

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ

А. Т. Ваграмян и Н. Н. Балашова

Преимущества электролитических осадков, полученных из цианистых электролитов, хорошо известны — осадки получают равномерными, плотными и обладают мелкокристаллической структурой. В отличие от простых электролитов, цианистые электролиты обладают высокой рассеивающей способностью.

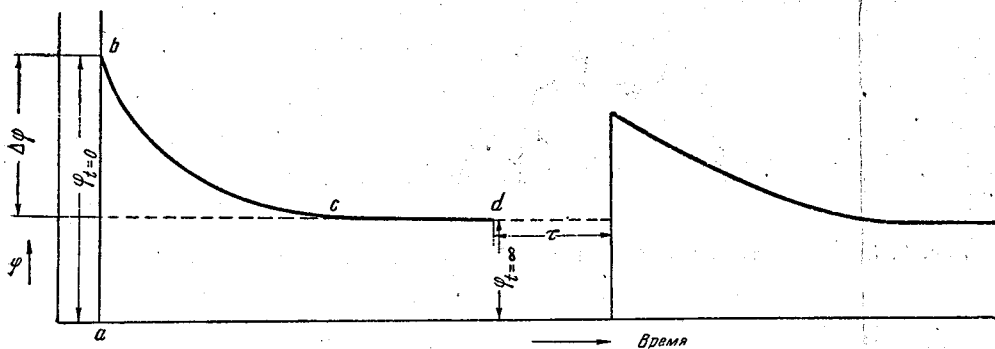


Рис. 1. Зависимость потенциала электрода от времени поляризации в растворах простых солей.

Основными факторами, определяющими структуру электролитического осадка, являются состав электролита и состояние поверхности электрода перед покрытием. В связи с этим, рассмотрим поведение электродов в растворах простых и цианистых солей.

Известно [1], что электрод, находясь в растворе простых солей, без тока пассивируется. Пассивирование объясняется обычно адсорбцией поверхностно-активных веществ поверхностью катода. Чем дольше катод находится в электролите без тока, тем больше чужеродных частиц адсорбирует его поверхность и тем большее затруднение создается для выделения разряжающегося металла.

Если поляризовать в растворах простых солей электрод постоянным током, то потенциал электрода в начале процесса со временем резко меняется (участок ab кривой, рис. 1), затем постепенно падает (участок bc кривой) и достигает некоторого постоянного значения (участок cd кривой). Если прервать электролиз на некоторое время (τ) и включить затем ток, то, казалось бы, не должно было бы наблюдаться изменения поляризации, так как электрод поляризовался тем же самым током и условия электролиза (состав электролита, температура, плотность тока) не менялись. Однако,

как правило, в растворах простых солей поляризация после перерыва тока в момент включения тока выше, чем установившееся значение; затем она постепенно падает, достигая первоначальной величины ($\varphi_{\tau=\infty}$) (участок cd кривой, рис. 1). Разность $\varphi_{\tau=\infty} - \varphi_{\tau=0} = \Delta\varphi$ зависит от длительности пребывания электрода без тока в электролите (τ) и характеризует степень пассивирования поверхности катода.

Как показывает опыт, величина $\Delta\varphi$ зависит не только от длительности перерыва, но также и от наличия поверхностно-активных веществ в электролите; при увеличении концентрации поверхностно-активных веществ $\Delta\varphi$ возрастает.

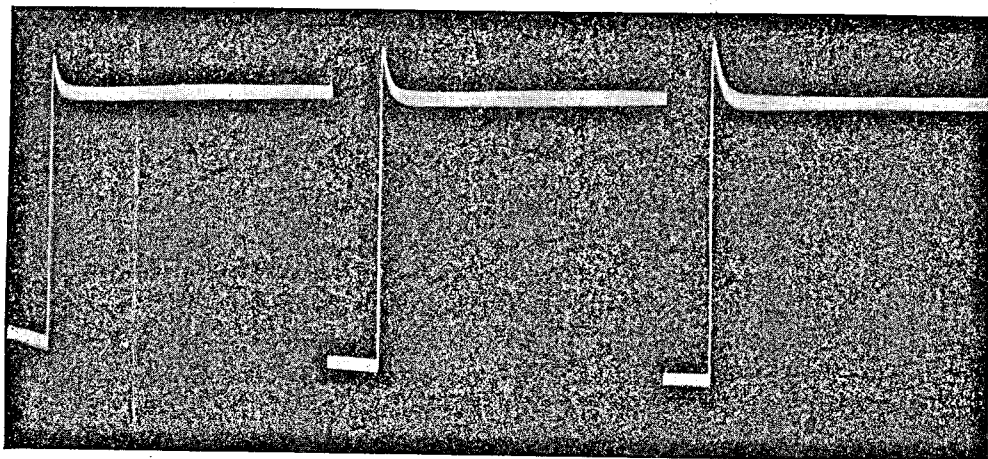


Рис. 2. Зависимость потенциала катода от времени поляризации в 1 н. AgNO_3 .

Уже не раз указывалось, что изменение структуры электролитического осадка может зависеть от степени пассивирования. В связи с этим изучалось пассивирование катода в растворах простых и комплексных солей.

Кривые пассивирования, снятые в 1 н. растворе AgNO_3 , представлены на рис. 2. Отдельные кривые представляют изменения потенциала катода при поляризации постоянным током ($I = 5,6 \cdot 10^{-6}$ а) во времени при разных τ .

Из кривой рис. 2 видно, что степень пассивирования $\Delta\varphi$ увеличивается при увеличении длительности перерыва, т. е. она тем больше, чем дольше электрод находится в растворе AgNO_3 без тока. Поскольку после перерыва тока условия электролиза не меняются, то эти изменения могут быть вызваны только адсорбцией поверхностно-активных веществ на электроде.

Кривые, снятые в цианистых растворах при тех же условиях, имеют, как видно из рис. 3, совсем другой вид. Такого типа пассивирования, как в азотнокислом растворе, не наблюдается; отсутствует «скачок» потенциала $\Delta\varphi$ в первоначальный момент и потенциал катода плавно повышается, достигая постоянного значения.

Отсутствие повышения потенциала в начальный момент в цианистых растворах указывает на активное состояние электрода в этих растворах.

Отсутствие пассивирования в растворах цианистых солей можно объяснить тем, что благодаря высокой адсорбционной способности комплексный цианистый ион серебра адсорбируется на поверхности катода, вытесняя чужеродные вещества [2], в результате поверхность катода ста-

новится активной однородной, и выделение металла происходит по всей поверхности электрода.

С целью проверки активирующего действия цианистых солей предварительно пассивированные серебряные и медные электроды [3], находящиеся без тока в растворе AgNO_3 , промывались раствором KCN . Об активировании электрода этим раствором можно было судить по величине «скачка» потенциала $\Delta\varphi$. Полученные данные представлены на кривых рис. 4. Кривая 1 соответствует электроду неактивированному, кривая 2 — электроду активированному. Как видно из этих кривых, первоначального повышения поляризации при включении тока не наблюдается.

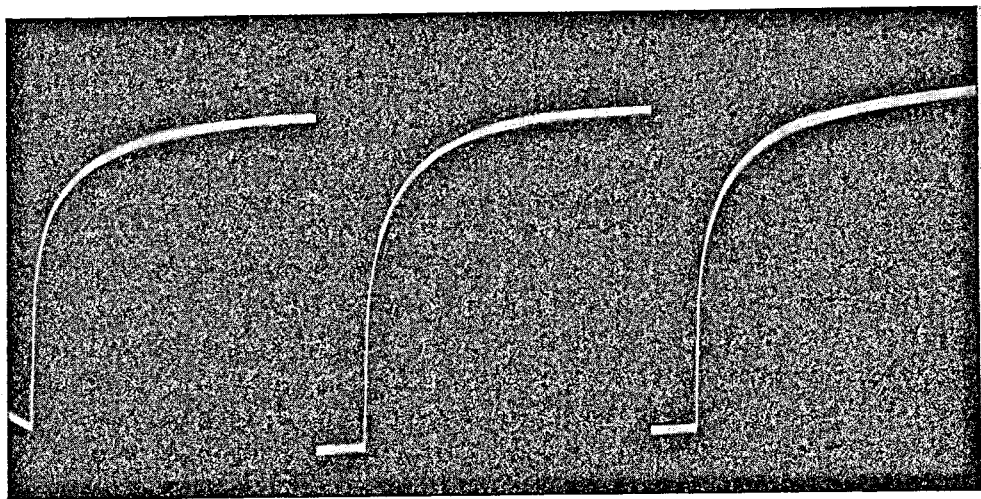


Рис. 3. Зависимость потенциала катода от времени поляризации в цианистых растворах.

если катод предварительно обработан раствором KCN , что указывает на его активность. Форма и ход кривых, полученных для электрода, активированного раствором KCN , аналогичны кривым пассивирования, снятым в растворе цианистых солей. Если электрод не промывается раствором KCN , то наблюдается резкое повышение поляризации в начальный момент.

Активирующее действие KCN подтверждается также подсчетом числа образующихся кристаллов. Как известно, при постоянной поляризации электрода число образующихся кристаллических центров на катоде является функцией состояния поверхности электрода, т. е. чем активнее поверхность катода при данной поляризации электрода, тем больше образуется кристаллов. В связи с этим было изучено число образующихся кристаллов на пассивном и активном катодах.

Было обнаружено, что при активировании электрода раствором KCN число кристаллов, образующихся на катоде, при данной поляризации резко возрастает по сравнению с пассивной поверхностью, не обработанной раствором KCN . Как видно из кривых рис. 5, резкое различие числа образующихся кристаллов после погружения активированного электрода в электролит (кривая 2) исчезает с увеличением выдержки электрода без тока в растворе AgNO_3 , что указывает на пассивирование активного катода в электролите.

Этим методом было установлено, что активирование поверхности электрода в растворе KCN происходит в течение нескольких секунд, пассивирование же в растворе AgNO_3 требует сравнительно большего времени — 10 минут.

Применение этих двух методов (изучение пассивирования при помощи поляризационных кривых и счета кристаллов под микроскопом) позволило установить активирующее действие KCN.

Исследование величины поляризации серебряного и золотого электрода в комплексных цианистых растворах показало, что в обычно применяемых на практике

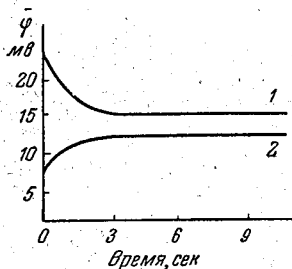


Рис. 4. Изменения потенциала электрода без тока в зависимости от времени выдержки его в растворе.

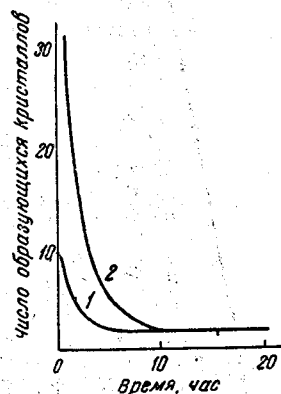


Рис. 5. Влияние активации электрода на кристаллизацию.

Кривая 1 — для пассивного электрода.
Кривая 2 — для активного электрода.

концентрациях величина концентрационной поляризации сравнительно невелика и значительная часть приходится на долю химической поляризации. Так, например, на рис. 6 показаны кривые поляризации серебра, полученные для 0,05 н. раствора $\text{AgCN} + 1$ н. KCN и снятые быстрым методом [4]; кривая 1 снята в течение 15 сек., кривая 2 — в течение 1,5 сек.

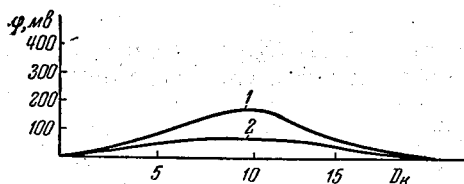


Рис. 6. Кривые зависимости потенциала серебряного катода от плотности тока в растворе 0,05 н. $\text{AgCN} + 1$ н. KCN.

На рис. 7 представлены кривые для золота, полученные из 0,05 н. раствора $\text{AuCN} + 1$ н. KCN. Кривая 1 снята в течение 15 сек., кривая 2 — в течение 1,5 сек., кривая 3 — в течение 0,5 сек. При дальнейшем увеличении скорости снятия кривых поляризация не снижается, принимая некоторое постоянное значение.

Та часть поляризации, которая со скоростью снятия кривых не меняется, является химической. Как видно из приведенных кривых (рис. 6 и 7), химическая поляризация составляет значительную часть общей поляризации.

Можно было предполагать, что значительная химическая поляризация при электроосаждении металлов из цианистых растворов обусловлена замедленностью разряда комплексных ионов на электродах. Процесс протекает следующим образом: комплексный цианистый ион $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$, вытесняя чужеродные частицы с поверхности электрода, адсорбируется на ней, затем адсорбированные ионы разряжаются с выделением металла на поверхности катода. Аналогично представляют этот процесс Габер

и Бодлендер[5]*. Однако, необходимо отметить, что задержки разряда комплексного иона в связи с влиянием электрического поля не должно быть, так как потенциал, при котором протекает процесс выделения серебра из цианистых растворов, находится в области максимума электрокапиллярной кривой.

При выделении же серебра из растворов азотнокислого серебра процесс происходит при потенциале, находящемся в области положительной ветви электрокапиллярной кривой, т. е. на положительно-заряженном

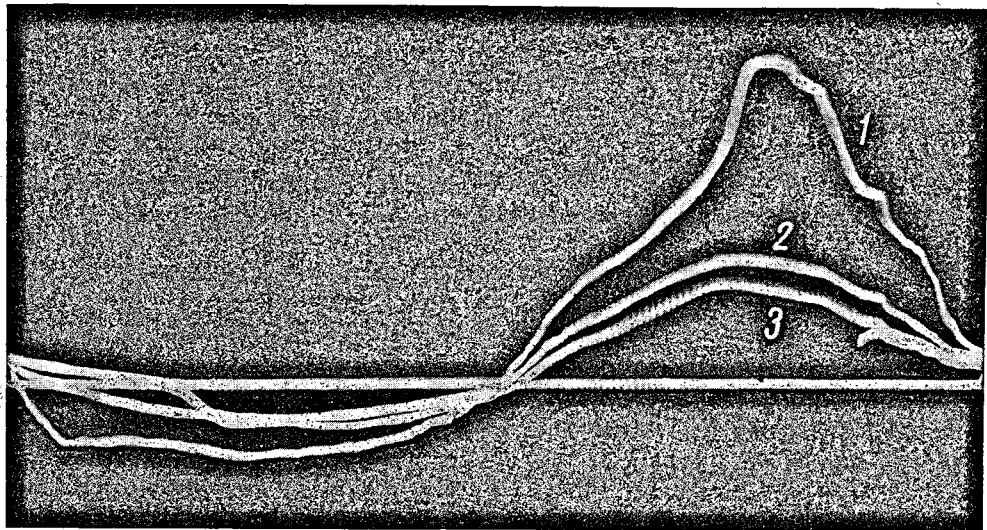


Рис. 7. Поляризационные кривые для золотого катода в растворе 0,05 н. AuCN + + 1 н. KCN .

электроде происходит разряд ионов серебра; при этом химической поляризации не наблюдается [4], хотя наличие сильного отталкивающего поля, согласно теории замедленного разряда ионов металла должно было бы вызвать задержку электрохимической реакции. Этот вопрос находится в противоречии с теорией замедленного разряда ионов металла и требует уточнения.

В работе В. В. Михайлова, выполненной под руководством проф. С. В. Горбачева, задержка разряда ионов связывается не только с дегидратацией и адсорбцией их; но также и с десорбцией чужеродных частиц с поверхности электрода. На поверхности катода, как отмечает автор, происходит адсорбция всех видов ионов, находящихся в электролите, в результате чего затрудняется разряд основных ионов металла. Разряд ионов металла, следовательно, возможен только после десорбции чужеродных адсорбированных частиц, в том числе и молекул воды. Поэтому в величину перенапряжения при разряде ионов металла входит также работа десорбции посторонних частиц. Если энергия десорбции добавок превышает энергию десорбции диполя воды, то разряд ионов основного металла затрудняется. Совершенно очевидно, что для перехода

* Несостоятельность других точек зрения относительно механизма разряда ионов из комплексных цианистых растворов указана в одной из предыдущих наших статей [2].

гидратированного иона из раствора на поверхность металла требуется некоторая энергия, причем, в зависимости от природы электрода, и от характера взаимодействия между растворителем и разряжающимся ионом, адсорбция чужеродных частиц будет различна.

Медленный подъем кривой поляризации со временем (см. рис. 3) с этой точки зрения объясняется тем, что вытеснение чужеродных частиц, а также адсорбция комплексных цианистых анионов происходит медленнее, чем процесс разряда ионов металла. При перерыве тока концентрация адсорбированных комплексных ионов на поверхности электрода увеличивается, вследствие чего при повторном включении тока процесс протекает при меньшей поляризации. По мере течения электролиза концентрация адсорбированных ионов падает и вследствие медленной адсорбции этих ионов поляризация повышается. Следовательно, скорость электрохимической реакции определяется скоростью адсорбции комплексных ионов.

На основании всего изложенного можно сделать заключение о том, что в растворах цианистых солей электрод находится в активном состоянии и выделение металла происходит в результате разряда адсорбированных по всей поверхности комплексных анионов, с чем и связано получение равномерных мелкокристаллических осадков из цианистых электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. ЖФХ, 24, 1252 (1950); ДАН СССР, 68, 321 (1949).
2. А. Т. Ваграмян, Н. Н. Балашова. ЖФХ, 24, 96 (1950).
3. Н. Н. Балашова, Ю. С. Царева, А. Т. Ваграмян. ДАН СССР, 71, 72 (1950).
4. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, 1950.
5. Haber. Z. Elektrochem., 10, 433 (1904); Bodländer. Z. Elektrochem., 10, 604 (1904).