концентрация реагентов).

Конечно, эти процессы протекают в существенно отличающихся условиях. Выделение металла (Me) при восстановлении развивается как результат восприятия ионами металла ( $Me^{n+}$  электронов ( $\ominus$ ), освобождаемых восстановителем ( $Red^{n-}$ ) при его переходе в окисленную формулу ( $Ox$ ), по следующей схеме:



Очевидно, явление конденсации будет зависеть не только от сродства металлических ионов к поверхности (энергия адсорбции), но и от благоприятного сочетания случаев переноса электронов на ионы (активность восстановителя). Процессы адсорбции предельного числа ионов и переноса на них электронов должны быть локализованы в одном и том же месте

поверхности. С последним обстоятельством и связаны затруднения при образовании зародыша. Следует только отметить, что при описании этого явления должны быть приняты во внимание соотношения, аналогичные для случаев конденсации паров металлов в вакууме на поверхности (время сидения, теплота адсорбции и др.).

В нашем случае переходное состояние образующихся с течением времени зародышей металла будет простираться до увеличения их размеров, отвечающих заметной подвижности электронов внутри металлической частицы. После этого механизм выделения металла изменяется: наступает вторая, значительно облегченная, стадия процесса. Это связано с тем обстоятельством, что при наличии подвижности электронов внутри образовавшегося зародыша нет надобности в локализации ионных процессов в одном месте. Действительно, подобно макроскопическому электроду, металлическая частица будет принимать восстановительно-окислительный потенциал ( $\varepsilon_{\text{Red}}$ ), отвечающий электрохимическому уравнению

$$\varepsilon_{\text{Red}} = \varepsilon_{\text{Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox} \cdot [\text{H}^+]^n}{\text{Red}^{n-}},$$

где ( $\varepsilon_{\text{Red}}^{\circ}$ )—нормальный потенциал,  $R$ —газовая постоянная,  $T$ —абсолютная температура,  $n$ —валентность металлического иона  $F$ —число Фарадея,  $\text{Ox}$ —концентрация окисленной формы восстановителя,  $\text{Red}$ —концентрация восстановителя,  $(Ht)$ —концентрация ионов водорода.

Однако присутствие ионов металла, способных воспринять освобожденные электроны, будет сказываться на электродном потенциале частицы (деполяризация). Последний будет тем более положительнее, чем быстрее ионы металла разряжаются. Разряд происходит<sup>(11)</sup> по линии роста (электростратификация), представляющей собой «перемещающийся» катод; остальная поверхность частицы выполняет роль анода. Ионы металла получают значительные преимущества при своем переходе в металлическое состояние после возникновения зародыша с присущей металлу большой электронной подвижностью. Благодаря этому процесс восстановления металла и отвечающий ему процесс окисления восстановителя могут быть пространственно разделены и фиксированы в различных участках поверхности зародыша. Понятно, что такая возможность во много раз превышает вероятность протекания процесса в целом, так как элементарные акты восприятия электронов (ионами металла) и отдачи их (восстановителем) могут происходить через посредство металлической частицы. Выполняя такую двойственную функцию, частица растет в своих размерах, приблизительно в одинаковой мере во всех направлениях, так как концентрация реагентов со всех сторон одинакова. При этом равномерное выделение вещества на единице поверхности частицы будет приводить к быстро растущей скорости процесса для всей частицы в целом, так как ее поверхность растет пропорционально квадрату приращения радиуса частицы. Этими обстоятельствами и определяется наблюдающийся факт бурного протекания процесса во вторую стадию (после индукционного периода) восстановления<sup>(1)</sup>.

Высказанная точка зрения находит подкрепление в наблюдении, описанном в работе Евстропьева и Самарцева<sup>(12)</sup>. Платиновый электрод, погруженный в раствор азотнокислого серебра и тростникового сахара (обладающего восстановительными функциями), ведет себя следующим образом. Его потенциал падает в течение 1—2 мин. до некоторого отрицательного значения, затем переходит в минимум и возвращается к более положительным значениям. Повидимому, спустя 5 мин., потенциал платинового электрода достигает значения, отвечающего окислительно-восстановительному потенциалу смеси растворов азотнокислого серебра и тростни-

кового сахара, и длительно его сохраняет. Это интересное наблюдение показывает, что введение металлического тела в раствор с тенденцией для восстановления металла приводит к тому, что это тело быстро усваивает восстановительную тенденцию восстановителя (например тростникового сахара, формальдегида и др.), воспринимая электроны и только после накопления последних в достаточном количестве приходит в активное взаимодействие с ионами серебра (или других металлических ионов, например  $Pt^{++++}$ ), которые выделяются на электроде, образуя зародыш, способный уже расти при нормальном окислительно-восстановительном потенциале в согласии с выше предложенной электрохимической схемой.

Обращаем внимание на то обстоятельство, что описанная картина изменения потенциала «пробного» электрода, наблюдаемая в работе Евстропьева и Самарцева, во многих деталях сходна с картиной изменения потенциала в начальной стадии электрокристаллизации серебра и кадмия, описанной теми же авторами. К этому нужно добавить, что в работе Кольшюттера<sup>(13)</sup> указывается на преимущественное осаждение серебра на платиновой поверхности, если последняя погружена в восстанавливающийся раствор окиси серебра.

3. В заключение подытожим описанные схемы образования и роста металлических кристаллов, возникающих при восстановлении из растворов.

Образование зародышей металла происходит на твердых поверхностях, находящихся в растворе (например пылинки, стенки сосуда, металлические поверхности); это происходит подобно первичной стадии конденсации паров металлов на поверхности твердого тела. Зародыш проходит различные переходные состояния, отвечающие частичному снижению потенциального барьера для перемещения электрона от одного металлического атома к другому. Когда зародыш достигает таких размеров, при которых подвижность электронов внутри его становится значительной, выделение металла в сильной мере облегчается благодаря возможности для пространственного разделения процессов отдачи электронов восстановителем и восприятия их ионами металлов. Возникает возможность для электрохимического механизма процесса выделения металла на зародыше, как микроскопическом электроде.

Таким образом, восстановление металла из растворов может быть типичным представителем коллоидно-электрохимических явлений, классифицируемых акад. В. А. Кистяковским<sup>(14)</sup>.

Коллоидно-электрохимический  
Институт Академии Наук СССР  
Москва

Поступило  
5 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Бердичевская и П. Данков ДАН, XXIV, № 6 (1939). <sup>2</sup> M. Volmer, Z. Elektrochem. 35, 555 (1929). <sup>3</sup> П. Данков и А. Кочетков, ДАН, 2, 359 (1934). <sup>4</sup> П. Данков, ДАН, 3 (8), 253 (1935). <sup>5</sup> П. Ребиндер, Доклад в Коллоидно-электрохимическом ин-те (1938). <sup>6</sup> П. Данков, Успехи Физ. Наук, 14 (1933). <sup>7</sup> См., напр., E. Perrussa, Z. Phys. 81, 660 (1934). <sup>8</sup> De Voer u. Kraak, Rec. trav. Chim. des Pays 55, 941 (1936). <sup>9</sup> T. Finch a. A. Quarrell, Proc. Roy. Soc. (A) 141, 398 (1933). <sup>10</sup> M. Gen, M. Lebedinsky u. O. Leipunsky, Phys. ZS, d. Sow. 1, 571 (1932). <sup>11</sup> Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. phys. Chem., 157, 165 (1931). <sup>12</sup> А. Самарцев и К. Евстропьев, Изв. АН СССР (ОМОН) № 4, 603 (1934). <sup>13</sup> Kohlshütter, Z. Elektrochem. 14, 49 (1908). <sup>14</sup> В. А. Кистяковский, Успехи химии II, 246 (1933).