

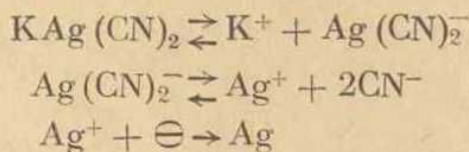
ПОЛЯРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ. СЕРЕБРО

А. Т. Ваграмян и Н. Н. Балашова

Изучение процесса осаждения металлов из цианистых электролитов имеет большое значение в связи с распространением получения покрытий из этих растворов. В отличие от простых электролитов цианистые обладают высокой рассеивающей способностью [1] и выделяющиеся осадки равномерны, плотны и имеют мелкокристаллическую структуру [2]. Выяснение причин, обуславливающих все вышеупомянутые качества, представляет как практический, так и теоретический интерес.

В одной из старых теорий предполагается, что выделение металла из цианистых растворов происходит за счет разряда щелочного металла с последующим вытеснением выделяемого металла из его комплексных соединений. Несостоятельность этой точки зрения показана в работе Зоннигера [3].

В дальнейших работах было высказано предположение, что разряд ионов выделяемого металла из комплексных соединений происходит непосредственно. Согласно этому представлению процесс протекает по следующей схеме:



Наблюдаемая при этом поляризация является следствием замедленности разложения комплекса.

Распространению этой теории способствовали работы Леблана и Шика [4], в которых авторы исследовали скорость растворения металлических электродов в растворах цианистого калия при поляризации переменным током. С этой целью применяли источник постоянного тока, включенный в цепь через определенное сопротивление, и при помощи специального приспособления производили переключения полюсов, так что испытуемый электрод поляризовался симметричным током то анодно, то катодно. При этом они изучали скорость растворения в зависимости от скорости переключений тока. При низких частотах при анодной поляризации происходит растворение металла с образованием комплексных соединений, которые частично диффундируют в глубь раствора, при обратной катодной поляризации происходит преимущественно выделение водорода. С увеличением частоты тока падение в весе электрода уменьшается, так как наряду с выделением водорода при катодной поляризации происходит выделение ионов металла. Изменение веса электрода с частотой Леблан объясняет тем, что при высоких частотах при анодной поляризации скорость перехода ионов металла в раствор значительно больше, чем скорость распада этого комплекса, поэтому при последующей катодной поляризации происходит выделение металла, а не водорода.

Отсюда Леблан делает вывод, что скорость процесса определяется замедленностью выделения ионов металла из комплекса.

На основании опытов Леблана и Шика, Биллитер [5] делает вывод, что разряд ионов металла на катоде является первичным процессом.

Нам кажется, что обычно излагаемые в учебниках взгляды Леблана и Шика неоднозначно показывают замедленность разложения комплекса, так как скорость растворения изучаемого электрода связана не только с замедленностью разложения комплекса, но также с соотношением потенциала выделяющегося металла с потенциалом выделения водорода и с величиной перенапряжения водорода на поляризуемом электроде, что и видно из работ Леблана и Шика при сравнении растворения различных металлов. Например, в случае Ag даже при низких частотах вместо выделения водорода, как это имеет место при растворении меди, при катодной поляризации происходит выделение серебра. Трудно представить, что объяснение Леблана и Шика, данное для различных металлов, связано с различной скоростью разложения подобных цианистых комплексов.

Брошет и Петит [6], исследуя электрохимические свойства ряда металлов методикой, близкой к методике Леблана и Шика, пришли к заключению, что Cu, Zn, Ni и Co растворяются в цианистом калии со скоростью, значительно большей, чем скорость осаждения этих металлов на катоде, в то время как такие металлы, как Ag, Cd, Hg, легко выделяются на катоде, анодное же растворение их затруднено. Кривые поляризации цианистых растворов были изучены Ферстером [7]. Авторы по наклону поляризационных кривых судили о механизме процесса. Они считали, что чем больше увеличение поляризации с плотностью тока, тем медленнее идет разложение комплексных солей, а следовательно, и процесс разряда ионов металла. По их мнению, эта зависимость находится в соответствии со взглядами Леблана. В случае Ag и Cd они нашли небольшой наклон кривой, а в случае Cu и Zn с изменением плотности тока наклон кривой резко меняется.

О. А. Есин и Е. Алфимова [8], исследуя поляризацию катода в цинковых и медных цианистых растворах, нашли, что наблюдаемая поляризация является только концентрационной. П. С. Титов и Н. Н. Болданова [9] при исследовании поляризации Zn из щелочных цианистых ванн нашли, что наблюдаемая поляризация в основном концентрационная.

В дальнейших работах О. А. Есина [10], проведенных в более точных условиях, найдено, что основная часть поляризации — химическая, вызвана замедленностью разряда ионов. Исследование поляризации при осаждении ртути из цианистых растворов было проведено О. А. Есиным и Е. Алфимовой [11]. Ими было установлено, что, кроме концентрационной имеется и химическая поляризация. Фольмер [12] считает, что поляризация, наблюдаемая при осаждении из цианистых растворов, в основном — химическая и обусловлена тем, что для разложения комплекса требуется большая энергия активации, так как металл очень прочно связан с цианистым комплексом.

А. И. Левин [13] считает, что в цианистых растворах происходит процесс разряда ионов, аналогичный процессу в растворах простых солей. Получаемый из цианистых растворов мелкокристаллический осадок является следствием малой концентрации ионов металла. По его мнению, поляризация, наблюдаемая в случае комплексных соединений, носит чисто концентрационный характер.

Гардам [14] на основании кривых поляризации, снятых для цианистых растворов серебра, пришел к выводу, что основная причина замедленности процесса заключается в малой скорости разложения цианистого серебра и что выделение металла происходит за счет разряда простых ионов.

Возражением против такого механизма служит тот факт, что концентрация ионов выделяемого металла в прикатодном слое очень незначительна. В самом деле, например при измерении потенциала серебряного электрода в 0,05 N растворе цианистого серебра против однонормального раствора AgNO_3 найдено [15], что э. д. с. такой концентрационной цепи равна 1,327 V.

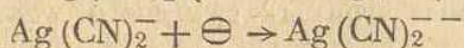
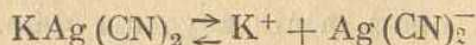
Отсюда

$$1,327 = 0,0576 \lg \frac{1}{C_x}.$$

$$C_x = 8 \cdot 10^{-24}.$$

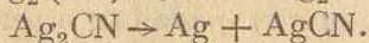
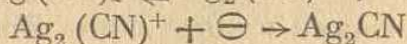
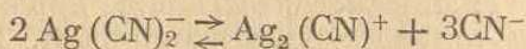
Таким образом в данном растворе на литр приходится около 10 ионов. Этот расчет показывает, что время, в течение которого существует свободный ион серебра, очень ничтожно и по расчетам Габера [16] порядка 10^{-24} сек. Принимая, что время существования ионов равно этой величине, и считая, что для разряда иона на поверхности катода ему необходимо пройти путь, равный радиусу иона (порядка 10^{-8} см), легко заметить, что скорость движения иона превышала бы скорость света, что не имеет физического смысла. На основании этих соображений в литературе высказывались предположения о несостоятельности теории, согласно которой на катоде происходит разряд простых ионов.

В связи с незначительным количеством разряжающихся ионов Габер [16] и Бодлендер [17] считают невероятным непосредственный разряд ионов металла. Они считают, что происходит разряд комплексов типа $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ по схеме:



однако экспериментальных данных подтверждающих эту точку зрения, в литературе не имеется.

В отличие от перечисленных выше работ, по мнению Глесстона [18] и Глазунова [19], механизм разряда протекает по следующей схеме:



Наличие таких катионов Глесстон считает правдоподобным на том основании, что о существовании подобных катионов не раз указывалось в литературе. Обычно двойные соли $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$ дают комплексные катионы типа Ag_2J^+ или Ag_3J^{++} . В цианистых растворах, по его мнению, имеется аналогичный случай $2\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$, поэтому можно ожидать образования катионов типа $\text{Ag}_2(\text{CN})^+$ или $\text{Ag}_3(\text{CN})^{++}$.

Из приведенного литературного обзора видно, что несмотря на большое число работ, посвященных цианистым растворам, как механизм разряда ионов металла на катоде, так и образование мелкокристаллических осадков остаются неясными.

Экспериментальная часть

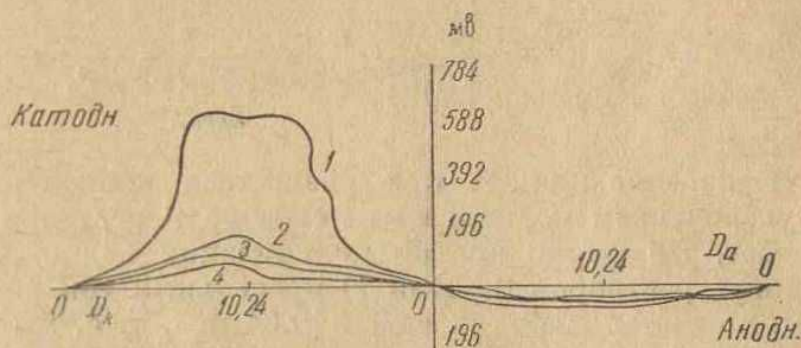
Изучение природы поляризации металлических электродов сопряжено с большими трудностями, так как при снятии поляризационных кривых при изменении плотности тока, при всех прочих равных условиях, с одной стороны, меняется истинная поверхность электрода [22], а с другой — природа самого осадка (дисперсность, химический состав — образование гидридов, степень окисляемости, а также адсорбция органических поверхностно-активных веществ), искажающая нормальный ход поляризационной кривой (несовпадение в значениях поляризации при одинаковых плотностях тока при прямом и обратном ходе снятия кривых). Невоспроизводимость результатов имеет место не только в простых, но и в цианистых растворах [9]. Равномерный, гладкий осадок из цианистых электролитов получается в определенном интервале плотностей

тока, при которых и возможна воспроизводимость кривых поляризации. С увеличением плотностей тока получают невоспроизводимые результаты, подобные результатам, полученным при опытах с простыми солями.

Ограниченность надежных экспериментальных данных [20] в больших интервалах плотностей тока не дает возможности точно установить характер зависимости между плотностью тока и поляризацией электрода *.

Применяемый в данной работе быстрый метод снятия поляризационных кривых [21] имеет некоторые преимущества перед обычным методом и позволяет избежать сильных изменений поверхности электрода при снятии поляризационных кривых. Этот метод дает возможность разделить имеющуюся поляризацию на ее составные части: химическую и концентрационную.

Рис. 1. Влияние концентрации ионов серебра на кривые поляризации в серебряных электролитах



Методика, применяемая в настоящей работе, в литературе достаточно описана [21]. В отличие от описанной методики при измерении электродного потенциала применялся высокоомный катодный вольтметр с выходными токами 10^{-11} — 10^{-12} А, что в значительной мере повышало точность измерений. Все измерения производились при 25°C .

При снятии кривых поляризации быстрым методом в области больших плотностей тока, вследствие поляризации электрода, может нарушаться линейный ход изменения силы тока со временем, во избежание чего последовательно с ячейкой было включено дополнительное большое сопротивление.

Нами изучалась поляризация в цианистых растворах и в растворах AgNO_3 с добавкой KNO_3 в количестве, эквивалентном содержанию KCN . Электролиз производился в стеклянном, герметически закрытом сосуде, во избежание карбонизации раствора. При определении поляризации в цианистых растворах электродом сравнения служил щелочной ртутный электрод [22], при определении поляризации в растворах AgNO_3 — серебряный электрод, погруженный в тот же электролит. Цианистые электролиты были приготовлены растворением AgNO_3 в растворе цианистого калия. Все реактивы были марки х. ч. для анализа. Электродом для снятия кривых поляризации служила серебряная проволока, площадью $0,39 \text{ см}^2$.

Мы изучали поляризацию серебряных электродов в зависимости от концентрации ионов серебра и концентрации свободного цианистого калия. При изучении влияния концентрации ионов серебра концентрация цианистого калия во всех растворах была $0,3 \text{ N}$.

На рис. 1 приведены результаты, показывающие влияние концентрации ионов серебра на поляризацию серебряного электрода, снятую быстрым методом, где по оси абсцисс отложены плотности тока, по оси ординат — перенапряжение. Правая ветвь — анодная, левая — катодная. Кривые

* Обычно линейные зависимости между величиной поляризации φ и плотностью тока D_k или между φ и $\lg D_k$, приводимая для небольших интервалов плотности тока, очевидно, вне зависимости от характера соотношения, во всех случаях практически могут оказаться при сравнительно небольших интервалах плотностей тока.

катодной и анодной ветвей снимались в течение 15 сек. (прямой и обратный ход). При снятии поляризационных кривых разность потенциалов без наложения поляризационного тока компенсировалась. Таким образом, во всех случаях мы получали зависимость перенапряжения от плотности тока.

Кривая 1 соответствует раствору с концентрацией, равной $0,04 \text{ N AgCN}$, кривая 2 — $0,1 \text{ N AgCN}$, кривая 3 — $0,15 \text{ N AgCN}$ и 4 — $0,2 \text{ N AgCN}$.

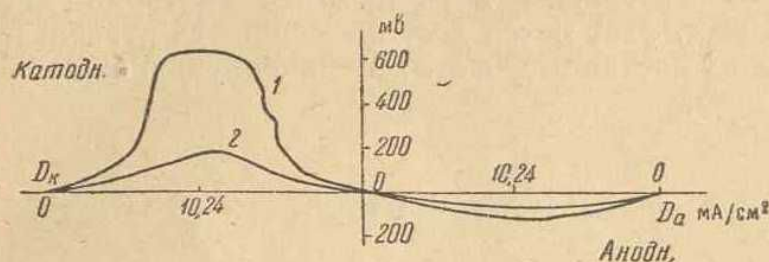


Рис. 2. Влияние скорости снятия поляризационных кривых

Сравнение кривых при различных концентрациях показывает, что с увеличением концентрации серебра в растворе катодная поляризация падает. По форме кривой поляризации видно, что для случая разбавленных растворов (кривая 1) предельный ток равен $7,2 \text{ mA}$, в то время как максимальный ток равен $10,24 \text{ mA}$, т. е. максимальный ток поляризации выше предельного. Для более высоких концентраций серебра применяемый ток поляризации не достигает предельного, что видно из приведенных кривых.

На рис. 2 представлены кривые поляризации, снятые для концентрации $0,04 \text{ N AgNO}_3$, $0,3 \text{ N KNO}_3$. Кривая 1 снята в течение 15 сек., а кривая 2 в течение 1,5 сек. Как видно из приведенных кривых, поляризация со скоростью съемки резко падает. При дальнейшем увеличении скорости поляризация остается практически постоянной, что показывает отсутствие концентрационной и наличие значительной химической поляризации.

На рис. 3 представлены кривые поляризации, снятые для концентрации $0,04 \text{ N AgNO}_3$, $0,3 \text{ N KNO}_3$. Кривая 1 снята в течение 15 сек., а кривая 2 в течение 1,5 сек. Как видно из приведенных кривых, поляризация со скоростью съемки резко падает. При дальнейшем увеличении скорости поляризация остается практически постоянной, что показывает отсутствие концентрационной и наличие значительной химической поляризации.

Рис. 3. Влияние анодной поляризации на катодную, снятых быстрым методом

Кривые рис. 1 и 2 показывают, что величина анодной поляризации при одинаковых плотностях тока значительно ниже, чем катодной, и значения анодной поляризации практически не меняются с изменением концентрации серебра.

Значительное снижение величины анодной поляризации при одинаковых плотностях тока по сравнению с катодной указывает на то, что скорость ионизации серебра в данных электролитах больше, чем скорость разряда в полном согласии с данными, приведенными в литературе.

Кроме совместного снятия анодной и катодной поляризаций, нами были сняты отдельно анодные и катодные кривые. При этом обнаружено, что величина катодной поляризации при снятии отдельно катодной ветви выше, чем при совместном снятии анодной и катодной ветвей.

Это явление более резко выражается с уменьшением концентрации цианистого калия. При совместном снятии кривых анодной и катодной поляризации обеднение, происходящее при катодной поляризации после анодной, выравнивается, вследствие чего катодная поляризация ниже, чем при снятии отдельно катодной и анодной ветвей.

Как видно из кривой рис. 3 при снятии отдельно катодной и анодной ветвей, кроме повышенных значений поляризации, наблюдается также сдвиг стационарного потенциала в анодную сторону, что говорит о пассивировании электрода. Это пассивирование по всей вероятности связано с тем, что при низких концентрациях свободного KCN образуются нерастворимые соли серебра.

С целью выяснения разницы в природе поляризации в растворах комплексных и простых солей нами изучались кривые поляризации и в азотнокислых растворах с добавкой KNO_3 с теми же исходными концентрациями серебра (рис. 4).

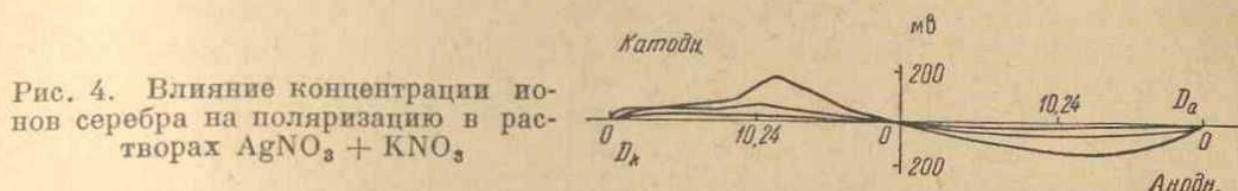


Рис. 4. Влияние концентрации ионов серебра на поляризацию в растворах $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$.

KNO_3 добавлялся для повышения электропроводности электролита. Добавка KNO_3 в количествах, эквивалентных цианистому калию, вводилась в раствор AgNO_3 . Азотнокислый калий предварительно был очищен от органических примесей прокаливанием при 500°C .

Как видно из кривой 4, поляризация, так же как и в цианистых растворах, падает с концентрацией серебра. При сравнении поляризации цианистых и простых растворов (кривые рис. 1 и 4) соответствующих концентраций серебра видно, что поляризация в цианистых растворах выше. Сравнение простых и цианистых растворов показывает, что в случае цианистых растворов химическая поляризация больше, чем в простых.

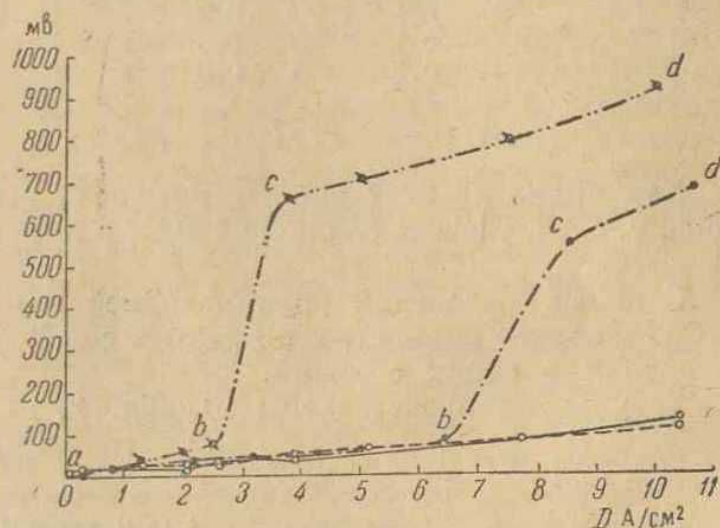


Рис. 5. Влияние концентрации ионов серебра на катодную поляризацию серебряных электролитов

Для сравнения приводим кривые, снятые обычным компенсационным методом в тех же условиях опыта. Сопоставление результатов, полученных быстрым методом (кривые, снятые в течение 15 сек.), с результатами, полученными компенсационным методом, показывает, что в случаях резкого изменения величины и состояния поверхности электрода расхождение результатов, полученных быстрым и обычным методом, становятся очень заметным, особенно при больших плотностях тока.

Необходимо отметить, что при сравнении кривых поляризации, снятых этими двумя методами, расхождение между прямым и обратным ходом в цианистых растворах меньше, чем в растворах простых солей. В небольшом интервале плотностей тока, при котором из цианистых растворов на практике получают равномерные, мелкокристаллические осадки, это расхождение ничтожно.

На рис. 5 приведены кривые, снятые обычным методом. На оси абсцисс отложены плотности тока, на оси ординат — перенапряжение. Кривые рис. 1 и 5 с одинаковыми индексами соответствуют одинаковым составам электролита. Как видно из рис. 5, в зависимости от концентрации

предельные токи различны. На участке *ab*, как правило, получаются хорошие осадки.

При сопоставлении структуры осадка с кривыми поляризации наилучший осадок (мелкокристаллический, равномерный) получается на участках, соответствующих участку *ab*. В области *cd* осадок ухудшается, наблюдается интенсивное газовыделение, появляются губчатые осадки.

Нами были изучены выхода по току на участке *ab* до предельного тока и на участке *cd* после предельного тока. Изучение производилось в растворах с концентрацией 0,04 *N* AgCN и 0,1 *N* AgCN с добавкой 0,3 *N* KCN (табл. 1).

Таблица 1

Состав электролита	D_k А/см ²	Выход по току
0,04 <i>N</i> AgCN+0,3 <i>N</i> KCN	1	99,37
0,04 » 0,3 »	1	99,37
0,04 » 0,3 »	1	97,2
0,04 » 0,3 »	5	20,8
0,04 » 0,3 »	5	27
0,04 » 0,3 »	5	25,4
0,1 <i>N</i> AgCN+0,3 <i>N</i> KCN	2	91
0,1 » 0,3 »	2	96
0,1 » 0,3 »	2	92
0,1 » 0,3 »	10	55,25
0,1 » 0,3 »	10	54,1
0,1 » 0,3 »	10	64

Как видно из этих данных катодный выход по току до предельного тока, т. е. на участке *ab* около 100%, в то время как за предельным током 25—30%.

С целью выяснения роли исходной концентрации растворенного серебра в случае цианистых и простых солей нами были измерены предельные токи в обоих случаях.

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав электролита	0,15 <i>N</i> AgCN 0,3 <i>N</i> KCN	0,15 <i>N</i> AgNO ₃ 0,3 <i>N</i> KNO ₃
D_k пред.	12—14	16—18

Небольшое расхождение в значениях предельного тока по всей вероятности связано с тем, что из простых солей осадок получается дендритообразный, что значительно увеличивает поверхность катода по сравнению с цианистыми растворами, а также за счет различной миграции ионов.

Как видно из табл. 2, предельные токи практически совпадают в простых и цианистых растворах. Аналогичные указания о совпадении значений предельного тока в простых и комплексных растворах имеются в работах О. А. Есина [10].

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, относительно механизма выделения металлов из цианистых соединений в литературе нет единого мнения. Представления

о том, что происходит непосредственный разряд ионов металла, нам кажется неверным. Основные аргументы, доказывающие несостоятельность этой точки зрения, нами были изложены в начале этой статьи.

В настоящее время наибольшим признанием пользуется теория Глестона [18] и Глазунова [19]. Эта теория нам также кажется несостоятельной, так как она противоречит ряду фактов. На основании литературных данных Глестон делает заключение о существовании комплексных катионов.

В. А. Кистяковский еще в 1890 г. [23] предсказал существование подобных комплексных катионов, полученных при диссоциации двойных солей. Позднее Гельвиг [24] указывал на существование комплексных катионов типа $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$ и $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$, причем отмечал, что с разбавлением растворов концентрация образовавшихся комплексных катионов резко падает.

В. А. Кистяковский, специально исследуя образование двойных солей из цианистых растворов, пришел к заключению, что соли свинца в определенных условиях опыта образуют комплексные катионы; однако подобных комплексных катионов для серебра не обнаружено.

Таким образом, предположение Глазунова о разряде металла за счет комплексных катионов необоснованно.

Глазунов считает, что выделение металлов на катоде из цианистых растворов есть вторичный процесс. Это заключение он делает на том основании, что осадок, получаемый из цианистых растворов, равномерен и мелкокристалличесок. По мнению Глазунова, это есть следствие вторичного процесса, так как число активных мест на катоде одинаково мало в растворах как простых, так и цианистых солей. Считая, что процесс протекает в две стадии, и непосредственное отложение серебра происходит без электрохимической реакции, он полагал, что при этом возможно выделение металлов также на неметаллической поверхности. В связи с этим он поставил следующий опыт: на металлической поверхности катода укреплялась вплотную тонкая стеклянная нить. Автор утверждает, что после омеднения через стеклянную нить не были видны дефекты основного катода, что служит доказательством наличия слоя меди на стеклянной нити, делающего ее непрозрачной.

Мы проверили опыты Глазунова, однако эксперименты не подтвердились — следов меди на стеклянной нити обнаружено не было. Можно было полагать, что существенное значение имеет расстояние между поверхностью стеклянной нити и медной пластинкой, на которой происходит разложение комплекса $\text{Ag}_2(\text{CN})$ после разряда. С целью уменьшения зазора между металлическим катодом и стеклянной нитью мы прищипывали стеклянную нить к металлической, однако при покрытии на стеклянной нити следов выделяемого металла не обнаружено.

Нам кажется, что необнаружение дефектов на основном катоде после электроосаждения под стеклянной нитью по всей вероятности связано с тем, что, как указывает автор, катод после покрытия не промывался из боязни осыпания осадка, поэтому выпадающие при высыхании соли могли делать нить менее прозрачной. При исследовании под микроскопом нами были обнаружены на стеклянной нити следы соли, делающей нить менее прозрачной. После промывки соль растворялась и стекло снова становилось прозрачным. Глазунов считал, что сцепляемость на стекле и на металле различна и ввиду плохой сцепляемости выделяемого металла со стеклом промывать стекло нельзя. Мы проделали опыт, заменив стеклянную нить металлом с небольшим стеклянным зазором между двумя металлическими проволоками. При этом толщина стекла, соединяющая обе металлические проволоки, значительно меньше, чем расстояние между отдельными кристаллами при осаждении серебра из растворов AgNO_3 . На металлической проволоке за зазором, а также на стеклянном зазоре следов выделяемого осадка не обнаружено. Нам кажется неубедительным

и утверждение Глазунова о том, что число активных центров одинаково в цианистых и простых растворах.

Это утверждение делает непонятным различие в структуре осадков, получаемых из простых и цианистых растворов.

Если, как полагал Глазунов, разряд комплексного катиона происходит только на небольшом числе активных мест электрода, а дальнейшее разложение их с выделением металла на катоде не зависит от наличия активных мест, то скорость разложения комплекса $\text{Ag}_2(\text{CN})$ естественно пропорциональна его концентрации, так как если концентрация указанного комплекса больше у активных мест, то и количество выделившегося осадка должно быть максимально на этих же местах и осадок должен быть неравномерен, что противоречит эксперименту.

Если же предполагать, что разряжающиеся комплексы довольно устойчивы и могут существовать длительное время и диффундировать в раствор, то разложение должно происходить не только в местах активных центров, как утверждает Глазунов, но и на некотором расстоянии от них. Но тогда выделившийся металл должен был бы выпадать и выделяться на остальных частях электролизера, особенно при интенсивном перемешивании электролита, вследствие чего выходы по току не должны бы достигать 100%. Между тем практические данные, в том числе и данные Глестона, говорят, что выделение металлов из цианистых растворов при перемешивании электролита в условиях электролиза при силе тока, ниже предельного, происходит со 100%-ным выходом по току.

Сопоставление поляризационных кривых, а также значения предельного тока для простых и цианистых растворов показывают, что в данном случае величина поляризации и значение предельного тока определяются не концентрацией простых ионов, а исходными концентрациями осаждающего металла. Исходные концентрации в случае цианистых растворов практически будут совпадать с концентрацией $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в растворе простых солей с концентрацией ионов серебра.

На основании изложенных экспериментальных данных, нам кажется правдоподобным, что на катоде происходит разряд комплексного цианистого аниона.

Резкое структурное различие между осадками, полученными из комплексных и простых солей, обусловлено различным состоянием катода, т. е. степенью пассивирования катода.

Пассивирование серебра, как было показано в ряде работ, при электролизе обусловлено наличием органических примесей в электролите, адсорбирующихся на активной поверхности катода. В противоположность процессу осаждения серебра из растворов азотнокислого серебра, при электролизе его из цианистых растворов пассивирование практически не наблюдается. Резко разное поведение серебра в процессе электроосаждения из простых и комплексных солей можно объяснить на основании работ А. Н. Фрумкина и А. Д. Обручевой [26]. Изучая флотируемость серебра, они наблюдали, что частицы серебра, очень хорошо флотирующиеся в присутствии соответствующего органического флотореагента, совершенно переставали подниматься на поверхность жидкости при добавлении в раствор цианистых солей. Авторы объясняли это явление тем, что в присутствии ионов циана происходит вытеснение органических молекул из пограничного слоя серебра.

Согласно этим работам можно предполагать, что резкое отличие в структуре осадка в простых и комплексных солях и процессе электроосаждения серебра объясняется отсутствием пассивирования поверхности растущего кристалла в растворах комплексных солей вследствие их высокой адсорбционной способности, препятствующей адсорбции других чужеродных веществ на растущем кристалле.

Выделение же металла на электроде из раствора комплексных солей, как можно думать, происходит в результате разряда самих адсорбирован-

ных ионов. Подобная схема протекания процесса энергетически выгодна, так как энергия активации разряда резко снижается.

Изложенная точка зрения дает возможность объяснить причину образования мелкокристаллической структуры из цианистых растворов, а также существующую зависимость поляризации и предельного тока от исходной концентрации ионов.

Таким образом, при электроосаждении из растворов комплексных солей у поверхности электрода происходят адсорбция комплексных ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ на поверхности катода и их разряд с выделением металла.

Выводы

1. Изучены кривые поляризации обычным компенсационным и быстрым методами в простых и цианистых электролитах.

2. Показана несостоятельность теории Глесстона — Глазунова о разряде комплексного катиона на катоде и выделении металла вследствие вторичного процесса.

3. Высказано подтверждение мысли о том, что выделение металла происходит в результате разряда комплексного аниона.

4. Высказано предположение, что равномерный осадок, получаемый из цианистых растворов, является следствием адсорбции комплексных цианистых анионов, вытесняющих чужеродные молекулы, пассивирующие поверхность электрода.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
25.IV 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Т. Кудрявцев, В. Н. Петрова, Сборник трудов по коррозии, 1935; Н. Т. Кудрявцев, Труды конференции по коррозии, II, 182, 1943; Т. Кудрявцев, А. А. Никифорова, ЖПХ, 22, 367, 1949.
2. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1943. Н. А. Изгарышев, С. И. Орлова, Труды института прикладной минералогии, 1931; П. С. Титов и Е. Н. Тимохина, ЖПХ, 2, 1938.
3. E. B. Soniger, Rec. Trav. Chim., 44, 549, 1925.
4. M. Leblanc u. K. Schick, Elektroch., 9, 636, 1903; Z. phys. Chem., 46, 213, 1903.
5. Ж. Биллитер, Основы гальваностегии, 1937.
6. A. Brochet u. J. Pitit, Z. Elektroch., 10, 909, 1904.
7. F. Foerster, Z. Elektroch., 13, 561, 1907.
8. О. А. Есин, Е. Алфимова, Журн. физ. хим., 8, 137, 1936.
9. П. С. Титов, Н. Н. Болданова, Юбилейный сборник научных трудов МИЦМЗ, 580, 1940.
10. О. А. Есин, Труды Уральского индустриального ин-та им. С. М. Кирова, 27, 1947.
11. О. А. Есин, Е. Алфимова, ЖОХ, 7, 2030, 1937.
12. М. Фольмер, Журн. физ. хим., 5, 319, 1934.
13. А. И. Левин, ЖПХ, 14, 68, 1941; Журн. физ. хим., 18, 53, 1944.
14. A. Gardam, Electrode Processes, Discussions of the Faraday Soc., 182, 1947.
15. G. Bodlender u. Eberlein, Z. anorg. Chem., 39, 197, 1904.
16. F. Haber, Z. Elektroch., 10, 433, 1904.
17. G. Bodlender, Z. Elektroch., 10, 604, 1904.
18. S. Glesstone, J. chem. Soc., 692, 762, 1929; 1237, 1930.
19. A. Glazunov, O. Starosta u. Y. Vonderasck, Z. phys. Chem., 185, 393, 1939.
20. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 10, 443, 1937; Труды II конференции по коррозии, 1, 1940.
21. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 22, 217, 1948; Н. Т. Кудрявцев, Журн. физ. хим., 23, 549, 1949.
22. G. Donnan u. A. Almand, J. chem. Soc., 29, 845, 1911.
23. В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, 33, 262, 480, 592, 1901; Z. phys. Chem., 6, 97, 1890.
24. K. Hellwig, Z. anorg. Chem., 25, 157, 1900.
25. S. Glesstone, Electrochemistry, 1942.
26. A. T. Vahramian, Acta Physicochimica URSS 19, 148, 1944.