

К. М. ГОРБУНОВА

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ

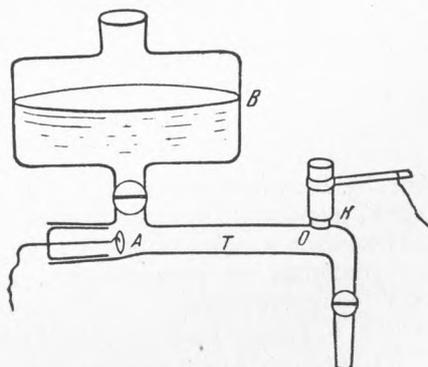
(Представлено академиком В. А. Кистяковским 16 VI 1938)

В периодической литературе описываются наблюдаемые различными авторами случаи соответствия структур выделяющегося металла и металла, использованного в качестве катода. Однако вопрос об условиях проявления подобного соответствия и о степени совершенства воспроизведения структуры, несмотря на использование рядом авторов (1) монокристалльных катодов, остается открытым.

В нашем исследовании структурного взаимодействия электролитически выделяемого металла с основным катодом удалось наблюдать ряд весьма интересных явлений при выделении металла на монокристалльной поверхности цинка.

Для проведения исследования нами был сконструирован прибор, схема которого показана на фиг. 1. Из баллона *B* поступал электролит, омывавший анод* *A* и проходивший через трубку *T* к отверстию *O* диаметром 3 мм. Капля жидкости, выступающая из отверстия, соприкасалась с поверхностью одной грани монокристалла цинка, служившего в качестве катода *K*.

Это позволяло, не применяя изолирующих веществ, вводить в электролитическую ячейку только одну грань кристалла. Скорость протекания электролита с помощью кранов варьировалась в различных опытах в широких пределах**. Электролиз водяного раствора тщательно очищенного сернокислого цинка (2), свободного от примесей, привел к выделению на грани (0001) весьма совершенных шестигранных таблиц, точно ориентированных одна по отношению к другой и относительно исходной грани кристалла. На фиг. 2 показана поверхность такого осадка. Как оказалось,



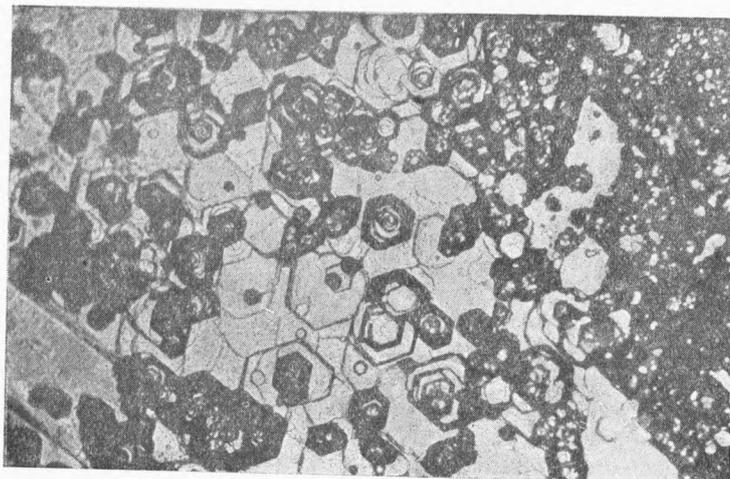
Фиг. 1.

* В качестве анода также использовался монокристалл цинка.

** В ряде опытов вытекание электролита осуществлялось через отверстие, к которому подводился катод.

вначале поверхность грани путем электролитического выделения цинка воспроизводилась как целое, но с течением электролиза возникали показанные на микрофотографии шестигранные таблицы; однако последние были настолько совершенно ориентированы, что их сочетание можно рассматривать как мозаичный монокристалльный блок.

При использовании в качестве катода полученной искусственно (шлифовкой) и протравленной поверхности монокристалла (перпендикулярной базису) осадок оказался составленным из кристаллитных блоков, расположенных в точном соответствии с ориентацией основного кристалла



Фиг. 2.

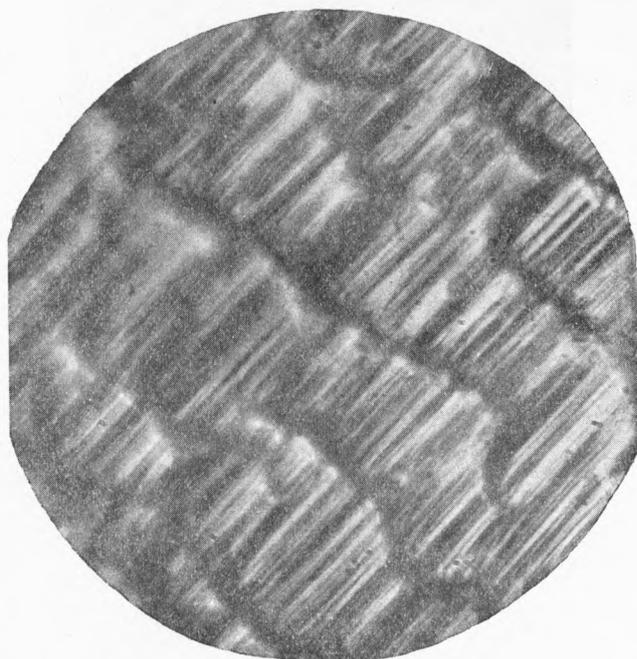
(фиг. 3). Толщина отдельных слоев (уступов), составляющих кристаллитные блоки, несколько меньше определенной Страуманисом⁽²⁾ для кристаллов, полученных конденсацией из пара, и равна $\sim 0.4 \mu$. Ребра кристаллов, выступающих на поверхности, наклонены к плоскости катода на угол $\sim 22^\circ$ соответственно с наклоном искусственно полученной поверхности катода к грани призмы монокристалла.

Указанные здесь опыты электрокристаллизации цинка подтверждают ту точку зрения, что в растворах, свободных от загрязнений на чистой поверхности металла, воспроизведение структуры подкладки при электрокристаллизации оказывается наиболее вероятным. Воспроизводимость опытов в описанных условиях чрезвычайно высока*. Длительность пребывания на воздухе сколотой поверхности кристалла на результаты опыта влияния не оказывала.

Особый интерес представляет вопрос о возможности соответствия структуры при выделении другого металла, а также вопрос о влиянии на процесс специфических условий электрокристаллизации. В связи с этим нами были поставлены опыты по выделении металла на грани монокристалла цинка при погружении его в раствор соли более благородного металла. При наблюдении процесса выделения кадмия (из сернокислой

* Изменение плотности тока от $35 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-3} А/см², так же как изменения толщины осадка от 30 до 110 μ и скорости протекания раствора, не нарушали соответствия структуры осадка и катода.

и галоидных солей кадмия) с помощью микроскопа легко можно было обнаружить типичный для явления электрокристаллизации металлов слоеобразный рост граней: возникавший у края грани «двухмерный зародыш» распространялся по грани, что выявлялось по движению линии, ограничивающей этот слой. Тем самым наглядным образом выявилась общность механизма роста металлических кристаллов при электрокристаллизации



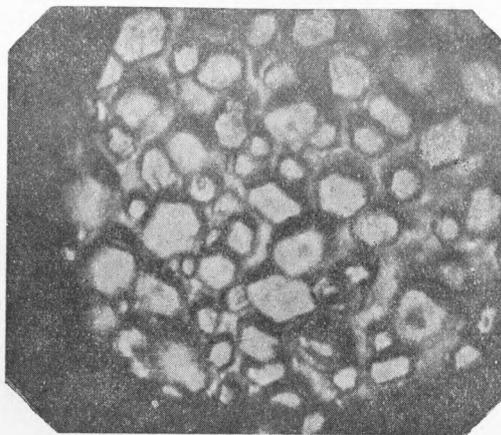
Фиг. 3.

и при вытеснении металла из раствора менее благородным металлом. Установить простое соответствие в ориентации выделявшихся кристаллов кадмия и основной грани цинка при изученных концентрациях не удалось.

Помимо опытов с кадмием нами были проведены опыты по вытеснению и наблюдению кристаллизации на грани (0001) монокристалла цинка — металлической меди, олова, свинца и таллия. Особенно интересными оказались отложения таллия, состоящие из шестигранных (более или менее правильно развитых) плоских призм, строго ориентированных по отношению к грани (0001) цинка. Первичный слой таллия представлял собой совершенно плотное сплошное образование. На фиг. 4 показан слой кристаллов, поднявшихся вследствие быстрого роста над первичным сплошным слоем. Наряду с призмами первого рода имеются призмы второго рода. На боковых гранях монокристаллической пластинки цинка возникали ветвистые дендриты, соответственно ориентированные. Сплошность покрытия и строгая ориентированность кристаллов на грани (0001) указывают повидимому на полное отсутствие растворения этой грани.

В этих опытах наглядно выявляется соответствие в структуре (ориентация кристаллов) при выделении на металлической поверхности другого металла, кристаллизующегося в той же системе, но с достаточно отличающимися параметрами решетки (так, для Zn : $a = 2.66$; $b = 4.966$; для Tl : $a = 3.45$, $c = 5.52$).

Более подробное рассмотрение результатов настоящего исследования, включающего вопрос о поляризации катода при росте кристалла в определенном направлении, подготавливается к печати.



Фиг. 4.

Монокристаллы цинка необходимых размеров и ориентации изготовлялись в нашей лаборатории совместно с А. М. Филипповой.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
17 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Тамманн и Straumanis, *ZS. anorg. Chem.*, **175**, 131 (1928); Setzura Takeyama, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, (A), **13**, 363 (1930); Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **133**, 1 (1931); Kreuchen, *ZS. phys. Chemie*, **155**, 161 (1931); J. Chiout, *J. Inst. Metals*, **39**, 595 (1928); Erdey-Gruz, *ZS. phys. Chemie*, (A), **172**, 157 (1935); Erdey-Gruz и Kardos, *ibid.* (A), **178**, 255 (1937); Erdey-Gruz и Frankl, *ibid.* (A), **178**, 266 (1937); П. Ф. Михалев, *Изв. ИМЕН Акад. Наук СССР*, 789 (1937). ² Straumanis, *ZS. phys. Chem.*, (B), **13**, 316 (1931).