

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⁽¹⁾. 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⁽²⁾ 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.

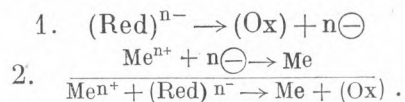
2. В настоящей заметке делается попытка построить схему элементарных актов, имеющих место в явлениях восстановления металлов из растворов солей. Для этого необходимо уделить большое внимание тому обстоятельству, что, как и во многих других явлениях [кристаллизации⁽²⁾, катализа⁽³⁾, изменения твердости⁽⁴⁾, изменения поверхностной энергии⁽⁵⁾ и т. д.], при восстановлении металлов решающую роль играют предельные размеры⁽⁶⁾ частиц конденсированной фазы (капли кристалла), вблизи которых имеется переходная область. Как известно⁽⁶⁾, интенсивность свойств дисперсной системы в случае предельной степени дисперсности претерпевает максимум⁽³⁻⁵⁾, 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⁽⁷⁾, 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⁽⁸⁾, 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⁽⁷⁾.

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⁽²⁾, 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⁽¹⁾ 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⁽⁹⁾. 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⁽¹⁰⁾. 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 (ε_{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, Ox —концентрация окисленной формы восстановителя, 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⁽¹¹⁾ 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⁽¹⁾.

Высказанная точка зрения находит подкрепление в наблюдении, описанном в работе Евстропьева и Самарцева⁽¹²⁾. 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⁽¹³⁾ 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⁽¹⁴⁾.

Коллоидно-электрохимический
Институт Академии Наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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