

16547

681.35

Б 61

Ж. БИЛЛИТЕР

ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

1941

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

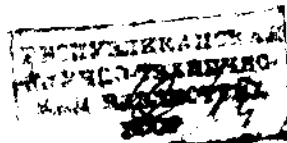
Д Е П

Ж. БИЛЛИТЕР

62135

621.3

Б 61

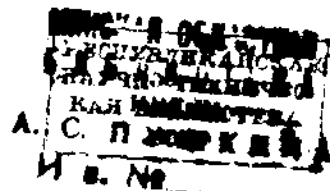
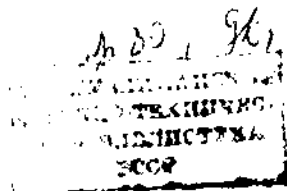


ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Перевод

К. С. ПОНОМАРЕВОЙ и В. И. ТИХОМИРОВА

Второе, дополненное издание
под редакцией
проф.-докт. П. С. ТИГОВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1941 Ленинград

PRINZIPIEN DER GALVANOTECHNIK

VON
JEAN BILLITER

АННОТАЦИЯ

В книге приведены полные и критические обоснования практики получения высококачественных металлических защитных и декоративных покрытий гальваническим путем. Систематизирован и обобщен большой материал по теории гальванических процессов. Освещены вопросы, касающиеся рецептуры электролитов, режима и форсирования процессов осаждения металлов.

Книга рассчитана на ИТР цехов металлопокрытий и студентов вузов.

Редактор А. В. Турковская.

Тираж 6000 экз. Подписано к печати 4/V 1941 г. Л 77187. Печати. лист. 19³/₄.
Авт. лист. 19,5. Тип. зн. в 1 печ. л. 46000. Цена 13 руб. в обложке. Заказ № 94.

4-я типография ОГИЗа РСФСР треста «Полиграфкинг» им. Евгения Соколовой.
Ленинград, пр. Красных Командиров, 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

За большой период существования гальванотехника, как определенная область прикладной электрохимии, накопила громадный эмпирически-рецептурный материал.

Лишь за последние двадцать лет, особенно в связи с мощным развитием авто- и авиастроения, гальваностегические процессы стали осуществляться в мощных цехах с большой производительностью.

В связи с этим вопросы обоснования роли и значения отдельных компонентов гальваностегических ванн, качества покрытий, режима работы, условий повышения рабочей плотности тока, т. е. путей к форсированию процессов покрытий, в настоящее время являются первоочередными и актуальными.

Поэтому приведение в систему наших знаний в области теории гальваностегических процессов весьма важная задача. Тем более что за последние годы эти вопросы весьма углубленно и разносторонне разрабатывались обширной группой исследователей и дали большой и основательный материал.

Приведенный в систему и критически освещенный материал по теории гальванических процессов и предлагается в настоящей книге. По широте, систематичности и обстоятельности изложения она является в настоящее время одной из лучших в области теории гальваностегии.

Бурный рост, который сейчас испытывает эта область прикладной электрохимии, в дальнейшем внесет немало коррективов в предлагаемый материал. Но пока содержание книги в основном стоит вполне на уровне наших современных знаний.

Поэтому лишь в отдельных местах, в соответствии с исследованиями, появившимися после первого издания книги, мы сочли необходимым внести небольшие дополнения. В тексте они заключены в квадратные скобки.

Указанная книга является весьма ценной как для инженеров-практиков, так и для студентов вузов, желающих иметь углубленные знания в области теории гальваностегических процессов. Освоение имеющегося в ней материала поможет улучшить принятые методы работы и поставить, в порядке практического осуществления, более совершенные процессы с более эффективными результатами.

Редактор

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая часть

Глава I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ МЕТАЛЛОВ	7
1. Основные факты	7
2. Уравнение Нернста	8
3. Ряд напряжений	9
4. Электролиз. Катодная пленка	11
5. Степень чистоты осаждающихся металлов. Совместное выделение H_2	17
6. Обратимые и необратимые системы. Перенапряжение водорода	19
Глава II. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ	23
1. Наблюдения, относящиеся к процессу роста кристаллов	24
2. Влияние структуры катодного металла	27
3. Характер металлических осадков	37
4. Влияние концентрации ионов металла, образования комплексных ионов и т. д.	40
5. Первичное или вторичное выделение металла	42
6. Механизм выделения металлов из растворов комплексных щаннстных солей	44
7. Влияние плотности тока на структуру	45
8. Влияние относительного перемещения катода и электролита	48
9. Влияние температуры раствора	52
10. Влияние посторонних электролитов	56
11. Шероховатость электролитических осадков при высоких плотностях тока	57
12. Неровности осадков и причины их возникновения (бугорки, дырочки, образование полос и т. д.). Пористость	61
13. Замедление и ускорение роста кристаллов	65
Влияние комплексообразования	65
Влияние коллоидов	66
Влияние механических воздействий	72
Влияние условий, препятствующих образованию зародышей	73
14. Кроющая способность. Рассеивающая способность. Работа в глубину	76
15. Влияние концентрации водородных ионов и совместного выделения водорода	88
16. Напряжения в металлических осадках	92
17. Влияние аниона	96
18. Классификация форм осадков и общие закономерности	97

Специальная часть

Глава III. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И СЦЕПЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	104
1. Влияние химической природы основного металла	104
2. Влияние теплового расширения и предварительной обработки	106

<i>Глава IV. ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ</i>	113
<i>Глава V. МЕДЬ</i>	125
1. Практика омеднения	134
Омеднение в цианистой ванне	134
Омеднение в кислой ванне	141
Анализ ванны	145
<i>Глава VI. ЦИНК</i>	147
1. Состав кислой цинковой ванны	149
2. Состав щелочной цинковой ванны	156
3. Практика цинкования	162
Цинковые ванны	165
Поведение цинковых анодов	166
<i>Глава VII. КАДМИЙ</i>	169
1. Состав кислых кадмиевых ванн	170
2. Состав щелочных кадмиевых ванн	173
<i>Глава VIII. МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА</i>	177
1. Никель	181
Состав ванн	184
Механизм осаждения никеля	192
Практика электролитического никелирования	201
Аноды	208
Методы работы на крупных установках	210
Анализ ванны	212
2. Кобальт	212
3. Железо	213
<i>Глава IX. ХРОМ</i>	217
1. Состав ванн	229
2. Рассеивающая способность ванны	234
3. Твердость хромовых покрытий	235
4. Практика хромирования	237
Ванны для хромирования и аноды	239
Растворы	240
5. Аналитический контроль ванны	243
<i>Глава X. СЕРЕБРО</i>	246
1. Практика серебрения	252
2. Аналитический контроль и корректирование ванны	256
<i>Глава XI. ЗОЛОТО</i>	258
1. Состав ванн	259
2. Аналитический контроль ванны	263
<i>Глава XII. СВИНЕЦ</i>	265
<i>Глава XIII. ОЛОВО</i>	270

<i>Глава XIV. МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (ПАЛЛАДИЙ, РОДИЙ), ВОЛЬФРАМ, СУРЬМА, МЫШЬЯК И Т. Д.</i>	276
<i>Глава XV. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ (ЛАТУНЬ, БРОНЗА И Т. Д.)</i>	282
<i>Глава XVI. ИСПЫТАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ</i>	290
1. Определение толщины покрытия	290
2. Определение равномерности покрытия	291
3. Испытание осадка на пористость	292
4. Испытание на прочность сцепления	295
5. Твердость осадка и его сопротивляемость истиранию	298
6. Пластичность покрытия	300
7. Оценка коррозионной защиты, даваемой покрытием	301
8. Испытание покрытия на жароустойчивость	303

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ МЕТАЛЛОВ

1. ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ

Все металлы, одни в большей, другие в меньшей степени, переходят в раствор при выборе подходящего растворителя, образуя положительно заряженные ионы, которые могут рассматриваться как химические соединения атома металла с положительным зарядом. Сродство различных металлов к положительному заряду различно и оно при определенных условиях представляет постоянную величину, характеризующую данный металл. Для неблагородных металлов (щелочные, щелочно-земельные металлы, цинк, железо и т. д.), обладающих большой реакционной способностью, сродство значительно больше, чем для благородных (золото, серебро, платина и т. д.).

Растворимая соль переходит в чистую воду легко, но по мере увеличения ее содержания в получающемся растворе — все труднее. Аналогично изменяется и тенденция металла к образованию ионов с увеличением концентрации этих ионов в растворе.

Для того чтобы иметь возможность сравнивать упругости растворения различных металлов, их нужно определить при сравнимых условиях: при одинаковой температуре, в растворах с одинаковым содержанием ионов металла. В качестве стандартной концентрации выбран 1 моль, т. е. концентрация, при которой в 1 л раствора содержится 1 грамм-ион металла.

Напряжение на границе металл — раствор не может быть измерено отдельно, оно измеряется разностью потенциалов двух электродов, соединенных в гальванический элемент. Для определения потенциалов отдельных металлов измеряют разность потенциалов, которая возникает при соединении в гальваническую пару данного металла с электродом-эталоном, имеющим постоянный потенциал. Потенциал, которым обладает водородный электрод (водород под давлением 1 ат) в растворе кислоты 1 N по отношению к ионам водорода, произвольно принят за нуль.

Металлы, менее благородные, чем водород (разлагающие воду), погруженные в раствор, содержащий их ионы в концентрации, равной 1 грамм-иону в литре, и соединенные в пару с водородным электродом, образуют отрицательный полюс, — их потенциалы обо-

значаются с отрицательным знаком; более благородные металлы образуют положительный полюс. Ряд металлов, расположенных по возрастанию их потенциалов, называется электрохимическим рядом напряжений.

Дальнейшие исследования показали, что потенциал металла зависит не только от концентрации ионов металла в растворе, в котором находится металл. Потенциал зависит также от величины электростатических сил, которые действуют на ионы металла, находящиеся в растворе. Эти электростатические силы обусловлены наличием других ионов, находящихся в растворе, а следовательно, определяются концентрацией и валентностью последних.

Таким образом концентрация ионов металла, входящая в уравнение потенциала Нернста, должна быть умножена на поправочный коэффициент f_a , коэффициент активности, величина которого равна единице лишь в бесконечно-разбавленных растворах, в которых интерионные электростатические силы практически отсутствуют. В обычных растворах коэффициент активности будет тем меньше, чем больше межоионные электростатические силы, т. е. чем выше концентрация и больше валентность всех ионов, присутствующих в растворе.

Произведение концентрации ионов металла на коэффициент их активности ($f_a \cdot c_i = a$) носит название активной концентрации, или активности ионов. Таким образом потенциал металлического, например медного, электрода будет изменяться при неизменной концентрации ионов меди в растворе, но при условии изменения концентрации других ионов, например в случае, если в раствор вводится соль другого металла (Na_2SO_4 и др.) или кислоты.

Величина межоионных сил раствора может быть представлена полусуммой произведений концентрации отдельных видов ионов на их валентность. Эта суммарная величина называется ионной силой раствора. Чем она больше, тем меньше будет коэффициент активности отдельных видов ионов раствора.

Из сказанного выше также следует, что нормальным потенциалом металла будет потенциал его в растворе, в котором активность ионов металла равна единице.

2. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Во многих случаях невозможно приготовить раствор соли данного металла, в котором активность ионов равнялась бы единице. Но это и не нужно для определения потенциала, если известна концентрация и активность ионов металла в каком-либо определенном растворе, так как закон, по которому изменяется потенциал с изменением концентрации ионов, известен; этот закон выражается уравнением Нернста

$$e_1 - e_2 = \frac{0,0002T}{n} \lg \frac{C_1 f_n'}{C_2 f_n''},$$

где e — потенциал, выраженный в вольтах; T — абсолютная температура (градусы Цельсия плюс 273); n — валентность иона металла; C_1 и C_2 — концентрации ионов в соответствующих растворах, а f_a' и f_a'' — их коэффициенты активности.

Отсюда изменение потенциала $e_1 - e_2$ при понижении концентрации ионов в десять раз, т. е. при соответствующем разбавлении электролита, при 18° приблизительно равно:

0,058 V	для каждого	одновалентного	металла
0,029 V	•	двухвалентного	•
0,0193 V	•	трехвалентного	•

В области высоких концентраций ионов изменение потенциала, вызванное изменением концентрации, измеряется сотыми долями вольта, так как увеличение концентрации более чем в десять раз практически исключается из-за ограниченной растворимости солей и малой диссоциации их в концентрированных растворах.

Другое дело, когда концентрация ионов уменьшается. Уже путем разведения можно легко понизить концентрацию ионов на много десятков процентов; изменение потенциала исчисляется тогда десятками долями вольта. Еще сильнее, чем путем разведения, можно понизить концентрацию ионов, создавая условия, благоприятствующие образованию комплексных ионов. При образовании комплексных ионов, например путем прибавления щавелевокислого аммония, или при образовании двойных цианистых солей в результате прибавления цианистых щелочей концентрация свободных ионов металла может быть снижена до величин порядка $1 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-30} N$, т. е. лежащих почти за пределами нашего представления. При столь далеко идущем понижении концентрации ионов могут быть получены разности потенциалов, превышающие 1 V.

3. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Если найти потенциалы отдельных металлов путем комбинирования последних с электродом, обладающим постоянным потенциалом, и определения электродвижущих сил (э. д. с.) полученных цепей, то, расположив их в ряд и идя от отрицательных к положительным значениям, мы получим данные табл. 1.

Значения потенциалов, указанные в таблице, должны рассматриваться как приближенные, так как они не отвечают активности ионов, равной единице; для приведения к этой активности они должны быть исправлены с помощью уравнения Нернста. Для некоторых металлов в последней графе даны цифры, полученные этим путем, но и эти цифры нельзя считать точными, так как принцип расчета окончательно не установлен.

Относительное положение металла остается неизменным независимо от того, какая соль этого металла — сульфат, нитрат, хлорид или перманганат — применялась при измерении, лишь бы концентрация ионов металла была одной и той же. Если соединить один из металлов ряда напряжений со стоящим ниже в гальвани-

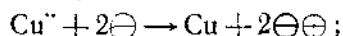
Таблица 1

Металлы		V	Вид иона	Нормальный потенциал ¹ V
Металлы, разлагающие воду (неблагородные)	Mg/1,0 N MgSO ₄	-1,72	Mg ⁺⁺	—
	Mn/1,0 N MnSO ₄	-1,089	Mn ⁺⁺	-1,1
	Zn/1,0 N ZnSO ₄	-0,796	Zn ⁺⁺	-0,76
	Cr	—	Cr ⁺⁺	-0,56
	Cr	—	Cr ⁺⁺⁺	-0,51
	Fe/1,0 N FeSO ₄	-0,46	Fe ⁺⁺	-0,44
	Cd/1,0 N CdSO ₄	-0,426	Cd ⁺⁺	-0,40
	In	—	In ⁺⁺⁺	-0,35
	Tl/0,11 N Tl ₂ SO ₄	-0,396	Tl ⁺	-0,336
	Co/1,0 N CoSO ₄	-0,32	Co ⁺⁺	(-0,26)
	Ni/1,0 N NiSO ₄	-0,26	Ni ⁺⁺	-0,25
	Sn/1,0 N SnSO ₄	-0,190	Sn ⁺⁺	-0,14
	Pb/1,0 N Pb(NO ₃) ₂	-0,148	Pb ⁺⁺	-0,13
	Fe	—	Fe ⁺⁺⁺	-0,04
	H ₂ /2 N H ₂ SO ₄	-0,000	H ⁺	0,000
	Sa	—	Sn ⁺⁺⁺	(+0,05)
	Sb	—	Sb ⁺⁺⁺	+0,2
	Bi/0,65 N Bi ₂ (SiFe ₆) ₃	0,295	Bi ⁺⁺⁺	+0,23
	As	—	As ⁺⁺⁺	(+0,3)
	Cu/1,0 N CuSO ₄	0,307	Cu ⁺⁺	+0,345
	Cu	—	Cu ⁺	+0,522
	2Hg/Hg ⁺⁺	—	Hg ⁺⁺	+0,793
	Ag/0,5 N AgNO ₃	0,755	Ag ⁺	+0,808
	Pd	—	Pd ⁺⁺	(+0,82)
	Hg	—	Hg ⁺	(+0,86)
	Au	—	Au ⁺⁺⁺	+1,38
	Au	—	Au ⁺	(+1,5)

ческую пару, выбрав соответствующие растворы, то стоящий выше образует отрицательный полюс, а напряжение (э. д. с. элемента) будет равно разности значений потенциалов обоих металлов. Если брать ток от гальванического элемента, то более отрицательный металл будет переходить в раствор, а стоящий ниже в ряду напряжений будет, наоборот, выделяться из раствора своей соли на положительном электроде. Типичным примером такого элемента может служить элемент Даниэля: Zn/ZnSO₄/CuSO₄/Cu, э. д. с. которого равна примерно 1 V и в котором цинк переходит в раствор, а медь осаждается на медном электроде. Токообразующий процесс состоит в том, что цинк благодаря большому сродству

¹ Приведенные значения взяты из работ Абегга, Ауэрбаха, Лютера и Друкера, Abh. d. Bunzen-Ges., № 5, 1911, 8, 1915 и 10, 1929, W. Knapp, Halle a. Verlag Chemie. Эти значения в настоящее время считаются наиболее точными; здесь они отчасти дополнены на основании других литературных данных.

к положительному заряду отдает $2\ominus$, образуя Zn^{++} ; освобождающееся при этом отрицательное электричество по металлическому проводнику отводится к медной пластинке и расходуется там на нейтрализацию (разряд) ионов меди, обладающих меньшим сродством к положительным зарядам



получающаяся металлическая медь осаждается на медном электроде.

Уже давно было замечено, что медь осаждается на электроде так, что снятый осадок точно воспроизводит рельеф электрода. Это наблюдение привело Якоби в 1838 г. к изобретению гальванопластики.

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ. КАТОДНАЯ ПЛЕНКА

Процесс, происходящий на медном электроде элемента Даниэля, может быть, конечно, воспроизведен и без цинкового электрода, доставляющего медной пластинке отрицательные заряды, если эти заряды будут подводиться от какого-нибудь внешнего источника тока.

Электролитическое выделение металла начинается тогда, когда к металлическому электроду, погруженному в раствор его соли, прилагается извне потенциал, несколько более отрицательный, чем его собственный.

Тогда согласно закону Фарадея будут выделяться при одинаковом выходе по току эквивалентные количества отдельных элементов. Некоторые относящиеся сюда величины приведены в табл. 2.

Толщина слоя металла, осаждаемого током в 1 А в течение 1 часа на катоде, поверхность которого равна 1 дм², при условии образования плотного осадка, дается в табл. 3.

Относительно механизма разряда катиона и выделения металла мы можем строить только некоторые предположения.

Например можно полагать следующее:

1. $\ominus$ покидают катод, как только потенциал последнего станет отрицательнее равновесного потенциала металла, и разряжают катионы, в результате чего образуются свободные атомы. Но доказательств правильности или необходимости этого предположения не имеется.

2. Катионы, приблизившиеся к катоду в результате электростатического притяжения, осаждаются на тех местах катодной поверхности, где имеются $\ominus$, подвижные настолько, чтобы они могли соединиться с катионами и дать начало кристаллической решетке. Тогда разряд и вхождение в кристаллическую решетку металла совершались бы одновременно, т. е. являлись бы одним и тем же процессом.

Если бы осаждение металла происходило без деформации, то сила, с которой осадок удерживается на поверхности катода, равнялась бы в случае процесса, протекающего по схеме 2, силе

Таблица 2

Элемент	Ат. вес	Уд. вес	Электрохимический эквивалент г/Ач
Sb ⁺⁺⁺	121,77	6,7	0,909
As ⁺⁺⁺	74,96	5,7	0,932
Pb ⁺⁺	207,22	11,4	3,865
Cd ⁺⁺	112,41	8,6	2,097
Cr ⁺⁺⁺	52,01	6,5	0,323
Fe ⁺⁺	55,84	7,8	1,042
Au ⁺⁺⁺	197,20	19,5	2,453
Au ⁺	197,20	19,5	7,357
Co ⁺⁺	58,94	8,5	1,100
Cu ⁺⁺	63,75	8,9	1,186
Cu ⁺	63,75	8,9	2,372
Ni ⁺⁺	58,69	8,8	1,095
Pt ⁺⁺	195,23	21,4	1,821
Rh ⁺⁺	102,91	12,1	1,280
Ag ⁺	107,88	10,5	4,025
Zn ⁺⁺	65,38	7,0	1,2196
Sn ⁺⁺⁺	118,70	7,3	1,107
Sn ⁺⁺	118,70	7,3	2,214

Таблица 3

Металл	Толщина осадка, мм	Выход по току, %	Металл	Толщина осадка, мм	Выход по току, %
Ag	0,039	98	Cd	0,023	95
Cu (из Cu ⁺⁺)	0,013	~ 98	Cr	0,0006	13
Cu (из Cu ⁺)	0,017	65—70	Pb	0,034	~ 99
Ni	0,0123	94	Sn (из Sn ⁺⁺⁺)	0,013	86
Co	0,013	—	Sn (из Sn ⁺⁺)	0,0274	90
Zn	0,0165	95	Rh	0,008	78

сцепления, свойственной данному металлу. При случайной деформации, при наличии включений (примеси, адсорбированные газы и пр.) осадок удерживался бы слабее.

Оба процесса разряда вероятны, но при осаждении металлов последний процесс должен был бы встречаться чаще¹.

¹ По E. Müller (Z. Physik. Chem. CLIX, 68, 1932) для понимания процесса образования и испускания ионов металлом необходимо допустить существование диэлектрика, находящегося между положительными ионами и отрицательно заряженным металлом. Такой же диэлектрик был бы необходим и для процесса разряда ионов по схеме 1.

Вполне правдоподобно, что катодное выделение металла, протекающее по схеме 2, приводит к хорошо образованным кристаллам (Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Sn из растворов их простых солей, а также и Fe, Cu, Ni). Наоборот, процесс разряда ионов, протекающий по схеме 1, мог бы иметь место в случае затрудненного выделения металла, ведущего к образованию осадков, лишенных видимой структуры, например при электролизе комплексных цианистых солей меди, при выделении водорода, кислорода и пр.¹

Перед разрядом, т. е. перед вхождением в кристаллическую решетку, катионы находятся на поверхности раздела катод — раствор. Затем они становятся частью катода, поверхность которого при этом несколько продвигается вперед, в то время как катионы исчезают из слоя жидкости, непосредственно прилегающего к катоду, т. е. из катодной пленки.

Если катион гидратирован, как это обычно бывает, то можно полагать, что отщепление молекул воды происходит при переходе катиона из жидкой в твердую фазу. Одновременно катодная пленка обедняется катионами этого вида, и это обеднение продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие, когда в катодную пленку поступает столько же катионов, сколько за это же время разряжается и осаждается.

Состав и толщина катодной пленки оказывают определенное влияние на характер металлического осадка. Наши недостаточные сведения о многочисленных особенностях электролиза объясняются тем, что мы еще мало знаем состав катодной пленки.

Обеднение катодной пленки, наступающее в начале электролиза, сохраняется, таким образом, и при его продолжении. В результате этого обеднения потенциал катода делается отрицательнее, наступает поляризация, а именно концентрационная поляризация, которая согласно формуле Нерста при уменьшении концентрации в катодной пленке на каждые 10% достигает $1/n \cdot 0,058 \text{ V}$, где n — валентность соответствующего иона.

Таким образом катодный потенциал может служить мерой степени обеднения катодной пленки катионами, — к сожалению, единственной мерой, которой мы располагаем, — но ничего не говорит нам о концентрации и возможном влиянии других ионов или примесей.

¹ Некоторые, например Н. Т'но n (Compt. rend. CXCVII, 1312, 1932), придерживаются того взгляда, что процесс разряда, протекающий по схеме 2, только тогда имеет место, когда выделение металла происходит беспрепятственно, т. е. когда кривая $I-E$ (см. ниже) сразу круто поднимается; во всех же остальных случаях процесс осаждения идет по схеме 1. Но известны и такие задержки в осаждении, например при выделении никеля, которые происходят совсем из другого источника и мешают не возникновению хорошо образованных хотя и маленьких кристаллов, а только их росту, поэтому непрерывно и образуются новые зародыши. Некоторые, например Kohlsc h u t t e r, принимают, что процесс, протекающий по схеме 1, приводит сначала к образованию коллоидного металла, но это еще экспериментально не доказано.

Вследствие этого остающегося постоянным понижения концентрации ионов выделяющегося металла падение потенциала в катодной пленке несколько значительнее, чем в остальном электролите. Ионы, подлежащие разряду, с большей скоростью проходят катодную пленку по сравнению с остальным пространством; это тоже оказывает большое влияние, особенно в присутствии проводящих солей, которые увеличивают эту разницу: их катионы переносят часть тока в ванне, но не в катодной пленке, так как они туда не попадают.

Для строго обратимых электродных процессов (см. стр. 19) толщина катодной пленки может быть вычислена на основании определений потенциала и концентрации.

Бруннер¹ определил ее в 0,02—0,03 мм при средней скорости перемешивания. Вейгерт² нашел величины того же порядка. Было бы очень важно продолжить и расширить эти исследования. Нужно было бы определить падение концентрации и падение потенциала в самой катодной пленке. Величины, найденные Бруннером и Вейгертом, могли бы соответствовать толщине слоя жидкости, прилегающего к катоду и не перемещающегося вместе с остальным электролитом, но не толщине пленки, в которой и происходит падение потенциала. Толщина пленки должна быть величиной совсем иного порядка, лишь в несколько раз превышающей молекулярные размеры.

Зависимость между плотностью тока и электродным потенциалом выражается логарифмической кривой так же, как и зависимость между электродным потенциалом и концентрацией ионов, если исключены иные влияния. Обеднение катодной пленки при постоянных условиях пропорционально плотности тока.

Графическое изображение изменения электродного потенциала с возрастанием плотности тока³, т. е. кривая $I-E$, при построении которой на оси абсцисс откладываются потенциалы электрода, соответствующие плотностям тока, откладываемым по оси ординат, наглядно показывает, идет ли без помех возрастание плотности тока с увеличением катодной поляризации или нет. В первом случае кривая в соответствии со своей логарифмической формой при возрастании катодного (отрицательного) потенциала очень скоро круто поднимается вверх; во втором случае она поднимается медленнее, менее правильно. Если бы не было таких помех, то ход кривых $I-E$ был бы аналогичным для всех металлов. Но, как видно из фиг. 1, не только при переходе от металла к металлу, но и для одного и того же металла наблюдаются различия, если

¹ Z. Physik. Chem. XLVII, 56, 1904.

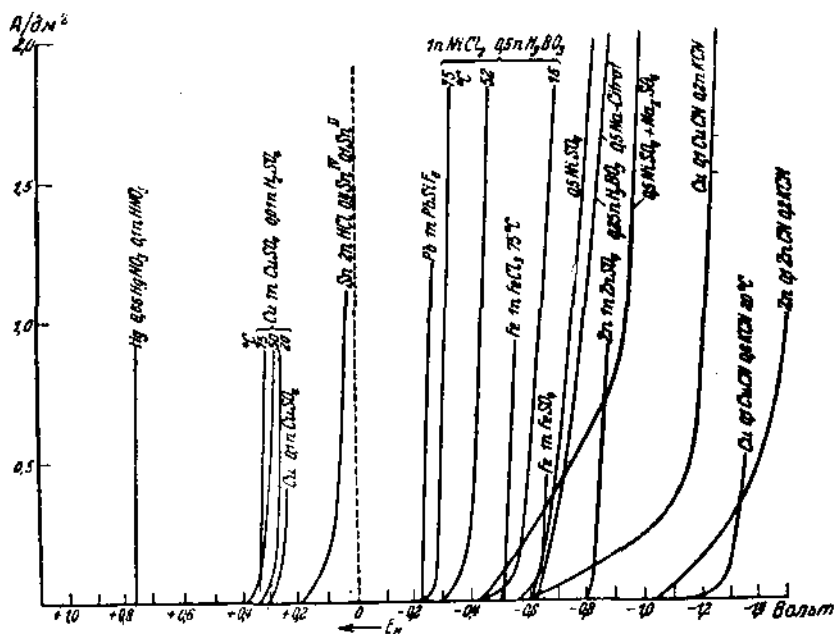
² Z. Physik. Chem. LX, 520, 1907.

³ Чтобы не зависеть от величины электрода, за меру нагрузки выбирают плотность тока, равную $\frac{\text{число ампер}}{\text{поверхность электрода}}$; различают катодную и анодную плотности тока.

изменяется раствор, изменяется температура или раствор разбавляется и т. д.

Построение кривой $I-E$ чрезвычайно полезно в каждом отдельном случае, так как кривая наглядно показывает, какой характер имеет данный процесс электролиза.

Можно ожидать, что все изменения, приводящие к более быстрому обеднению катодной пленки, будут служить причиной более пологого хода кривой $I-E$, т. е. причиной возрастания катодной поляризации. Все, что затрудняет диффузию или замедляет переме-



Фиг. 1

щение ионов путем переноса (например повышение вязкости растворителя, т. е. сопротивления, которое должны преодолеть ионы), а также понижение температуры и многое другое приводит к большему обеднению катодной пленки, а следовательно, и к увеличению поляризации. Переходные сопротивления, возникающие на катоде при электролизе, замедляют подъем кривой $I-E$. Замедление роста кристаллов, имеющее следствием увеличение скорости образования зародышей, как уже упоминалось, могло бы влиять в том же направлении (см. стр. 13, сноска 1).

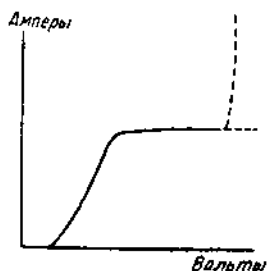
Наоборот, энергичное перемешивание электролита путем быстрого встречного движения электрода и раствора или с помощью мешалки уменьшает толщину катодной пленки, сокращает путь, который должны пройти ионы, и тем самым препятствует обеднению. В том же направлении, но без заметного изменения толщины

пленки, может влиять и повышение температуры, приводящее к увеличению подвижности ионов и коэффициента диффузии. Но степень влияния всех этих факторов тоже является функцией первоначальной концентрации ионов. Это становится понятным, если вспомнить о том, что потенциал электрода и концентрация ионов около электрода находятся в логарифмической зависимости, т. е. что уменьшение концентрации ионов до одной десятой первоначального значения уменьшает потенциал на $1/n \cdot 0,058$ V.

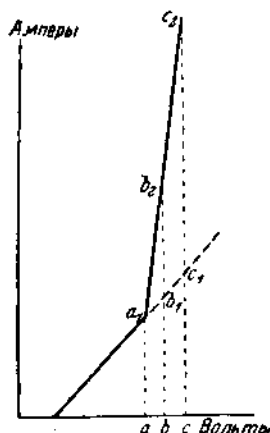
При выделении 0,099 моля концентрация 1 N раствора изменяется меньше чем на 10%, а в случае 0,1 N уменьшается до одной сотой первоначального значения.

Таким образом в разбавленных растворах при одной и той же плотности тока поляризация значительно больше, если только электродный процесс остается одним и тем же.

Последняя оговорка, которую нужно учитывать во всех случаях, приобретает особое значение в области малых концентраций.



Фиг. 2



Фиг. 3

Уже более быстрое изменение катодного потенциала, имеющее следствием значительно большее обеднение, может открыть новый путь для процесса электролиза. Если же обеднение таково, что к электроду доставляется недостаточное количество разряжающихся на нем ионов, то достигается некоторое предельное состояние. Если в электролите нет других ионов, которые могли бы разряжаться при данном катодном потенциале, плотность тока перестает изменяться с возрастанием катодной поляризации — она достигла максимального значения, возможного для данного процесса, в данном растворе и при данной температуре. Примером может служить электролиз раствора азотнокислого серебра. Плотность тока с возрастанием катодного потенциала растет сначала быстро, затем медленнее и, наконец, практически совсем перестает изменяться. Однако тогда, когда вместе с ионами серебра смогут выделяться присутствующие еще катионы H, для чего потенциал катода должен стать отрицательнее на 0,6 V, плотность тока снова начинает быстро возрастать (фиг. 2).

Наоборот, если в растворе имеются ионы, которые могут разряжаться при близких потенциалах, то кривая $I-E$ пойдет так, как показано на фиг. 3; параллельно с нормально идущим процессом разряда более благородного катиона начинается и разряд ближайшего, менее благородного. Если плотность тока еще увеличивается, то количество разряжающегося, менее благородного катиона возрастает в процентном отношении, и этот электродный процесс становится главным, если не единственным. Примером может служить электролиз смеси солей металлов, близких друг к другу, таких, как кобальт и никель или железо и никель, при котором на катоде может получаться смесь металлов, т. е. сплав переменного состава. Аналогично идет электролиз соли неблагородного металла, например никеля или цинка в кислом растворе; в этом случае при низкой плотности тока выделяется более благородный элемент — водород, а при высокой почти количественно менее благородные никель, железо, цинк и т. д. Из фиг. 3 видно, что с возрастанием плотности тока выход неблагородного металла по току возрастает, так как доли тока, приходящегося на каждый из двух ионов, относятся как длины отрезков ординат:

$$\begin{aligned} &\text{до } aV_{aa_1}; \lim 0 \\ &\text{при } bV_{bb_1}; b_1b_2 \\ &\text{„ } cV_{cc_1}; c_1c_2 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

и это отношение изменяется с возрастанием плотности тока в пользу менее благородного иона, который начинает разряжаться только при сильной катодной поляризации (выше aV).

5. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ОСАЖДАЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ. СОВМЕСТНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И,

При соблюдении необходимых предосторожностей (не слишком высокая плотность тока и пр.) мы имеем возможность выделить более благородный металл из раствора, содержащего несколько солей, пользуясь разницей потенциалов металлов¹.

Но абсолютно изолировать металл этим способом, конечно, нельзя — это видно из формулы Нернста; каждый из металлов, имеющих в растворе, должен выделяться вместе с самым благородным в таком количестве, чтобы и для него при данном катодном потенциале могло установиться равновесие между металлом и раствором. И все же упругости растворения многих металлов настолько сильно отличаются друг от друга, что в не слишком неблагоприятных случаях выделение даже невесомых количеств менее благородного металла уже оказывается достаточным для достижения равновесия между металлом и раствором при данном катодном потенциале. И разделение металлов с помощью катодного

¹ Разделение металлов по Eisenberg, Z. Physik. Chem., 1910, 67, см. также Revaу, Z. Elektrochem., IV, 310.

способом во многих случаях (например при рафинировании меди, серебра, золота, свинца, олова) может быть проведено полнее и точнее, чем каким-либо другим.

Но даже при полном отсутствии какого-либо постороннего металла в водном растворе никогда не удастся осадить только один металл без того, чтобы не выделялись одновременно H^+ в количестве, соответствующем равновесному отношению $H_2 : H^+$, если не образуются гидриды или твердые растворы, и в еще большем количестве, если последнее имеет место. Дело в том, что согласно равновесию диссоциации воды

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 18^\circ; 1,17 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ),$$

т. е. во всяком водном растворе всегда имеется некоторое определенное количество H^+ , которому при каждом катодном потенциале соответствует определенное давление водорода на катоде. Последнее будет тем больше, чем отрицательнее потенциал катода и чем выше концентрация H^+ в катодной пленке. Таким образом вместе с благородным металлом из кислых растворов будет выделяться больше водорода, чем из щелочных.

И действительно, во всех электролитически осажденных металлах, менее благородных, чем серебро, аналитически может быть обнаружен водород и иногда даже в больших количествах. Рассмотрим сравнительно неблагоприятный для совместного выделения водорода случай осаждения меди из раствора сернокислой меди, содержащего 1 грамм-эквивалент серной кислоты на 1 л. Если осаждение ведется при катодном потенциале, равном округленно $+0,3 \text{ V}$, то равновесие между H_2 на катоде и H^+ в катодной пленке наступит тогда, когда давление водорода на катоде станет равным $\lg \frac{1}{0,3/0,058} \text{ ат}$, или, округленно, $1 \cdot 10^{-5} \text{ ат}$, т. е. когда с каждым эквивалентом меди будет выделяться $1 \cdot 10^{-5}$ эквивалентов водорода, что соответствует круглым числом $3 \cdot 10^{-7}\%$ от веса меди.

При электролизе совершенно чистого 1 N раствора сернокислой меди, содержащего 1 грамм-эквивалент серной кислоты в 1 л, Биллитер¹ нашел путем сжигания и последующего взвешивания $1 \cdot 10^{-6} \text{ г } H_2$ в 1 г Cu, осажденной при 50° , при плотности тока $1-8 \text{ А/дм}^2$ и очень тщательно высушенной в токе чистого азота.

¹ Ненапечатанные работы W. Fink и Z. Brück. В литературе имеются указания на значительно большие величины; так, Köster дает $0,00026\%$ (Z. Metallkunde XX, 189, 1928); Hassenbruch нашел даже 39 объемн. % вместе с 11% SO_2 и 50% CO (по Smithells, Impurities in Metals, New York, 1931, S. 107). Последние данные указывают на то, что электролиз велся не в чистом растворе, а, вероятно, в содержащем сульфитные щелока, которые, как известно, часто добавляются для получения гладких осадков при рафинировании. А результаты анализов только тогда приобретают решающее значение, когда применяются совершенно чистые растворы. Следы органических коллоидов заметно повышают содержание H_2 в меди, но при этом почти всегда в меди находится и углерод.

Совпадение результатов эксперимента с вычислениями должно быть признано удовлетворительным, если принять во внимание те затруднения, с которыми связано опытное определение, и то, что медь к тому же растворяет водород¹.

Можно было бы думать, что такие включения водорода настолько ничтожны, что их можно не принимать во внимание. Но это безусловно не так. Упомянутые определения водорода в меди были предприняты как раз для выяснения тех особенностей (см. гл. Практика омеднения в Специальной части), причиной которых и является выделение водорода.

Менее благородные металлы содержат больше водорода: электролитический никель по Гессенбруху² 79 объемн. %, по Клаусману, Биллону и Лантони³ до 660 объемн. % (0,70 см³ на 1 г Ni), олово⁴ 5—12 объемн. %; электролитическое железо по Хюксу⁵ содержит около 180 объемн. % и по Клаусману, Биллону и Лантони⁶ 780—6000 объемн. % (1—8 см³ H₂ на 1 г Fe); цинк по Шварцу⁷ 0,055 весовых или 2000 объемн. %. Хром по данным Жирарда с сотрудниками⁸ содержит 300—400 см³ H₂ на 1 г Cr, что соответствует 260 000 объемн. %.

Водород может изменять не только некоторые физические свойства электролитически осажденного металла, но и сообщать металлу некоторые особенности в его химических проявлениях. Он диффундирует, как принято думать, в атомарном состоянии⁹ (для молекул H₂ при обычной температуре железо непроницаемо) через осадок к основному металлу и часто делает последний хрупким. Он вызывает изменение плотности и создает напряжения в осадке, которые приводят к изменению формы и иногда даже к отслаиванию осадка. Путем нагревания, как правило, после электролиза водород в большей своей части может быть удален из металла. Из некоторых металлов он выделяется со временем сам по себе уже при обыкновенной температуре. Не всегда, но все же можно удалить водород из металла так, чтобы в нем не осталось длительных изменений (см. Специальную часть).

6. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ СИСТЕМЫ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Если электролиз является простым обращением процесса, протекающего в соответствующем гальваническом элементе, то он должен начинаться немедленно после того, как будет превзойдена

¹ По Neumann u. Streintz 4,8 своего объема (Wien. Mh. Chem. XII, 642, 1891).

² Z. Metallkunde XXI, 46, 1929.

³ Compt. rend. CXC, 1417, 1930.

⁴ Rev. Metallurgie 1926; Smithells, 1. c., S. 105.

⁵ Modern Electroplating.

⁶ Compt. rend. CXII, 623.

⁷ Z. Electrochem. XXIX, 198, 1923.

⁸ Compt. rend. CXCVI, 1660, 1933.

⁹ Fuller, Faraday Soc. XXXVI, 113, 1919.

э д. с. этого элемента. Тогда напряжение разложения оказывается точно равным э. д. с. данной системы и при продолжающемся электролизе при самых низких плотностях тока приходится прилагать лишь такое избыточное напряжение, которое необходимо для преодоления концентрационной поляризации, возникающей в результате изменения концентрации у электродов. При более высоких плотностях тока, кроме напряжения, равного напряжению разложения, необходимо приложить еще некоторую разность потенциалов для преодоления омического сопротивления слоя электролита, заключенного между электродами. Если вести электролиз раствора простой соли какого-либо металла с анодом из этого же металла, то в случае обратимого процесса напряжение разложения равно нулю, и напряжение, приложенное извне, расходуется на преодоление концентрационной поляризации и омического сопротивления электролита.

Различие в ходе кривых $I - E$ (фиг. 1) указывает на то, что во многих случаях приходится преодолевать еще и другие сопротивления и что тогда процесс уже не будет обратимым. Эти сопротивления при различных плотностях тока различны по величине — обычно они растут с возрастанием плотности тока. Для одного и того же металла ход кривых различен в зависимости от природы электролита, применяемого при электролизе.

Так, медь в слабнокислом растворе сернокислой меди настолько приближается к обратимому электроду, что отклонения при малых плотностях тока почти незаметны. В чистом растворе $K_2Cu(CN)_2$ осаждение меди протекает — правда лишь при очень малых плотностях тока — почти обратимо¹. В сильнокислом растворе сернокислой меди при более высоких плотностях тока отклонения заметнее и весьма значительны даже при средних плотностях тока в растворах комплексной соли $K_3Cu(CN)_4$.

К тем факторам, которые затрудняют катодное выделение, часто присоединяются еще и задержки в растворении анода: для меди, например, при ее переходе в раствор цианидов и в еще большей степени в случае таких металлов, как никель и хром. Причины этого явления будут рассмотрены в специальной части.

Затрудненный разряд ионов на катоде далеко не всегда оказывается нежелательным, — наоборот он часто не только оказывает благоприятное влияние на качество металла, но и делает возможным ведение электролиза, который при иных обстоятельствах вообще не мог бы быть проведен.

Так, прежде всего было бы невозможно получить путем электролиза с хорошими выходами те металлы, которые стоят в ряду напряжений выше водорода, если бы при электролитическом выделении газов — в данном случае водорода — не возникали такие сопротивления, для преодоления которых приходилось прилагать избыточное напряжение, так называемое *перенапряжение*,

¹ Hoenig, Z. Electrochem. XXII, 286, 1916.

настолько значительное, что катодный потенциал, при котором водород выделяется в газообразном виде, становится отрицательнее потенциала выделения неблагородного металла.

Относительно природы тех сопротивлений, которые препятствуют выделению водорода и обуславливают перенапряжение, мы еще не имеем точных данных; эти перенапряжения являются величинами совсем иного порядка по сравнению с перенапряжениями металлов (см. стр. 24); они неизменно растут с повышением плотности тока, падают с повышением температуры и, что важнее всего, зависят не только от природы катодного металла, но в известной степени и от характера его поверхности¹.

[Затруднения при выделении водорода выражаются в том, что потенциал электрода, на котором при некоторой плотности тока он выделяется из раствора, имеет более отрицательное значение, чем равновесный потенциал водорода относительно того же раствора. Разность между этими потенциалами и называется перенапряжением водорода. По исследованиям Тафеля зависимость перенапряжения водорода η от плотности тока может быть выражена уравнением: $\eta = a + b \lg D_k$, где D_k — катодная плотность тока; a — константа, в основном зависящая от природы металла, и b — константа, зависящая от температуры. Фольмер предположил, что в ряде последовательных процессов ($[H \cdot H_2O]^+ \rightarrow H_2O + H^+ + \ominus \rightarrow H \rightarrow H_2 \rightarrow H_{2(газ)}$), в результате которых гидратированный ион водорода переходит в газообразный водород, наиболее медленным является процесс $H^+ + \ominus \rightarrow H$. Если выделение водорода происходит с конечной скоростью, то для совершения этого процесса требуется дополнительная энергия — энергия активации, что и является причиной перенапряжения. Тогда согласно Фольмеру в эмпирическом уравнении Тафеля коэффициент $b = 2,3 \frac{RT}{F}$, что согласуется с опытными данными. Более строго термодинамически это было доказано Фрумкинским. Кроме того, им с сотрудниками было теоретически обосновано и экспериментально обнаружено следующее: 1) при невысоком содержании кислоты в растворе перенапряжение не зависит от концентрации ионов водорода и 2) в случае присутствия в растворе солей (особенно в больших количествах) перенапряжение увеличивается на 0,058 V (при $t^\circ = 18^\circ$) при уменьшении концентрации ионов водорода в 10 раз, т. е. в таком случае зависит от концентрации последних.]

На платинированной, т. е. губчатой, платине перенапряжение при малых плотностях тока настолько мало, что этот металл может использоваться для приготовления обратимого водородного электрода; на других металлах и даже на гладкой платине, особенно

¹ Выделение водорода во всех случаях, когда он при разряде не входит в кристаллическую решетку, может протекать только по схеме 1 (см. стр. 11), в то время как выделяющийся катион металла в большинстве случаев должен был бы разряжаться по схеме 2. Этим могло бы быть объяснено перенапряжение при катодном выделении газов.

при высоких плотностях тока, перенапряжение весьма значительно — оно может доходить до 1,3 V, как видно из табл. 4.

Таблица¹ 4

Электрод	При малых плотностях тока		При 5 А/дм ²		При 10 А/дм ²		
	губчатый	гладкий	комнатная температура	80°	12°	комнатная температура	80°
Pt	0,0000	0,080	—	—	Платни- рованная: 0,07	0,06	0,045
Co	—	—	0,30	—	—	0,42	0,360
Cu	0,1350	0,415	—	—	0,79	—	—
Fe	—	0,175	0,35	0,18	—	0,39	0,220
Cr	—	0,182	—	—	—	—	—
Cd	—	0,48 (0,392)	—	—	1,22	—	—
Sn	—	0,401 (0,24)	—	—	1,15	—	—
Pb	—	0,780	—	—	—	—	—
Zn	—	0,7 (0,48)	1,18	1,11	1,18	1,23	1,110
Hg	—	0,8 (0,57)	—	—	1,30	—	—
Ni	0,1400	0,290	0,47	0,39	0,74	0,51	0,430
Графит	0,3350	—	—	—	—	—	—
Ag	0,0970	0,495	—	—	—	—	—
Au	0,0165	—	—	—	—	0,60	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—
Zn + 0,01% желатин	—	—	—	—	—	1,190	—
Zn + 0,1% желатин	—	—	—	—	—	1,235	—
Zn + 0,1% желатин	—	—	—	—	—	1,280	—

Так как перенапряжение делает возможным осаждение таких неблагородных металлов, как цинк, кадмий и пр., и на шероховатой поверхности, особенно на губчатом металле, оно убывает, то для беспрепятственного получения неблагородных металлов необходимо, чтобы перенапряжение было возможно большим, т. е. нужно избегать осаждения металла в губчатой форме.

¹ Таблица составлена на основании работ: Foerster, *Elektrochemie*, 4-е изд. Thiel u. Hammerschmidt, *Z. anorg. u. allg. Chem.* CXXXII, 15, 1923; Pfeleiderer, *Handbuch Engelhardt*, t. 1, Bd. II; Marschal, *Faraday Soc.* XXI, 297, 1925; Westrip, *J. chem. Soc. Lond.* CXXV, 1, 1112, 1924 и т. д.

ГЛАВА II

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

По существу говоря, мы в настоящее время еще очень далеки от того, чтобы иметь возможность проследить и описать механизм катодного осаждения металла из раствора его соли; то, что нам дают проведенные до сих пор исследования, является всего лишь некоторой точкой опоры. Металл в растворе находится в виде гидратированных ионов, иногда же входит в состав комплексных ионов, которые могут быть и аннионами. Металлы, осажденные на катоде, имеют кристаллический характер, как это тщательно установлено микроскопическим путем и путем исследований с помощью рентгеновских лучей (Шеррер и Дебай).

Прежде чем атом займет свое место в кристаллической решетке, ион должен пройти через ряд промежуточных состояний, сущность которых, так же как и их последовательность, пока еще нам точно неизвестны. Раньше принимали, что ионы сначала разряжаются на катоде, так что из них прежде всего образуются нейтральные атомы. Переход этих атомов в кристаллический металл рассматривался как процесс, аналогичный выделению кристаллов из пересыщенного раствора¹.

Более новые исследования указывают на вероятность того, что катионы, приблизившиеся к катоду под действием разности потенциалов, сначала образуют там похожий на конденсатор двойной слой, до тех пор пока возрастающая с усилением двойного слоя поляризация не достигнет предела, когда скачкообразно происходит выделение твердого металла при одновременном разряде ионов (см. стр. 11)².

Согласно этому, предпочитаемому в настоящее время взгляду, рассмотренному на стр. 11, разряд ионов происходит в момент их вхождения в кристаллическую решетку.

Фольмер и его сотрудники в своих исследованиях открыли ряд моментов, которые говорят в пользу этой точки зрения: при обра-

¹ См. O. Lehmann, Z. Kristallographie, 274, 1889; Hughes Sci. a. Ind. Rec. Lond. 1922; Kohlschütter, Z. Electrochem. S. 274, 1927; Aten u. Boerlage, Rec. Trav. Chem., Pays-Bas XXXIX, 720, 1920.

² См., например, Frölich u. Clark, Z. Electrochem. XXXI, 649, 1925; Erdey-Gruz u. Volmer, Z. Physik. Chem. CLVII, 165, 182, 1931.

зовании кристаллического зародыша¹ возникают препятствия, являющиеся причиной некоторой поляризации. Для ее преодоления нужно приложить избыточное напряжение — перенапряжение металла. Эта поляризация, предшествующая выделению металла, как показал Фольмер, для ртути, выделяющейся в жидком состоянии, в 100—1000 раз меньше, чем для металлов, образующих кристаллиты. Для ртути перенапряжение тоже не равно нулю; здесь выделение наступает тоже только после некоторого пересыщения, о чем свидетельствует напряжение поляризации, но величина этого напряжения иного порядка, чем в случае образования кристаллита². Эта разница была бы непонятна при образовании из ионов в обоих случаях сначала нейтральных атомов, которые только после разряда соединялись бы в кристаллы или образовали жидкую фазу.

Таким образом эта разница подтверждает правильность той точки зрения, согласно которой разряд и образование кристаллита происходят одновременно. Осаждение металла на катоде, поверхность которого свободна от уже образованных кристаллов того же вида, рассматривается как процесс кристаллизации³, который, как и всякий другой, складывается из образования зародышей и роста кристаллов, причем при образовании зародышей преодолеваются большие, а при росте кристаллов меньшие сопротивления⁴.

Что касается механизма образования зародышей, то проведенные до настоящего времени исследования не дают нам никаких объяснений по этому вопросу — предметом исследований пока был рост кристаллов.

1. НАБЛЮДЕНИЯ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРОЦЕССУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Наблюдая рост кристаллов под микроскопом и путем микрокинематографирования, Фольмер и Эрдей-Груц⁵ установили, что отложение металла на кристалле происходит не равномерно и не непрерывно, а скачками. Образование слоя начинается на углах и ребрах, но никогда не на середине грани. Это хорошо объясняется большей плотностью заряда на ребрах и особенно на углах и соответственно большим электростатическим притяжением в этих местах. Но как только на углах и ребрах отложился новый слой ви-

¹ Этот термин, который обычно применяется, также не поддается в настоящее время точному определению, как и соответствующий ему термин кристаллический центр. Вопрос, насколько большим считать кристаллический зародыш или кристаллит, пока еще остается открытым.

² По Schegget (Göttinger. Nachr. S. 99, 1918) перенапряжение металлов растет от металла к металлу в следующем порядке: Hg, Au, Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, в то время как перенапряжение H₂ падает в том же порядке. Frölich и Clark тоже указывают, что перенапряжение металла является наибольшим при малом перенапряжении H₂.

³ Впервые эта точка зрения была предложена Smee еще в 1842 г.

⁴ Основоположником этого представления является Smee (1842). Развитие же его мы обязаны главным образом Тамману, затем Банкрофту, Хантингтону, Хогбуму, Блюму и Роудону, Грэму и т. д.

⁵ L. c., S. 176 ff. Volmer, Z. Physik. Chem. CII, 261, 1922.

димой в микроскоп толщины, дальнейшее отложение на этих местах как будто прекращается, и начинается нарастание металла на гранях кристалла; вероятно, местное обеднение ионами затрудняет дальнейшее осаждение металла на углах и ребрах и облегчает его на гранях, соприкасающихся с необедненным раствором.

С возрастанием перенапряжения эта кажущаяся периодичность повторяется чаще, поверхность делается все более шероховатой, число активных пунктов возрастает, а это приводит к поддающемуся наблюдению как бы автокаталитическому возрастанию силы тока в активных пунктах, в то время как интенсивность тока остается пропорциональной перенапряжению.

Некоторое представление о механизме образования металлических осадков можно получить путем счета и измерения кристаллов, осаждаемых очень малыми количествами электричества.

Такие подсчеты впервые были проведены Розой Виналь и Мак Даниэлем (1912), затем Атеном и Борлейджем¹ (1920) и использованы для вывода уравнений, которые еще недостаточно проверены, чтобы их здесь приводить.

К. Арндт также провел ряд аналогичных опытов, например он осаждал медь очень малыми количествами электричества на посеребренных катодах размером 4×4 см в течение нескольких минут при плотностях тока 0,05—0,5 А/дм² и параллельных анодах и подсчитывал число кристаллов, приходящихся на единицу поверхности (30×30 μ) при 500-кратном увеличении².

Число кристаллов, осаждаемых одним и тем же количеством электричества 10 мА $\times$ мин., заметно возрастает с увеличением плотности тока, как это видно из результатов опытов, приведенных в табл. 5, при следующем составе электролита: 125 г CuSO₄ · 5H₂O; 50 г H₂SO₄; 50 г спирта.

Таблица 5

Плотность тока А/дм ²	Продолжительность электролиза мин.	Число кристаллов 30 $\times$ 30 μ
0,05	10	17
0,10	5	25
0,50	1	140

Таблица 6

Количество электричества мА $\times$ мин.	Плотность тока А/дм ²	Продолжительность электролиза мин.	Число кристаллов 30 $\times$ 30 μ
20	0,05	5	8
После вторых 5 мин.			
20	0,05	5	7

При меньших плотностях тока размеры кристаллов достигают 1,5 μ , при более высоких 0,5 μ .

Если провести электролиз в два приема с перерывом, то после первых 5 мин. получатся результаты, приведенные в табл. 6.

¹ Aten a. Boerlage, Rec. Trav. chem., Pays-Bas., XXXIX, 720, 1920.

² Techn. Elektrochemie, Stuttgart, S. 370, 1929.

Это может происходить потому, что во время прекращения тока меньшие кристаллы растворяются и металл осаждается на больших. Так же как маленькие капли обладают несколько большей упругостью пара, меньшие кристаллы или пылевидные частицы обладают большей растворимостью и большей упругостью раствора.

Кристаллы представляют образования, в которых атомы прочно удерживаются электростатическими силами. Для того чтобы удалить атом с поверхности кристалла, необходимо затратить больше энергии, чем для перемещения свободного атома. Для больших кристаллов эта разница должна быть больше, чем для малых. Наоборот, отложение атомов на поверхности больших кристаллов протекает под влиянием большего притяжения, чем на малых.

Поэтому в случае больших кристаллов только часть упругости растворения используется по назначению, другая часть потребляется на преодоление направленных к центру сил притяжения. Между двумя электродами из одного и того же металла, поверхность одного из которых грубокристаллична, а другого образована мельчайшими кристаллами, можно обнаружить разность потенциалов, доходящую до 0,03 V. При этом мелкоизмельченный металл образует отрицательный полюс, и мелкие кристаллы, менее благоприятные, переходят в раствор, в то время как большие вырастают за счет первых.

Этот процесс становится тем отчетливее, чем больше для него отводится времени; при очень быстром осаждении, т. е. при высоких плотностях тока, он отступает на задний план; более высокая температура, наоборот, благоприятствует ему, так как при этом увеличивается подвижность ионов; в случае меди, тоже при более высокой температуре, может сказаться также и положительное влияние образования ионов закисной меди (см. стр. 125).

Действительно, Аридту удалось наблюдать при счете кристаллов быстрое уменьшение их количества под влиянием повышения температуры, что и видно из табл. 7.

Таблица 7

Температура °C	Количество электричества mA × мин.	Плотность тока A/дм ²	Продолжительность электролиза мин.	Число кристаллов 30 × 30 μ
0	40	0,1	5	83
35	40	0,1	5	5
35	40	0,1	5	75 ¹

¹ Раствор разбавлен в десять раз.

Данные его опытов показывают, что при одинаковой температуре и плотности тока число кристаллов увеличивалось в результате разведения электролита до 1/10.

Опытным путем установленное правило, согласно которому повышение плотности тока, охлаждение и разбавление благоприятствуют образованию мелкокристаллических осадков, в то время как повышенная температура и более низкая плотность тока приводят к образованию грубозернистых отложений, становится совершенно очевидным в результате опытов по счёту кристаллов.

Ардт пользовался посеребренным катодом и серебряные производил из цианистой ванны. Такие серебряные покрытия настолько мелкозернисты, что их структура не видна на шлифе под микроскопом, поэтому строение катода не должно было влиять на структуру осадка; кристаллы осаждаемого металла распределялись по поверхности совершенно беспорядочно.

2. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАТОДНОГО МЕТАЛЛА

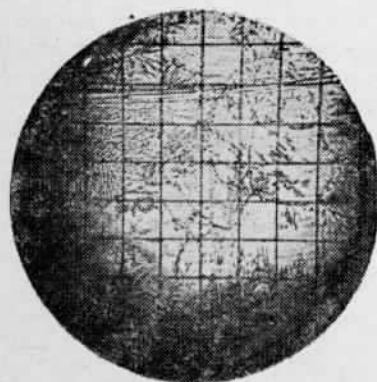
Как установил Биллитер¹, картина получается несколько иная, если металл катода обладает видимой структурой. Если из раствора, которым пользовался Ардт (раствор Оттеля), осаждать медь на чистой полированной платиновой пластинке и спустя короткий промежуток времени посмотреть осадок, то окажется, что кристаллы располагаются не беспорядочно по всей поверхности, а возникают сначала в тех местах, где соприкасаются друг с другом кристаллы платины (фиг. 4). Число этих кристаллов, образовавшихся в первые 15—20 сек. (при плотности тока $0,0735 \text{ А/дм}^2$), возрастает приблизительно (но ни в коем случае не строго) пропорционально времени. Начиная с этого момента до 1 мин. (фиг. 5), число их продолжает возрастать, но медленнее; зародыши остаются маленькими, но начинают уже образовываться и на отдельных гранях кристаллов. При продолжении электролиза (до 5 мин.) (фиг. 6) число кристаллов больше почти не увеличивается; кристаллы становятся больше и, наконец, наряду с этими непрерывно растущими первичными кристаллами (фиг. 7) возникают новые маленькие (фиг. 8) на менее благоприятных для осаждения местах катода, а именно на удаленных от ребер кристаллов частях поверхности, и покрывают постепенно весь катод (фиг. 9).

Число кристаллов, отлагающихся на единице поверхности (квадрат со стороной в $0,00135 \text{ мм}$), представлено в табл. 8.

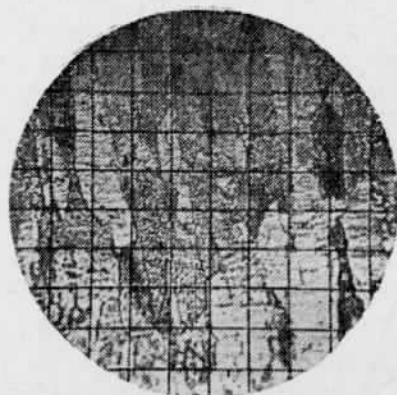
Таблица 8

Количество электриче- ства $\text{мА} \times \text{мин.}$	Продолжи- тельность электролиза сек.	Число кристал- лов (среднее)
0,383	5	10,9
0,767	10	18,0
1,15	15	24,0
46	10×60	26,3
94,5	25×60	11,0

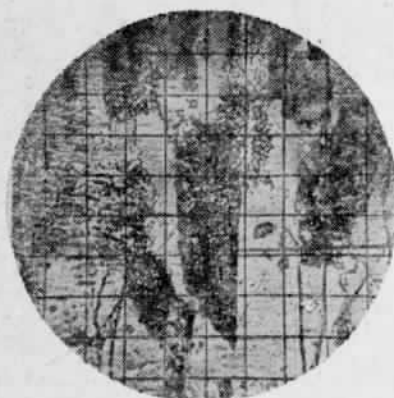
¹ Неопубликованные исследования, опыты В. Финк.



Фиг. 4. $\times 750$, температура 18° ,
время $10''$



Фиг. 5. $\times 750$, температура 18° ,
время $1'$



Фиг. 6. $\times 750$, температура 18° ,
время $5'$



Фиг. 7. $\times 750$, температура 18° ,
время $20'$

По мере течения электролиза благодаря срастанию маленьких групп кристаллов число их уменьшается, как это видно из предыдущей таблицы и фиг. 7. Но тогда каждый кристалл уже представляет конгломерат кристаллитов (фиг. 8). Покрытие поверхности катода происходит постепенно: группы кристаллов растут, распространяются во все стороны до тех пор, пока не соприкоснутся друг с другом и не закроют оставшиеся свободными части катода (фиг. 9).

При повышении плотности тока все наблюдаемые явления изменяются лишь количественно: кристаллиты получаются меньше и многочисленнее, но возникают они также преимущественно в местах соприкосновения кристаллов катода и там, где на катоде имеются



Фиг. 8. $\times 750$, температура 18° , время 25'



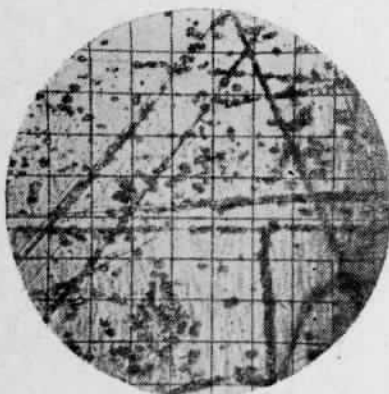
Фиг. 9. $\times 750$, температура 18° , время 40'

царапины (фиг. 7). При возрастающих плотностях тока наблюдается повышенная тенденция к образованию зародышей на гранях кристаллов, так что покрытие катода металлом идет несколько равномернее.

В то время как при очень низких плотностях тока ($0,0735 \text{ А/дм}^2$) ряды и группы кристаллов ясно различимы в микроскоп и могут быть сосчитаны еще раньше, чем наличие осадка станет видно простым глазом, при высоких плотностях тока кристаллиты остаются настолько малыми, что их трудно или совсем нельзя различить в микроскоп (при увеличении в 1470 раз) даже тогда, когда медь на поверхности катода уже обнаруживается макроскопически. При плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$ маленькие зародыши меди еще видны довольно ясно, когда почти вся поверхность катода уже покрыта медью; при $1,75 \text{ А/дм}^2$ поверхность оказывается покрытой кристаллами, которые, за исключением немногих, уже неразличимы в микроскоп.

Приведенные значения плотности тока получены путем деления силы тока (в амперах) на величину поверхности катода. Эффектив-

ная плотность тока на самом деле иная, потому что при низких плотностях тока только часть поверхности покрывается металлом; величина эффективной плотности тока (даже после непродолжительного электролиза, когда уже отложившиеся кристаллы становятся катодом), не может быть определена, но она при увеличении силы тока должна расти медленнее, чем средняя. Прерывание тока имеет следствием менее равномерное распределение кристаллов по поверхности катода, особенно если перерывы продолжительны; кристаллы делаются крупнее (фиг. 10), рост их ускоряется, а образование новых кристаллитов затрудняется. В том же направлении, но еще сильнее, влияет анодная поляризация, которая возникает между двумя последовательными периодами электролиза:



Фиг. 10. $\times 750$, температура 18° , время $7,5' + 7,5'$, перерыв $15'$

она является причиной растворения мельчайших кристаллитов и роста больших кристаллов при возобновлении осаждения металла. Наоборот, движение электролита приводит к более равномерному распределению кристаллов по поверхности и уменьшению размеров кристаллитов. Повышение температуры имеет своим следствием укрупнение зерен, но все же влияние плотности тока сильнее.

Совсем иная картина получается при осаждении меди на платине, железе или стали из цианистых растворов. Значительно меньшие зародыши если вообще они еще различимы в микроскоп при 1600-кратном увеличении, довольно равномерно рас-

пределяются по поверхности; границы кристаллов катода уже не являются теми преимущественными пунктами, с которых начинается осаждение металла, лишь более глубокие царапины или трещины несколько превалируют как пункты осаждения в первые моменты электролиза. Уже малые количества меди полностью покрывают всю поверхность катода.

При осаждении меди на никеле направляющие силы совсем не наблюдались. Кристаллы меди были почти всегда слишком малы, чтобы их можно было различить в микроскоп даже при сильнейшем увеличении. При катодном выделении металлов группы железа из растворов их сульфатов на меди также не удавалось различать отдельных кристаллитов¹.

¹ Продолжение и завершение таких опытов могло бы послужить к разъяснению многих вопросов, относящихся к механизму образования металлических осадков. Было бы интересно распространить эти опыты на выделение серебра из AgNO_3 и свинца из PbNO_3 и PbClO_4 на предварительно протравленной меди.

Уже довольно давно известно на основании опытных данных, что кристаллическая структура металлического осадка зависит от структуры катода, на котором происходит осаждение.

При рафинировке меди маточные листы готовятся путем осаждения на медной пластине тонкого слоя меди, который затем снимается с катода. Для того чтобы облегчить снятие осадка, катоды графитируются или покрываются слоем жира. И все же, особенно при употреблении новых, чистых катодов, маточные листы часто лишь с большим трудом отделяются от катода — это удается легче, когда катод долго был в употреблении и его поверхностная кристаллическая структура стала менее ясно выраженной.

Что структура катодного металла воспроизводится в электролитическом осадке из того же металла, было впервые показано Хон-



Фиг. 11. $\times 100$



Фиг. 12. $\times 500$

тингтоном¹. Но его наблюдение было забыто и стало снова известным только после того, как было повторено и подробно описано Блюмом и Роудоном, а также Грэмом².

Это продолжение роста кристаллов основного металла в электролитическом осадке тем яснее выражено, чем более обнажена кристаллическая структура основного металла; лучше всего, когда основной металл был предварительно слабо протравлен. Неповрежденные кристаллы лучше сопротивляются слабому травлению, чем разрушенные или плохо образованные.

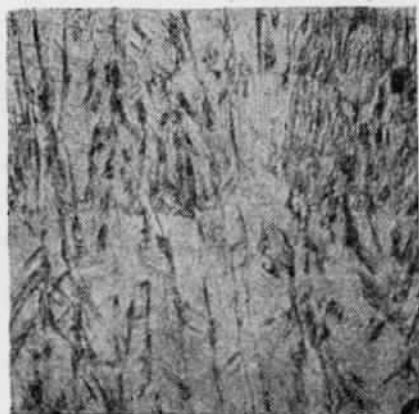
Металлы, подлежащие гальваническому покрытию, прежде чем погружаются в ванну в качестве катодов, тщательно очищаются и в большинстве случаев подвергаются травлению, которое благоприятствует продолжению роста кристаллов, лежащих на поверхности.

Блюм и Роудон для полной ясности иллюстрировали это явление. На фиг. 11 показано, как электролитическая медь продолжает

¹ Trans. Faraday Soc., 1, 324, 1915.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIV, 305, 1923; Graham, *ibid.* XLIX, 427, 1923.

структуру грубозернистой литой меди, служившей катодом в покоящейся ванне при низкой плотности тока ($0,8 \text{ А/дм}^2$). На фиг. 12 и 13 изображено то же явление, но наблюдаемое при условиях, соответствующих практически применяемым. В этом случае были взяты катоды из литой и прокатанной меди, подвергавшиеся нормальной предварительной очистке; медь осаждалась на них при плотности тока в 8 А/дм^2 и быстрой циркуляции. Здесь также можно заметить продолжение роста кристаллов основного металла, но, несмотря на большее увеличение, кристаллы кажутся меньше. На фиг. 14 дана та же картина для никеля, который Хозерсол осаждал на полированном никеле¹. Это явление имеет практическое значение, так как позволяет рассчитывать на прочное срастание гальванического осадка с основным металлом и целиком подтверждает предположение, что рост имеющихся кристал-

Фиг. 13. $\times 500$ Фиг. 14. $\times 300$

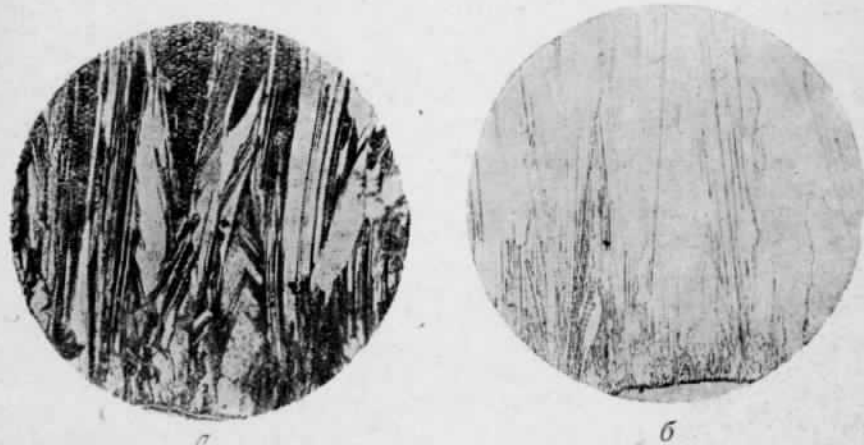
лов протекает легче, чем образование новых кристаллических зародышей. Оно является другим вариантом аналогичного наблюдения, проводимого путем счета кристаллов и показывающего, что уже имеющиеся кристаллы образуют пункты, на которых преимущественно идет дальнейшее осаждение металла, безразлично, образовались ли эти кристаллы во время электролиза или имелись раньше на поверхности катодного металла. При счете кристаллов легко различается распределение их по поверхности катода и рост перпендикулярно катоду.

Но если иметь дело с различными металлами, например осаждать медь на никелевом катоде, то медь растет из беспорядочно расположенных, сначала мельчайших, почти не различимых в микроскоп кристаллитов, которые постепенно превращаются в волокнообразные, в массе параллельно расположенные кристаллы (фиг. 11, 15 а и 15 б). На поверхности катодного металла, не обла-

¹ Hothersall, Trans. Amer. Electrochem. Soc., LXIV, 69, 1933.

дающего подходящей для меди структурой, отсутствуют ядра кристаллов, которые притягивали бы вновь осаждающуюся медь. Аналогичную картину можно наблюдать и при осаждении меди из кислого раствора CuSO_4 на катоде, полученном тоже электролитическим путем, но из цианистого раствора; на этой поверхности из этого же металла также отсутствует структура, которая могла бы дать направление отложению новых порций металла.

Наоборот, грубокристаллическая структура катода из литой меди никогда не продолжается в осадке, если медь осаждается на этом катоде из раствора двойного цианида. То же самое можно наблюдать и в случае других металлов, если осаждают их из высо-



Фиг. 15. Медь на слое никеля¹. $\times 150$

кокомплексных растворов их двойных цианидов, оксалатов и пр. Вероятное объяснение заключается в том, что здесь катодная пленка практически не содержит свободных ионов металла (см. стр. 42 и 46), которые могли бы получить определенное направление — в этом случае ион металла образуется из комплексного аниона только в момент его разряда.

В то время как металлические осадки, получаемые из растворов, содержащих достаточное количество ионов металла в катодной пленке, приобретают на грубокристаллическом катоде из того же или родственного металла грубую структуру, иногда удается, как показал Кольшюттер², получить мелкозернистый осадок из растворов, из которых обычно получают грубые осадки, если предварительно покрыть катод мелкокристаллическим слоем этого металла.

Так, серебро отлагается из аммиачного раствора AgNO_3 в грубой форме. Но из этого же раствора получается мелкокристалличе-

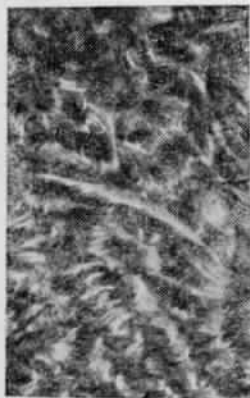
¹ Данные Copperweld Steel Co.

² Z. Electrochem. XIX, 181, 1913.

ский осадок, если осаждение вести на катоде, посеребренном в растворе двойного цианида.

С родственными явлениями мы встречаемся и тогда, когда катод перед употреблением погружается¹ в коллоидный раствор, раствор сахара, глицерин и т. д., в то время как путем погружения катода в концентрированный раствор соли металла, наоборот, может быть создана более высокая концентрация ионов металла в катодной пленке в первой стадии электролиза². Сходные явления описаны Ферстером³, их прекрасно можно наблюдать простым глазом.

Если, например, осаждают олово на гладкой зеркальной белой жести из такого раствора, из которого оно на постороннем или лишенном структуры металле образует гладкий плоский, плотный, по виду лишенный структуры покров, то здесь оно получается похожим на ледяные узоры, которые появляются и на самой белой жести при травлении кислотой. Таким образом невидимая до травления простым глазом кристаллическая структура белой жести действует направляюще на осаждающийся металл, в результате чего получается очень красивый осадок с явно выраженной структурой, как это видно из фиг. 16⁴. На этой фигуре изображен осадок олова в 0,08 мм толщиной, полученный из раствора сернокислого олова, содержащего крезолсульфовую кислоту, при плотности тока в 0,5 А/дм². Взаимная ориентировка кристаллов полностью сохраняется, если продолжать электролиз и вести осаждение при той же плотности тока до тех пор, пока толщина осадка не достигнет 0,56 мм. При дальнейшем же увеличении толщины слоя эта ориентировка постепенно становится менее ясной. Если же предварительно подвергнуть белую жечь шлифованию или взять в качестве катода станиоль, т. е. вальцованное олово, то олово осаждается как на постороннем металле, например железе, графите и пр., образуя мелкокристаллический, плотный, прочно держащийся осадок, лишенный описанной выше структуры, сходной с ледяными узорами.



Фиг. 16

На кадмиевых катодах с грубокристаллической поверхностью, которые можно получить путем медленного охлаждения металла в графитовых формах, кадмий, осажденный из раствора CdSO_4 , также сохраняет первоначальную структуру (Ферстер) (фиг. 17).

¹ Vuilleumier, Trans. Amer. Electrochem. Soc. I, 229, 1926.

² Thomas a. Blum, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 69, 1925.

³ Foerster (по опытам Fischer), Z. Electrochem. XXXII, 525, 1926.

⁴ По Ферстеру и Фишеру.

Сходную картину наблюдал Ферстер и для цинка с кадмием. Но удивительнее всего то¹, что металлы, способные воспроизводить структуру катода из того же металла, могут расти и на больших гранях кристаллов посторонних металлов, продолжая их структуру. Так, Ферстеру удавалось наращивать кадмий на олово или олово на свинец даже в толстых слоях, и структура основного металла сохранялась, хотя эти металлы сами по себе кристаллизуются в различных системах; электролитически осажденное олово кристаллизуется в триклинической системе, кадмий в гексагональной и свинец в правильной.

Никель, электролитически осажденный на медной жести с крупнокристаллической структурой, воспроизводит эту структуру.

Вуд², пользуясь рентгеновскими лучами, установил, что никель, осажденный при определенных условиях на меди, воспроизводит



Фиг. 17. (По Ферстеру и Клемму)



Фиг. 18. $\times 200$

ее структуру, между тем как Фрелих и Кларк наблюдали, что никель, осаждающийся на алюминии, приобретает мелкокристаллическую структуру иную, чем на платине и никеле.

Тем не менее, наблюдая шлиф под микроскопом, почти во всех без исключения случаях удается различить линию, являющуюся границей между металлом катода и электролитическим осадком. Даже тогда, когда ясно видно, что кристаллы осадка являются продолжением кристаллов основного металла, такая пограничная линия, хотя бы частично, но все же может быть найдена; она даже иногда проходит через эти сложные кристаллы.

Если прервать электролиз и, прежде чем снова погрузить металл в ванну, привести его в соприкосновение с воздухом, между двумя слоями металла, осажденного до и после перерыва, образуется более или менее видный пограничный слой, совершенно не мешающий дальнейшему росту кристаллов. Фиг. 18 иллю-

¹ Foerster u. Klemm, Z. Electrochem. XXXV, 409 ff. и главным образом 421 ff., 1929.

² Wood, Proc. Physik. Soc., XLIII, 138, 1931.

стрирует это на особенно наглядном примере. Здесь показан шлиф медного осадка, отлагавшегося периодически. Между каждыми двумя периодами электролиза медь на некоторое время приводилась в соприкосновение с воздухом. При этом образовывался, как установлено при ближайшем рассмотрении, тонкий слой окиси. Несмотря на столь ясно заметные пограничные линии, внутренняя связь между отдельными слоями металла не оставляет желать ничего лучшего; тех мостиков, которые через окисный слой соединяют слои металла, вполне достаточно, чтобы осуществилась эта прочная связь. При испытании прочности на разрыв последний, как правило, происходит не по пограничным линиям, а в тех местах, где расположены сплошные кристаллы. Только при последующем нагревании ослабевает внутренняя связь по этим линиям.

Эти пограничные линии выступают тем яснее, чем выше плотность тока при электролизе. Чем быстрее отлагается металл, тем все больше затрудняется воспроизведение данной структуры. Допуская сильные колебания в плотности тока, можно наблюдать появление пограничных линий в местах наибольших колебаний при непрерывном электролизе.

Даже тогда, когда применяются протравленные катоды с такой ясной структурой, что она продолжается в осажденном металле, все же в начале электролиза слои новых кристаллитов смещаются и лишь от точно соблюдаемых в дальнейшем рабочих условий зависит, определится ли направление кристаллизации катодным металлом или возьмут верх вновь образованные кристаллиты.

Прочность сцепления осажденного металла с катодом при этом вообще не уменьшается. Это имеет место только в особых случаях. В качестве примера можно взять никель, который не дает прочного сцепления после перерыва тока с электролитическим осадком, полученным до перерыва, но и на никелевом катоде осадок никеля плохо держится, если поверхность катода не обновлена непосредственно перед электролизом путем шлифования, полирования или сильного травления.

Мелкокристаллический слой металла, неизменно образующийся в самом начале электролиза, сообщает интересную особенность электролитическим осадкам.

Первичный осадок благодаря тончайшей структуре обладает наибольшей твердостью и способностью заполнять мельчайшие детали формы катодной поверхности и точно их воспроизводить — свойства, особенно ценные для гальванопластики.

Там, где имеются подходящие условия для роста отдельных кристаллов (например в кислом растворе сернокислой меди), последние образуются постепенно только в последующих стадиях электролиза. Если условия опыта не изменяются, образуются тем большие кристаллы, чем дальше осадок простирается в электролит, пока какая-либо особая причина не помешает росту кристаллов.

Если прервать электролиз и возобновить его через некоторое время, опять сначала возникают мельчайшие кристаллы, из которых постепенно образуются большие¹.

3. ХАРАКТЕР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Подсчет числа кристаллов, микрокинематографические наблюдения Фольмера, изучение шлифов, макроскопическое изучение влияния основного металла, проведенное Ферстером, — все это было описано в первую очередь потому, что эти исследования дают наиболее наглядное представление о том, как возникают кристаллические металлические осадки, как они растут и как иногда изменяются во время роста. Но они не передают всего многообразия форм осадков различных металлов и даже одного и того же металла при изменяющихся условиях опыта.

Так, медь в зависимости от условий опыта может быть получена в виде плотного, как бы бесструктурного осадка, в мелко- или грубозернистой форме, с гладкой или шероховатой поверхностью, с трещинами, наростами, в виде тонкой пыли, которая легко стирается с катода, и, наконец, в виде губки.

Серебро часто образует дендриты, но также и мелкокристаллические, рыхлые или более плотные, светлые или темные осадки, или же осадки с бархатистой светлой и даже блестящей поверхностью, настолько мелкозернистые, что их структура не видна при самом сильном увеличении. Золото из некоторых растворов выделяется в совсем неприглядном виде, выделенное же из других растворов золото получает ему одному присущую окраску.

Олово способно образовать удивительно нежные, прямо или дугообразно разрастающиеся перистые иглы (фиг. 19 и 20) или мечевидные выросты (фиг. 21), направленные к аноду (фиг. 22), или губку (фиг. 23а, б)² и, наконец, может быть получено в плотной мелкозернистой форме. Свинец ведет себя подобно олову, хотя его осадки в большинстве случаев несколько грубее.

Цинк имеет склонность давать шишки или губку, представляющую скопление мелких игольчатых кристаллов; кадмий в этом отношении похож на него, с той только разницей, что он проявляет большую склонность к образованию игольчатых кристаллов.

¹ Таким образом, ведя электролиз периодически, можно регулировать величину кристаллов осадка. Благодаря растворению мелких кристаллов и росту больших за счет меньших во время перерыва соотношения часто становятся менее ясными.

Если же налицо имеются только мельчайшие кристаллиты (как при электролизе двойных цианидов), то во время перерыва могут раствориться выступающие части осадка, и периодическое ведение электролиза будет иметь следствием получение более плоского осадка.

Разновидностями такого способа работы является электролиз с пульсирующим током, когда поляризация снижается не до нуля, а лишь до потенциала разряда ионов металла, затем наложение переменного тока на постоянный, приводящее к периодическому обращению тока и пр.

² Фиг. 19—23 по Ферстеру и Деккерту (l. c.).

Другие металлы, такие, как железо, кобальт, никель, всегда дают гладкие мелкокристаллические осадки, иногда с зеркальной поверхностью, в иных же случаях с шишками по краям.

Некоторые металлические осадки облекают катод сплошным покровом, другие же образуют островки или сетку, которая смыкается лишь постепенно или даже совсем не смыкается.

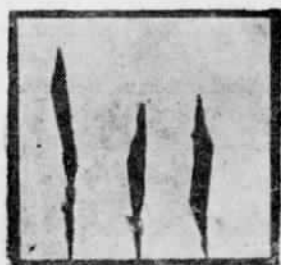
Гальванотехника стремится отыскать те условия, при которых металлы получают в виде плотных, гладких, мелкозернистых и равномерных осадков, при возможно высоких плотностях тока, что имеет большое экономическое значение. Современный уровень знаний, к сожалению, не дает нам возможности сделать какое-либо заключение относительно характера осадка данного металла на основании его известных остальных свойств — эти сведения добываются только опытным путем. Таким путем установлены неко-



Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21

торые общие закономерности, которые до известной степени позволяют предвидеть, в каком направлении будет изменяться характер осадка данного металла при определенном изменении рабочих условий.

Пользуясь этими закономерностями, которые в дальнейшем будут изложены подробнее, нельзя забывать, что катод, находящийся под током, ни в коем случае не может рассматриваться как эквипотенциальная поверхность, где разность потенциалов на границе металл — раствор одинакова в любой точке. Наоборот, всегда приходится иметь дело с возникновением маленьких местных разностей потенциалов между очень близкими друг к другу точками поверхности, которые обуславливают непрерывный обмен, непрерывное движение. Концентрация и температура тоже не совсем одинаковы во всех точках катодной поверхности и прилегающего к ней электролита, что в свою очередь служит причиной возникновения местных побочных процессов. Это наличие побочных явлений часто мешает разобраться в основных, более важных процессах, тем более что влияние побочных явлений на основной процесс, даже при незначительном изменении рабочих условий, сказывается в весьма различной степени.

Кроме того, слабые направляющие силы, исходящие от имеющихся кристаллов, обуславливают осаждение металла на вполне определенных местах даже без участия каких-либо других сил, способствующих этому процессу (например понижение потенциала выделения на больших кристаллах и пр.). Это подтверждается давно известным фактом осаждения электролитического металла в первую очередь на тех местах протравленного гладкого катода, где имеются случайные царапины (фиг. 7 и 10).

Микрокинематографические опыты Фольмера показали, что отложение начинается на вершинах и ребрах кристалла и только тогда *quasi*-периодически захватывает менее благоприятные пункты, когда возникают препятствия (например поляризация, вызванная местным объединением электролита), достаточно



Фиг. 22. Анод справа



Фиг. 23а. Оловянная губка



Фиг. 23б. Часть фиг. 19. $\times 9$

большие, чтобы сравняться с направляющими силами или преодолеть их.

Те же направляющие силы заставляют медные кристаллиты осаждаться прежде всего в местах соприкосновения кристаллов полированного платинового катода. Однако эти силы проявляются не всегда: если осаждают медь не из раствора сульфата, а из раствора двойного цианида, то она отлагается без какой-либо видимой закономерности, распределяясь довольно равномерно по всей поверхности.

Продолжения роста кристаллов основного металла в электролитическом осадке также уже не наблюдается, если медь осаждается на протравленной медной пластинке из раствора двойного цианида. Как бы ясно ни была выражена структура катода, все равно на нем из раствора цианида осаждается слой меди, в котором, даже при самом сильном увеличении, вообще нельзя различить какой-либо структуры, тем более воспроизведения структуры основного металла¹.

¹ Предположение, что решающим в этом отношении является однозначность ионов меди в растворе цианида, не имеет основания, как показали опыты с платиновым катодом, где различная валентность не имеет значения.

Объяснение этому явлению следовало бы искать в том, что концентрация ионов меди в растворе цианида чрезвычайно мала. Направляющие силы, исходящие от кристаллов основного металла, действуют, очевидно, лишь на очень малом расстоянии, слишком малом по сравнению с расстоянием ионов друг от друга и от активных пунктов кристалла, если концентрация ионов снижается до $1 \cdot 10^{-15}$ — $1 \cdot 10^{-30}$ N. И действительно, замечено, что даже в растворах сернистой меди направляющие силы заметнее проявляются в более концентрированных растворах.

4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛА, ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ И Т. Д.

Бруньятелли еще в 1805 г. наблюдал, что золото из раствора двойного цианида получается в виде гладкого плотного осадка, в то время как из других растворов оно выпадает в совсем невзрачном виде. Сходные наблюдения были сделаны Райтом¹ в 1840 г. для серебра, которое в растворе азотнокислого серебра дает ветвистый, а в растворах цианистой двойной соли бархатистый осадок. Цинк, кадмий и медь, как оказалось, тоже могут получаться в виде гладких осадков, настолько мелкокристаллических, что было трудно решить, аморфны они или кристаллические, до тех пор, пока не стало доступным изучение тонких структур.

Из растворов других комплексных соединений металлы также выделяются в особо мелкозернистой форме, например из таких, к которым прибавлено избыточное количество щавелевокислого аммония. Эти растворы наиболее подробно изучены Классеном. Цинк, олово, железо, никель, кадмий кобальт из этих растворов тоже могут быть выделены в виде гладких осадков. Общей для всех таких растворов особенностью является исчезающе малая вследствие комплексобразования концентрация ионов выделяющегося металла. Порядок величин концентрации колеблется в пределах $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-30}$ N, т. е. концентрация ионов осаждаемого металла оказывается много меньше получаемой путем разведения растворов простых солей. Поэтому можно предполагать, что особенно тонкая кристаллическая структура осадков является следствием чрезвычайно малой концентрации ионов металла. Вероятно, рост кристаллов до больших размеров сильно затрудняется или даже прекращается совсем, когда концентрация ионов столь значительно снижается. Наоборот, рост кристаллов облегчается, если концентрация соли металла в катодной пленке велика и соль легко отщепляет достаточное количество ионов, которые из прилегающего к катоду двойного слоя отлагаются, одновременно разряжаясь на имеющихся зародышах. Наблюдавшееся Фольмером quasi-периодическое образование новых отложений (см. стр. 25) говорит за то же, только здесь нелегко отделить роль, которую

¹ J. Inst. Metals, XXII, 305, 1919.

играет концентрация ионов сама по себе, от ее вторичного влияния и прежде всего того, которое определяет степень поляризации. Последняя является не только функцией концентрации ионов металла, но зависит и от того, насколько легко поступают в катодную пленку новые ионы вместо разрядившихся, а скорость этого процесса изменяется не всегда пропорционально концентрации ионов.

Влияние концентрации ионов металла на тонкость структуры металла сказывается не очень заметно, если концентрация более или менее значительна ($2 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3} N$) и изменяется только путем разведения.

Если же при этих концентрациях ионов металла понижается их активность путем введения в раствор других электролитов (например при электролизе раствора сернокислой меди повышением концентрации H_2SO_4), то получают несколько более мелкозернистые и твердые осадки. Разница в этом случае больше той, которую можно наблюдать, когда даже более сильное уменьшение активности ионов металла достигается разбавлением раствора, а не введением в раствор другого электролита. При введении другого электролита электропроводность раствора повышается, а количество соли осаждаемого металла в растворе остается прежним. Наоборот, при разведении сильно уменьшается как электропроводность, так и содержание соли. В первом случае наряду с посторонним электролитом раствор имеет высокое содержание соли металла, ионы которого обладают низкой активностью, во втором случае этого нет.

Возникает вопрос, не является ли это различие решающим, не действует ли понижение активности ионов в направлении уменьшения зерен только тогда, когда одновременно падает не концентрация соли, а лишь уменьшается активность?

Внешний вид металлических осадков, даже при одинаковой величине зерен, весьма различен, если одна и та же активность ионов металла получена в одном случае путем введения посторонней соли, а в другом путем простого разведения. В первом случае получается осадок, который выглядит по меньшей мере так же хорошо, как и без добавки, в последнем же далеко не так.

Хорошо известно, что, например, свинец, осаждаемый из разбавленного раствора азотнокислого свинца, образует игловидные или мечевидные наросты и что олово из разбавленного раствора хлористого олова осаждается в виде тонких перистых кристаллов, в то время как оба металла из концентрированных растворов тех же солей дают более плотные осадки. Точно также и медь, которая так легко может быть получена из концентрированного слабокислого раствора сернокислой меди в виде плотного осадка, при сильном разведении раствора выделяется в виде темного, легко смывающегося порошка. При образовании рыхлых осадков этих металлов кристаллическая структура оказывается ничуть не грубее, чем при образовании плотных.

Опытным путем установленный факт, ставший общим правилом и заключающийся в том, что уменьшение активности ионов металла при прочих равных условиях (прежде всего при одинаковой плотности тока) приводит к образованию осадков с более тонкой структурой, должен приниматься с известным ограничением, а именно: под равными условиями, кроме других факторов, следует понимать сохранение по меньшей мере такой же хорошей электропроводности и солевого резерва.

Но этот эффект ничтожен, пока концентрация ионов еще высока, и только при переходе к концентрациям порядка $1 \cdot 10^{-3}$, что имеет место при комплексообразовании, он становится заметным.

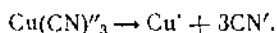
5. ПЕРВИЧНОЕ ИЛИ ВТОРИЧНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛА

Возникает вопрос, не идет ли выделение металла двумя различными путями в растворах обоих типов: 1) в растворах простых солей путем прямого разряда иона металла и 2) в растворах комплексных солей как вторичный процесс, следующий за разрядом другого иона, который, выделившись, сейчас же в результате обменного разложения освобождает металл из его комплексного соединения и вместо него переходит в раствор?

Последний процесс имеет сходство с контактным омеднением, при котором на одних металлах (например на железе) получают менее прочные, на других (например на кобальте) более прочные покрытия, но никогда не дающие такого хорошего сцепления с основным металлом, как при электролитическом осаждении из растворов комплексных солей. Это обстоятельство раньше считали противоречащим теории вторичного выделения металла, для которой и в настоящее время нельзя привести убедительных доказательств, кроме невозможности представить себе течение электролиза при не слишком низких плотностях тока при таких ничтожных концентрациях ионов.

Изящные опыты Леблана и Шика¹, предпринятые ими с иной целью, свидетельствуют и о том, что выделение металла при электролизе растворов комплексных солей является первичным, а не вторичным процессом, хотя в таких растворах можно рассчитывать лишь на ничтожные концентрации ионов металла. Так например, в 1 л раствора оказывается всего 8 Ag^+ , т. е. 1 Ag^+ в объеме, превышающем 100 см^3 , а 1 Cu^+ даже в 1000 м^3 (!)

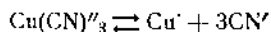
Леблан и Шик пытались найти причину сильной поляризации медного электрода в растворах двойной цианистой соли меди и калия и решить вопрос, является ли поляризация следствием замедленного разряда Cu^+ или замедленного образования иона закисной меди в результате очень слабой диссоциации комплексного аниона, идущей по уравнению



¹ Z. Physik. Chem. XLVI, 213; Z. Electrochem. IX, 636, 1903.

Они очень остроумно использовали для этого электролиз переменным током, варьируя частоту.

Ход рассуждений их был следующий: в присутствии избытка цианистого калия на медном катоде выделяется только водород, так как тогда в равновесной системе



имеется настолько мало Cu^+ , что разряд H^+ происходит много легче, чем Cu^+ . На аноде же медь почти количественно переходит в раствор, давая Cu^+ . Эти Cu^+ вступают в реакцию с CN^- по приведенному выше уравнению, образуя новую равновесную систему. Когда анод при следующей перемене полюса становится катодом, то Cu^+ могут в нем разрядиться, если они еще не прореагировали с CN^- до состояния равновесия, а находятся еще около электрода. Наоборот, при избытке цианида будет разряжаться и выделяться только преимущественно H^+ , если Cu^+ уже прореагировали с CN^- и равновесие установилось, т. е. если концентрация их сильно понизилась. Если идет только первый процесс, т. е. разряд Cu^+ , то вес медного электрода не будет изменяться, так как на нем при очередной перемене полюса будет осаждаться вся медь, перешедшая в раствор за то время, пока электрод был анодом; если же идет второй процесс, то меди выделится меньше, чем перешло в раствор в предыдущий период анодной поляризации, в предельном случае медь совсем не будет выделяться, и вес медного электрода будет уменьшаться.

Опыты показали, что при небольшой частоте, равной нескольким тысячам перемен в минуту, в раствор переходит почти теоретическое количество меди, а при 20 000—40 000 переменых в минуту меди растворяется меньше.

Таким образом результаты опытов указывают на то, что проходит некоторое время, прежде чем между Cu^+ , CN^- и $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ установится равновесие. Это подтверждается тем, что при электролизе переменным током цинковых цианистых растворов получаются совершенно аналогичные результаты; для них, так же как и для растворов цианидов меди, характерна сильная катодная поляризация, которая также могла бы быть сведена к замедленному образованию ионов металла. Наоборот, в растворах цианидов серебра и кадмия, в которых катоды поляризуются лишь незначительно, не наблюдается никакой разницы в растворении даже при самом большом числе перемен направления тока.

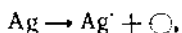
Однако то обстоятельство, что количество осаждающихся меди и цинка уменьшается в тех случаях, когда выделяется водород, и что при малом числе перемен полюсов медь совсем не осаждается, позволяет прийти к заключению, что выделение металла из бедных Cu^+ цианистых растворов осуществляется путем непосредственного разряда Cu^+ , а не проходит через промежуточный разряд K^+ или H^+ , так как иначе было бы непонятно, почему не осаждается медь при малом числе перемен полюсов.

6. МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЛЕЙ

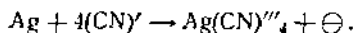
Хотя и имеется много доводов, говорящих за то, что выделение меди и серебра, даже из растворов их комплексных цианистых солей, идет через разряд Cu^+ или соответственно Ag^+ , но все же остается открытым вопрос, как идет осаждение в таких растворах, которые практически совсем не содержат ионов меди или соответственно содержат ничтожно малые количества ионов серебра.

Это стало бы понятнее, если для объяснения воспользоваться положениями химической кинетики, приняв, что в растворе в результате диссоциации комплекса непрерывно образуются Cu^+ или соответственно Ag^+ , но сохраняются лишь в течение исчезающе малой доли секунды. Такое объяснение Габер считает неприемлемым, так как по его вычислениям¹ скорость, с которой протекал бы процесс диссоциации или обратный процесс образования комплексного иона, уже для серебра должна быть громадной.

Поэтому Габер предполагает, что в комплексных цианистых растворах процессом, определяющим потенциал, является не образование иона металла



а образование комплексного иона²



Тогда потенциал будет определяться не ничтожными количествами ионов металла, а концентрацией комплексных ионов.

Соответственно этому придется принять, что атомы осаждающегося металла образуются не из ионов серебра или меди, практически отсутствующих, а непосредственно из комплексных ионов.

Можно представить себе, что положительная сторона двойного электрического слоя, непосредственно прилегающая к катоду, состоит не только из K^+ или Na^+ , но и из комплексных ионов: $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ или $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, которые соответственным образом ориентированы (фиг. 24). В сильном электрическом поле они являются диполями. Падение потенциала в катодной пленке в таких растворах измеряется величинами порядка 1 V. Если принять, что в слое жидкости, прилегающем к катоду, напряжение падает линейно и что толщина этого слоя равна примерно 0,001 см, то окажется, что

¹ Z. Electrochem. X, 433, 773, 1904.

² Тогда потенциал серебряного электрода выразится формулой

$$e = 0,058 \lg \frac{P_{\text{Ag}} \cdot (\text{C}_{\text{Cy}})^4}{K \cdot \text{C}_{[\text{Ag}(\text{CN})_4]^-}},$$

где K — постоянная величина. Таким же образом можно вообще представить потенциалы металлов по отношению к растворам их комплексных солей.

падение напряжения является величиной порядка 1000 В/см — вполне достаточной не только для того, чтобы ориентировать полярные анионы, но и деформировать их и тем самым подготовить к отщеплению ионов металла.

Все это указывает, что падение потенциала на катоде совершается главным образом в слое, толщина которого лишь незначительно превосходит молекулярные размеры, так что падение напряжения в этом слое может достигнуть величин порядка $1 \cdot 10^8 \text{ В/см}$.

И если катодное выделение металла в случае высококомплексных ионов и может происходить путем разряда иона металла, все же стадии, через которые следует этот процесс, будут иными, чем в случае катодного выделения металла из растворов простых солей, а поэтому нельзя безоговорочно утверждать, что тонкая структура осадка, получаемого из растворов комплексных солей, обусловливается просто малой концентрацией ионов металла.

Можно считать, что условия, необходимые для получения гладкого мелкозернистого металлического осадка, соблюдены, если катодная пленка содержит ионы металла низкой активности или комплексные анионы и если падение потенциала в катодной пленке достаточно велико, чтобы ориентировать, деформировать и разрушить диполь.

7. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА СТРУКТУРУ

Повышение плотности тока при прочих неизменных условиях должно иметь следствием дальнейшее обеднение катионами катодной пленки и, следовательно, возрастание поляризации. Относительно влияния плотности тока на толщину катодной пленки, к сожалению, еще не имеется достаточно точных сведений. Более сильное обеднение катодной пленки приводит к тому, что падение потенциала в ней возрастает и ионы, которые должны разрядиться на катоде, проходят ее скорее. Указанные обстоятельства должны облегчить образование новых зародышей кристаллов, так как уменьшение концентрации ионов затрудняет отложение новых порций металла в предпочтительных пунктах. Расстояния ионов друг от друга и от этих пунктов возрастают с ростом разведения при одновременном увеличении скорости, с которой ионы подходят к катоду, что должно затруднять их отложение в определенных местах.

Таким образом все эти моменты благоприятствуют образованию тонкокристаллической структуры и препятствуют образованию крупных кристаллов, что подтверждается опытом. Однако наблюдаются и некоторые исключения. Оказывается, что такая закономерность вступает в силу, начиная только с некоторого минимума плотности тока.

При переходе от малых плотностей тока к большим (при прочих равных условиях) более тонкая структура появляется не сейчас же; наоборот, сначала наблюдается укрупнение зерен, и только начиная с определенной плотности тока, дальнейшее ее повыше-

ние уже приводит к ожидаемому правильному измельчению структуры. Можно отметить, хотя и несколько преждевременно, что противоположное влияние повышения температуры проявляется аналогичным образом; укрупнение зерен, вызываемое повышением температуры, начинается тоже только от некоторого определенного ее значения¹. Аномалии могут быть объяснены совместным влиянием поляризации, сопротивлений, изменения плотности, конвекционными токами и пр. (см. стр. 53, 99).

Однако измельчению зерен наступает предел, когда плотность тока возрастает настолько, что концентрация разряжающихся ионов в катодной пленке упадет практически до нуля или когда возрастающий при этом катодный потенциал станет настолько большим, что начнет разряжаться менее благородный ион. Предельная плотность тока, при которой наступает то или другое, является функцией концентрации ионов в растворе, температуры, скорости образования ионов из недиссоциированной соли, относительного положения в ряде напряжений выделяющегося ближайшего менее благородного иона и пр.

Обеднение катодного слоя в покоем растворе распространяется тем дальше, чем выше применяемая плотность тока. Но толщину обедненного слоя можно уменьшить. Скорость, с которой соответствующие ионы вновь поступают в катодную пленку, можно повысить и распределение их по всей поверхности сделать более равномерным, если установить энергичное перемешивание раствора, т. е. ограничить распространение обеднения или повысить температуру, а вместе с ней и подвижность ионов. При этом повысится и предельная плотность тока.

Если предельная плотность тока превзойдена, то выделяемый металл становится порошкообразным или рыхлым, губчатым, часто содержащим большие количества водорода. В очень разбавленных холодных растворах сернокислой меди, хлорного золота и других предельная плотность тока, как известно, относительно невелика. Наоборот, в энергично перемешиваемых нагретых концентрированных растворах сернокислой меди, даже при плотностях тока в 30 А/дм^2 и выше, можно получить хорошую мелкозернистую медь.

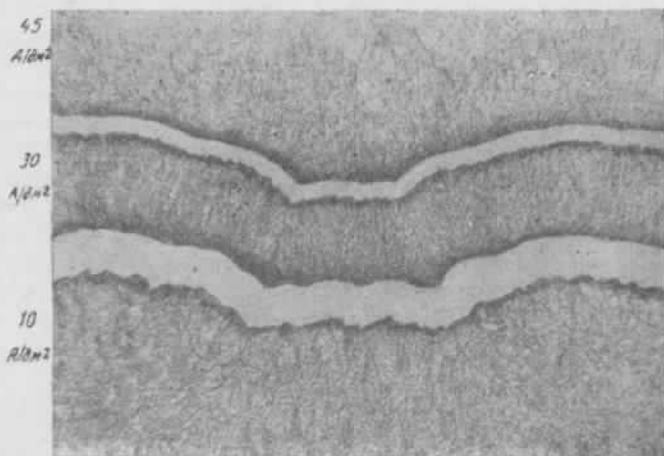
Но с сильным повышением плотности тока связаны и другие изменения, которые затемняют или совсем перекрывают первичное влияние, так как при этом создаются такие условия, которые уже несравнимы друг с другом. Прежде всего установится возможным возникновение больших местных разностей концентраций и даже

¹ Сведениями об этих особенностях автор обязан устным сообщениям М. Симболиста, которые были им иллюстрированы многочисленными микрофотографиями. Он получал, например, из раствора CuSO_4 обычного состава при плотности тока в $0,3 \text{ А/дм}^2$ осадки с более тонкой структурой, чем при 2 А/дм^2 ; начиная с этой плотности тока при ее дальнейшем возрастании структура становилась тоньше. Аналогичные наблюдения сделаны для никеля и кобальта.

разностей температур, что в свою очередь приводит к появлению местных токов и местных разностей потенциалов.

Влияние повышения плотности тока только тогда может быть безошибочно установлено, когда подобные изменения рабочих условий совершенно исключены. Опыты, проведенные с соответствующими предосторожностями, всегда в полном согласии друг с другом говорят за то, что повышение плотности тока приводит к уменьшению величины зерен осаждающегося металла¹.

Особенно подробно изучено это влияние на меди, которая отличается способностью образовывать в обычных условиях ясно види-



Фиг. 25. $\times 200$

мые кристаллы и давать хорошие шлифы, облегчающие изучение. Одним из первых Банкрофт² указал на то, что повышенная плотность тока благоприятствует уменьшению величины кристаллов осаждающегося металла. Правильность этого наблюдения была затем проверена и доказана для различных металлов, например для цинка, железа, свинца.

На фиг. 25 представлена кристаллическая структура трех медных осадков, полученных последовательно из одного и того же раствора при 20° при плотностях тока в 1,0, 3,0 и, наконец, в $4,5 \text{ A/dm}^2$. Для того чтобы иметь возможность лучше различать отдельные слои, они были отделены друг от друга слоями никеля, которые на фотографии шлифа образуют белые полосы. Уменьше-

¹ Некоторые авторы, например Б. Зивертс и Винпельман, придерживаются того взгляда, что величина зерен уменьшается только до определенной плотности тока, а затем снова начинает расти. Но автор никогда этого не наблюдал.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. VI, 27, 1904; XXIII, 226, 1913.

ние величины кристаллов с возрастанием плотности тока совершенно очевидно.

Но из одного только свойства металла приобретать тонкую кристаллическую структуру нельзя заключить, что его поверхность должна стать более гладкой и более плоской. При повышении плотности тока часто имеет место обратное явление, потому что при этом легко возникают побочные процессы, источником которых служат местные обеднения, таковы: недостаточное перемешивание электролита, местные конвекционные токи и пр.

Это легко установить путем сравнения структуры двух катодов, из которых один висел спокойно, а другой двигался, причем на обоих металл осаждался из одного и того же электролита. При одинаковой плотности тока оказывается, что на покоящемся катоде осадок получается неровный или шишковатый, в то время как подвижный электрод еще остается гладким. Несмотря на то, что оба катодных продукта сильно отличаются друг от друга по внешнему виду, все же разницы в величине зерен наблюдать не удается.

Все средства, пригодные для устранения вредного влияния побочных явлений, возникающих при повышении плотности тока, приводят одновременно к образованию более гладких и равномерных осадков, не влияя на величину зерен. Быстрое движение раствора или катодов является простейшим из таких средств.

8. ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ КАТОДА И ЭЛЕКТРОЛИТА

Наличие абсолютно неподвижного слоя электролита около катода возможно только в исключительных случаях, например при работе с самыми низкими плотностями тока и при горизонтальном положении катода, поверхность которого, находящаяся под током, обращена вниз. Во всех других случаях вследствие связанных с электролизом изменений концентрации и температуры, а следовательно и удельного веса всегда наблюдается перемещение электролита к катоду. При вертикально расположенном катоде раствор, как правило, поднимается вверх, у анода же в результате увеличения плотности, вызванного растворением металла, опускается на дно, так что раствор через некоторое время после начала электролиза в верхнем слое имеет иную концентрацию и плотность, чем в нижнем.

Механическое перемещение электролита совершенно уничтожает эту разность в плотностях, но у катода изменение плотности устраняется лишь в том случае, когда перемешивание вызывает более сильные смещения электролита, чем те, которые имеют место сами по себе и без перемешивания.

Необходимо принять во внимание известный факт, что непосредственно около твердых стенок сосудов или труб всегда удерживается неподвижный слой жидкости, как бы велика ни была скорость течения этой жидкости. Толщина этого слоя становится

меньше по мере увеличения скорости течения и в конце концов приближается к некоторому предельному значению. Катодная пленка тоже становится тоньше по мере увеличения скорости относительного смещения катода и раствора (безразлично, движется катод или жидкость, или оба друг относительно друга) и в конце концов достигает некоторой минимальной толщины.

Эффект такого изменения понятен: с уменьшением толщины катодной пленки ионы металла ближе подходят к катоду и замена выделившихся ионов тем самым облегчается, кривая $I-E$ поднимается круче (фиг. 26)¹, электрическое сопротивление катодной пленки убывает вместе с ее толщиной, разница в плотностях в отдельных местах становится меньше; одновременно энергичное перемешивание обуславливает и равномерное распределение ионов по всей поверхности катода.

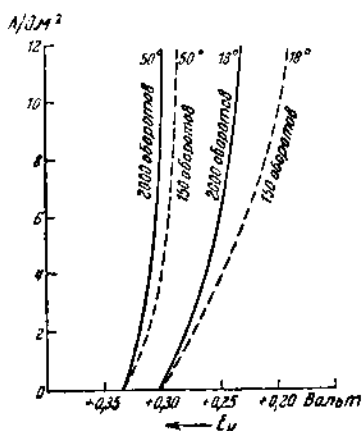
Таким образом одно и то же обеднение ионами катодной пленки при усиленной циркуляции жидкости достигается при более высоких плотностях тока, чем в случае покоящегося электролита.

Это имеет большое практическое значение, так как применение более высокой плотности тока не только позволяет лучше использовать аппаратуру, но и (при прочих равных условиях) приводит к образованию лучших мелкозернистых осадков.

Однако и при неизменной плотности тока увеличение скорости циркуляции благоприятствует получению более гладких и равномерных покрытий не только при работе с плоскими катодами, но, что особенно важно, также и при работе с профилированными катодами, в углубленных частях которых легко могут задерживаться некоторые количества обедненного электролита.

Выгодное влияние механического перемещения электролита известно с давних пор и широко используется. Не слишком быстрое перемешивание осуществляется в большинстве случаев довольно легко; более энергичное не всегда применимо просто как таковое отчасти потому, что это технически труднее выполнимо, а отчасти из-за взмучивания донного и анодного шлама, от которых ванна почти никогда не бывает вполне свободна.

Впервые быстро вращающиеся катоды были применены фирмой Correr-Coles для получения медных труб большого диаметра при высоких плотностях тока. При скорости вращения в 140—200 м в минуту оказалось возможным применять плотности тока



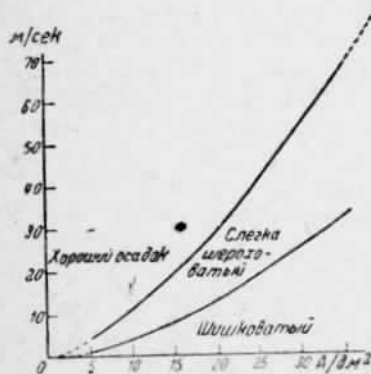
Фиг. 26

¹ По Ферстеру и Шпренту, Диссертация, Дрезден, 1910.

в 10—20 А, в то время как при меньшей скорости вращения, даже при значительно меньших плотностях тока, медь осаждается в виде шишек¹.

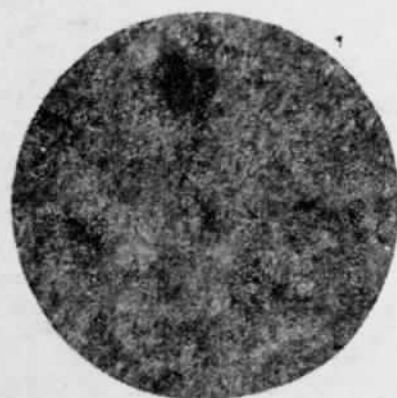
Правда, фирма Copper-Coles пользовалась для своих целей электролитом иной концентрации по сравнению с обычно применяемой, а именно относительно бедным медью и богатым серной кислотой (11—24% свободной серной кислоты).

Чтобы проследить, как изменяется характер катодной меди с увеличением скорости перемешивания при работе с электролитом обычного состава, Биллитер воспользовался вертикально расположенным диском, нижний сегмент которого погружался в раствор 1 N по отношению к серной кислоте и 1,5 N по отношению к сернокислой меди. Этому диску сообщалось вращение вокруг его гори-

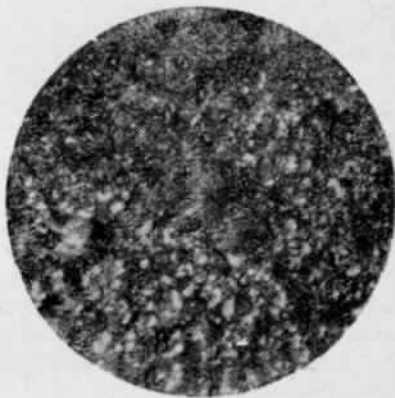


Фиг. 27

зонтальной оси, и изменение структуры и поверхности осадка изучалось в зависимости от числа оборотов и плотности тока².



а

Фиг. 28а. Число оборотов 7, плотность тока $26,7 A/dm^2$. $\times 26$ 

б

Фиг. 28б. Число оборотов 7, плотность тока $26,7 A/dm^2$. $\times 91$

На фиг. 27 изменение характера поверхности изображено как функция плотности тока и скорости вращения. Две кривые делят

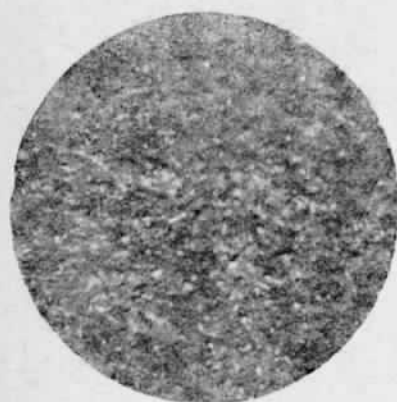
¹ Billiter, Techn. Electrochem. Zweit. Aufl., Halle, S. 105, 1923.

² Исследование Биллитера и Фукса (не опубликовано). В более кислых электролитах получают более мелкозернистые и более красивые осадки.

плоскость на три части. В нижней части лежит область шишковатых осадков (фиг. 28 а, б), здесь скорость движения катода слишком мала для применявшихся плотностей тока; средняя область характеризует условия выделения еще довольно шероховатой меди. Область, лежащая выше верхней кривой, характеризует те условия, при которых могут быть получены хорошие осадки (фиг. 29 а, б).

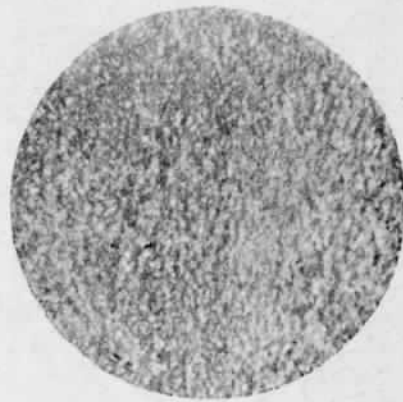
Кристаллическая структура меди, которая здесь получалась при постоянно прерывающемся токе в короткие периоды электролиза, оказалась, как и следовало ожидать, более грубой.

На фотографиях шлифов (фиг. 30 а, б) видны кристаллы, ориентированные перпендикулярно к поверхности катода и имеющие



а

Фиг. 29а. Число оборотов 14, плотность тока $20 \text{ A/dm}^2 \times 26$



б

Фиг. 29б. Число оборотов 14, плотность тока $30 \text{ A/dm}^2 \times 91$

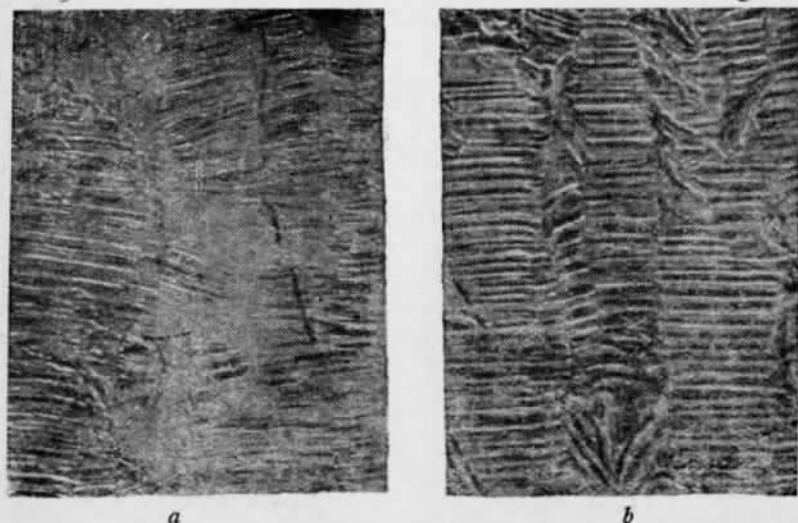
столбчатую форму, но между рядами столбиков нельзя различить пограничных линий. На том участке пути, который диск быстро проходит в воздухе, металл остается покрытым электролитом. Различия в величине кристаллов при одинаковой плотности тока и различных скоростях вращения не было обнаружено.

В некотором отношении усиление циркуляции оказывает такое же влияние, как и повышение концентрации ионов металла: и то и другое приводит к уменьшению сопротивления и поляризации и является поэтому причиной более крутого подъема кривой $I-E$ (фиг. 27) и укрупнения зерен, которому в обоих случаях можно противостоять путем одновременного повышения плотности тока. И то и другое дает в разбавленных растворах больший эффект, чем в концентрированных.

Увеличение скорости перемешивания затрудняется тем, что при этом со дна поднимается муть, которая почти всегда содержится в электролитических ваннах. А из мутных растворов, особенно из

таких, которые содержат мельчайшие взвешенные частицы металла, на катоде получают шероховатые, покрытые шишками, осадки.

Поэтому энергичное перемешивание практически может применяться только тогда, когда одновременно принимаются меры, чтобы раствор оставался прозрачным. Одна из таких мер заключается, например, в применении практически нерастворимых анодов, которые не дают анодного шлама (так поступают при техническом получении листовой меди электролитическим путем); другой способ



Фиг. 30. $\times 100$

состоит в непрерывном фильтровании или постоянном удалении части электролита, которая после осветления на центрифугах снова поступает в ванну.

9. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА

Повышение температуры сказывается весьма многообразно; при этом не только повышается электропроводность параллельно с увеличением подвижности ионов, но одновременно изменяются и другие, часто имеющие решающее значение, условия опыта, а именно: 1) понижается перенапряжение водорода; 2) ослабляется в большей или меньшей степени влияние факторов, тормозящих осаждение металла, и изменяется выход по току; 3) изменяется степень диссоциации соли; 4) смещается потенциал выделения металла.

Повышение температуры может создать условия, благоприятные или неблагоприятные для образования коллоидов, как, например, в случае металлов группы железа, когда приходится иметь дело с коллоидами (гидроокиси металлов), влияющими на характер осадка.

Влияние на величину кристаллов. Для того чтобы изучить влияние, оказываемое повышением температуры на величину зерен, нужно выбирать такие случаи, когда одновременно возникающие изменения других условий опыта настолько незначительны, что ими можно пренебречь. Правда, тогда остается не-большой выбор; лучше же всего этому условию отвечает электролиз кислого раствора сернокислой меди: изменение перенапряжения водорода в этом случае при средних плотностях тока может не приниматься во внимание; поляризуемость медного электрода в не слишком кислом растворе при умеренном повышении температуры изменяется совсем мало; потенциал выделения смещается лишь на несколько сотых долей вольта.



Фиг. 31. Осадок меди из раствора, содержащего $250 \text{ г CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $7 \text{ г H}_2\text{SO}_4$ на 1 л . Плотность тока 3 А/дм^2 . $\times 75$

Опыт показывает (см. стр. 26), что при электролизе раствора 1 N как по отношению к серной кислоте, так и по отношению к сернокислой меди, при более высокой температуре получается металл с заметно более грубой кристаллической структурой. На фиг. 31 изображен шлиф осадка, верхняя часть которого получена при 50° , а нижняя при 21° — обе из одного и того же электролита при плотности тока в 3 А/дм^2 ; разница в структуре ясно видна.

Является ли увеличение размеров зерен следствием повышения температуры, а не одновременного повышения электропроводности, с уверенностью сказать нельзя. То обстоятельство, что повышение электропроводности, вызванное введением посторонней соли, не содержащей ни Cu^{++} ни SO_4^{--} , не приводит к такому же увеличению зерен, не может быть привлечено к разрешению этого вопроса, так как безразлично, повышается ли электропроводность за счет постороннего катиона, который даже не может разрядиться, или за

счет увеличения подвижности Cu^{++} , хотя и весьма вероятно, что именно увеличение подвижности является причиной увеличения зерен. Это подтверждается и тем обстоятельством, что укрупнение зерен, вызванное повышением температуры, согласно данным А. Портевена и М. Симболиста¹, не одинаково в 1 N и 2 N растворе сернокислой меди (фиг. 32 а—d).

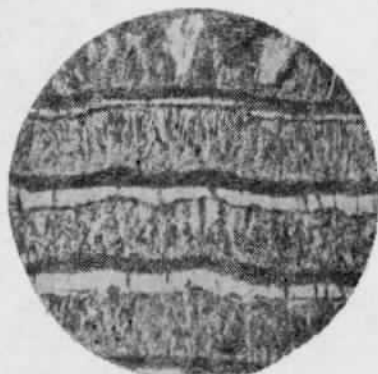
Кристаллическая структура оказывается грубее и для других металлов, если электролиз ведется при повышенной температуре. Для железа и никеля это может быть установлено с совершенной достоверностью, но здесь с повышением температуры настолько значительно облегчается разряд ионов, что именно последнее обстоятельство и может играть главную роль.

1-n 50°

1-n 20°

2-n 50°

2-n 20°



Фиг. 32. $\times 200$

За то, что укрупнение зерен, по крайней мере в случае меди, может быть приписано повышению температуры как таковому или увеличению подвижности Cu^{++} , а не повышению электропроводности раствора, достигаемому и введением посторонних ионов, говорит факт получения из горячих растворов значительно более мягкого осадка меди, чем

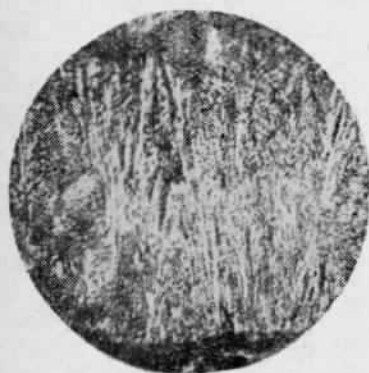
из холодных, даже когда растворы сделаны более проводящими введением соответствующих добавок.

Изменение твердости, вызываемое повышением температуры, ни для одного металла не достигает таких величин, как для меди (с которой можно было бы сравнить железо, если бы оно не выделялось вместе с гидроокисью), но уменьшение твердости наблюдается и в случае других металлов, особенно никеля. Такую большую разницу в твердости как раз для меди можно было бы объяснить тем, что для этого металла наблюдается и значительно большая разница в величине отдельных кристаллов по сравнению с другими металлами. Опыты, описанные на стр. 26, показали, что большие кристаллы образуются за счет меньших, если повышается температура. Чем сильнее различаются соседние кристаллы по своей величине, тем большая разность потенциалов будет иметься налицо для поддержания этого процесса, и он, конечно, будет возникать тем легче, чем лучше проводит ток слой электролита, непосредственно прилегающий к катоду.

Температура и допустимая плотность тока. При более высоких температурах электролитическое осаждение металла

¹ Rev. Metallurgie, XXX, 323, 1933.

с успехом может вестись при более высоких плотностях тока — это общеизвестное правило, которое могло бы быть объяснено тем, что предельное допустимое обеднение катодной пленки благодаря повышению подвижности ионов металла достигается лишь при более высокой плотности тока. Повышение температуры действует при-

*a*Фиг. 32а. $\times 900$ *b*Фиг. 32b. $\times 900$ *c*Фиг. 32с. $\times 900$ *d*Фиг. 32d. $\times 900$

мерно так же, как и усиление циркуляции. Кривая $I-E$ в обоих случаях поднимается круче (фиг. 26).

Укрупнения зерен при этом большей частью не наблюдается, потому что влияние повышенной плотности тока, приводящей к уменьшению величины зерен, сказывается сильнее, чем противоположное влияние повышения температуры.

Характер металлического осадка при одновременном повышении температуры и плотности тока изменяется так же, как и при значи-

тельном усилении циркуляции и одновременном повышении плотности тока; но в последнем случае осадок приобретает более гладкую поверхность.

10. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Большинство солей тяжелых металлов хотя и хорошо растворимы, но не являются особенно хорошими проводниками тока; для того чтобы повысить электропроводность раствора, в него вводят проводящие соли. Такие добавки почти всегда изменяют активность ионов металла.

Возможность образования комплексных солей, буферное действие, способность добавляемых электролитов образовывать коллоиды или быть поверхностно активными или действовать как восстановитель — все это мы пока оставим в стороне, но примем во внимание повышение плотности раствора и то обстоятельство, что плотность в процентном отношении изменяется лишь в незначительной степени, если раствор обедняется металлом.

Опыт учит, что добавки с одноименным ионом повышают поляризацию, благоприятствуют образованию мелкозернистых осадков и что все те добавки, которые заметно повышают электропроводность, делают возможным применение более высоких плотностей тока.

Как уже упоминалось на стр. 13, следует иметь в виду, что катодная пленка обедняется только в отношении тех ионов, которые выделяются на катоде. Посторонние, менее благородные ионы, потенциал выделения которых не достигается и которые попадают в металл самое большее в виде следов, практически полностью остаются в катодной пленке. Приходится принять, что они там образуют часть обкладки двойного слоя, сходного с конденсатором. Катодная пленка при этом содержит, повидимому, лишь незначительные количества более благородного иона, но, несмотря на большое обеднение по отношению к этим ионам, она долго сохраняет высокую электропроводность. Это обстоятельство, а также незначительное изменение удельного веса при выделении металла (см. стр. 60) должны привести к возможности применения более высоких плотностей тока без ухудшения качества осадка.

Какую роль играют при этом посторонние катионы, до настоящего времени еще точно сказать нельзя. То, что они в порядке промежуточного процесса разряжаются и обуславливают тем самым вторичное выделение металла, не представляется вероятным согласно данным, приведенным на стр. 42.

Совсем особым случаем является прибавление сильных минеральных кислот с одноименным анионом. Благодаря их относительно большой диссоциации такие кислоты сильнее понижают концентрацию ионов, значительно повышают поляризацию, влияя тем самым в направлении уменьшения величины зерен, и одновременно изменяют рН, что во многих случаях электролиза имеет особое значение.

Чисто специфическое влияние оказывают маленькие добавки посторонних солей, изменяя твердость металла, увеличивая его блеск и пр. и в то же время не изменяя заметным образом электропроводности (см. гл. V и VI Специальной части).

11. ШЕРОХОВАТОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Давно известно, что электролитические осадки становятся шероховатыми при высоких плотностях тока. Какие плотности тока следует считать высокими, зависит в каждом отдельном случае от природы электролита и металла. Тем не менее, как показали новейшие исследования, повышение плотности тока приводит к образованию более тонкой структуры.

До сих пор еще не дано удовлетворительного объяснения причин появления этой весьма нежелательной шероховатости, что должно иметь большое практическое значение, так как из экономических соображений выгоднее применять возможно высокие плотности тока. Предполагалось, что на выступающих местах катода должно преодолеваться меньшее сопротивление из-за меньшего расстояния между электродами и что поэтому здесь и происходит нарастание металла; однако едва ли вероятно, что кристаллиты, выступающие над катодной поверхностью всего на десятые или сотые доли миллиметра, могут оказывать такое сильное влияние при расстояниях между электродами в 50—200 мм. Указывалось и на то, что острия являются местами преимущественного осаждения металла. Но они теряют это преимущество с повышением плотности тока, что в настоящее время может считаться доказанным, наоборот, следует ожидать, что осадки при более высоких плотностях тока должны получаться более гладкими, как это фактически и имеет место в области малых плотностей тока.

Так, Блюм показал¹, что медь из кислого раствора сернокислой меди при плотности тока в 2 А/дм^2 дает осадок (фиг. 33) с более гладкой поверхностью, чем при $0,2 \text{ А/дм}^2$. Но уже при повышении плотности тока от 2,5 до 3 А/дм^2 он снова становится более шероховатым, чем при 2 и даже $0,2 \text{ А/дм}^2$, и эта шероховатость непрерывно увеличивается при дальнейшем повышении плотности тока.



Фиг. 33

Микрофотографии осадка меди, осажденной при сравнительно высокой плотности тока на хорошую электролитную медь (по Портевену и Симболисту)

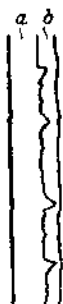
¹ Blum a. Hogaboorn, Principles of Electroplating, New York, 2 Edit. p. 89, 1930.

Тем не менее кажется логичным, что появление шероховатости должно исходить от маленьких кристаллитов, которые выступают над поверхностью и притягивают силовые линии. Если принять во внимание, что катодная пленка обладает большим сопротивлением и ее толщина сравнима с величиной кристаллитов, то тоже кажется вполне возможным, что такие кристаллиты могут концентрировать на себе силовые линии, поскольку они покрыты более тонким слоем катодной пленки, чем частицы металла на плоских или углубленных местах катода.

Нельзя считать, что катодная пленка плотно прилегает ко всем неровностям катодной поверхности и ее толщина одинакова как на маленьких выступающих остриях, так и на плоских или углубленных участках катода (фиг. 34). Под катодной пленкой нельзя подразумевать тот слой, в котором непосредственно на катодной поверхности происходит самое резкое падение потенциала (согласно изложенному на стр. 9, 45); толщина такого слоя всего лишь в несколько раз превосходит молекулярные размеры. Катодная же пленка представляет тот слой, который прилегает к катоду и не увлекается движением остальной жидкости, т. е. слой, в котором наступает заметное обеднение.

Также мало мы знаем и о форме этого слоя, но все же можно считать правильным предположение, что он имеет меньшую толщину в тех местах, где над поверхностью катода выступают вершины маленьких кристаллитов, т. е. в этих местах прохождению тока противопоставляется меньшее омическое сопротивление. Диффузия в этих местах тоже облегчается; то и другое приводит к местному возрастанию плотности тока. А так как местные повышения плотности тока являются причиной возникновения побочных явлений, нарастающих при увеличении силы тока, то становится понятным и преимущественный рост выступающих кристаллитов.

Чтобы убедиться в достоверности последнего вывода на грубой модели, Биллитер¹ воспользовался серебряными проволоочными электродами, которые были согнуты под прямым углом, как показано на фиг. 35, и расположены на равных расстояниях от платинового электрода. Серебряная проволока была изолирована по всей длине так, что только ее концы (поверхностью в 3 мм²) служили электродами. Один из электродов оканчивался свободно и только у конца был окружен тонким слоем изоляции — он должен был воспроизводить острие; другой был вставлен в резиновую пробку так, чтобы его конец с основанием пробки образовал одну общую



Фиг. 34.
a — катод,
b — катод-
ная плен-
ка

¹ Неопубликованные исследования. В действительности проволока располагалась не с двух сторон электрода, как для наглядности показано на фигуре, а с одной, чтобы по возможности было исключено вредное влияние разности температур и пр.

плоскость — он должен был представлять элемент катода на плоской части поверхности последнего.

Если эта система вносилась в приблизительно 2%-ный раствор азотнокислого серебра и через нее пропусклся ток от аккумулятора, регулируемый сопротивлением, то уже через небольшой промежуток времени через оба параллельно включенных электрода шел ток разной силы.

Если при включении сила тока равнялась при комнатной температуре 1 мА (что соответствовало плотности тока примерно в 3 А/дм²), то довольно скоро на электроде, изображавшем острие, сила тока возрастала до 1,07 мА, в то время как на плоском электроде падала примерно до 0,93 мА. Разница достигала 14%. При удвоенной силе тока она возрастала до 25—30%.

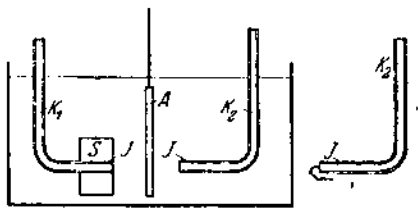
Если к раствору азотнокислого серебра добавляли KNO₃, то при нагрузке в 1 мА эффект снижался до 5%.

Энергичное перемешивание электролита во время электролиза уменьшало разницу в величинах силы тока, но не уничтожало ее совсем.

При продолжительном пропускании тока на обоих электродах вырастали нитевидные кристаллы серебра, которые слабо держались и спадали при легком постукивании¹.

Изменение расстояния между электродами (в пределах 2—8 см) никакого влияния не оказывало, даже небольшое различие в расстояниях обоих катодов от анода ничего не изменяло.

На электроде с острием нитевидные кристаллы росли не всегда по направлению к аноду. Наблюдались случаи, когда нити отклонялись в противоположную сторону, как показано на правой стороне фигуры, — это является признаком того, что силовые линии не всегда избирают кратчайший путь, а тот, на котором преодолевается наименьшее электрическое сопротивление. Последнее же меняется в зависимости от обстоятельств, от силы и направления конвекционных токов, которые возникают вследствие изменения удельного веса раствора, обедняющегося серебром, а может быть и вследствие местного нагревания. Так как электрод с острием со всех сторон окружен электролитом, а плоский соприкасается с последним только одной стороной, то конвекционные токи легче воз-



Фиг. 35

¹ При встряхивании серебряных нитей с электрода с острием сначала наблюдалось кратковременное возрастание силы тока, затем быстрое падение на 20—30% ниже силы тока на плоском электроде и, наконец, медленное возрастание до первоначального значения. Автор объяснял первое возрастание движением электролита, падение — некоторой поляризацией (по Фольмеру), которая держалась до образования новых зародышей кристаллов.

никают около первого электрода; этим же объясняется и описанная асимметрия.

Асимметрия заметно уменьшается при повышении силы тока; этим может быть объяснено, почему при повышении плотности тока шероховатость осадков нарастает в направлении к аноду, — ведь на выступающих кристаллитах разыгрываются процессы, родственные тем, которые имеют место на электроде с острием.

При энергичном перемешивании местные различия в концентрации и температуре выравниваются. Конвекция уже не ограничивается только остриями, движение и диффузия распространяются и к плоским и углубленным частям поверхности, поэтому и осадки становятся более равномерными и гладкими.

Если заменить раствор азотнокислого серебра раствором его двойной цианистой соли, то никакого различия в интенсивности тока на плоском и остром катоде вообще не наблюдается. Но в растворе цианида серебра не получается и шероховатых осадков.

Наоборот, разница снова становится очень заметной в других растворах, дающих нитевидные кристаллы, например в растворе $Pb(ClO_4)_2$.

Она достигает в растворе, содержащем 80 г $Pb(ClO_4)_2$ и 40 г свободной $HClO_4$ на 1 л, 8—10%; возрастает при 10-кратном разведении этого раствора до 25%, а при 20-кратном до 50%.

Таким образом разница в разбавленных растворах (из которых осаждаются нитевидные кристаллы) больше и особенно заметна в тех случаях, когда удельный вес раствора при выделении металла сильно понижается. Но эта же разница еще ощутима и во многих концентрированных растворах, дающих нитевидные или ветвящиеся отложения.

Например, в 1 N растворе была обнаружена едва ощутимая разница, но при прибавлении $4NH_4Cl$ удалось с несомненностью установить, что эта разница достигла 5—8%¹.

Эти простые опыты довольно наглядно указывают на вероятность того, что причины образования мечевидных, игольчатых и копьевидных отложений сводятся большей частью, если не исключительно, к обусловленной конвекционными токами разнице концентраций, которая хотя и уменьшается при энергичном перемешивании, но не устраняется совсем. А если уже образовались длинные кристаллы, то приближение их к аноду служит причиной быстрого роста кристаллов. При недостаточном перемешивании электролита кристаллы растут быстрее на нижних частях катода, так как там скопляется более концентрированный, более тяжелый раствор.

¹ Прибавление хлористого аммония настолько повышает тенденцию к образованию нитевидных отложений, что Кольшюттер считал их различными не только количественно, но и качественно.

12. НЕРОВНОСТИ ОСАДКОВ И ПРИЧИНЫ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ (БУГОРКИ, ДЫРОЧКИ, ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОС И Т. Д.). ПОРИСТОСТЬ

Кроме только что описанных случаев появления шероховатости вследствие неравномерного роста кристаллов по всей поверхности, различают еще и такие, когда причину шероховатости следует искать в присутствии посторонних тел, а именно твердых примесей или возникающих при электролизе твердых или газообразных веществ.

Бугорки, появляющиеся на поверхности осадка в результате наличия твердых примесей в электролите, англичане называют термином *pits*, а процесс их возникновения — термином *pitting*; они образуются благодаря осаждению на поверхности катода посторонних, взвешенных в электролите или образующихся в катодной пленке твердых проводящих частиц, которые часто могут быть обнаружены внутри бугорков. *Pitting* часто наблюдается при осаждении железа, никеля, кобальта и цинка, реже при выделении меди или серебра и особенно редко при осаждении металлов из растворов двойных цианидов. Частицы, наличие которых является причиной *pitting'a*, попадают или извне, загрязняя электролит, или из анодного шлама, если не принимаются соответствующие меры, препятствующие проникновению шлама к катоду.

Если зародыш попал на такую частицу, задержавшуюся на катоде, он увеличивается так же, как выступающие кристаллики при слишком высокой плотности тока. Бугорки отделены от остального электролита, так же как и выступающие вершины или ребра кристаллов, более тонким слоем хуже проводящей катодной пленки. Это приводит к местному повышению плотности тока и быстрому росту бугорков.

Процесс появления и нарастания шероховатости осадка при слишком высокой плотности тока можно замедлить, повысив электропроводность катодной пленки введением проводящей соли, т. е. введением катионов, которые не разряжаются, не покидают катодной пленки, но сообщают ей большую электропроводность. Благодаря этому различия в плотностях тока по отдельным пунктам катода становятся меньше и маленькие выступающие кристаллики уже не будут пропускать повышенных количеств электричества.

Совершенно так же и на том же основании замедляется и рост бугорков при увеличении электропроводности катодной пленки за счет проводящей соли.

Маленькие дырочки, которые иногда просто, но не совсем точно называют порами, на иностранных языках называются образно *Pinholes* (англ.), *piques* (франц.), *Nadelstich* (нем.).

Если образование пор не вызвано недостатками основного металла, то они возникают в тех местах, где на электроде имеются маленькие или даже мельчайшие, едва видимые в микроскоп, пузырьки газа. Эти поры являются самым распространенным и самым

серьезным недостатком гальванических покрытий. Им и следует приписать то обстоятельство, что основной металл никогда не удастся совершенно покрыть тончайшим осадком и что даже в случае более толстых осадков все же остается некоторая неуверенность в непроницаемости покрытия. Они понижают ценность защитных покрытий, и средство к их устранению подняло бы гальванотехнику на более высокую ступень.

Уже в первой стадии образования осадка маленькие пузырьки, удерживающиеся на поверхности катода, могут привести к образованию таких пор. Свойства поверхности и природа катодного металла играют при этом определенную роль. На шероховатых и нечистых (особенно на жирных) поверхностях пузырьки водорода задерживаются легче; на стали и особенно на никеле или кобальте легче, чем на меди, на цинке легче, чем на олове. Кроме того, влияют:

1) инородные проводящие или непроводящие частицы, вкрапленные в катодный металл (например графит в чугуне) или просто попавшие на его поверхность; 2) pH; 3) большая или меньшая способность металла растворять газы; 4) величина перенапряжения; 5) поверхностное натяжение и 6) вязкость катодной пленки.

На поверхности металла задерживаются не только пузырьки водорода, но и другие газы, растворенные в электролите или выделяющиеся при электролизе (воздух, кислород, углекислый газ и др.); они тоже могут привести к образованию пор, если им удастся путем конвекции или катафореза достигнуть катода.

Коэн наблюдал, что пузырьки водорода в щелочных растворах заряжены отрицательно, а в кислых положительно¹. Если pH в катодной пленке ниже 7, то пузырьки водорода должны не только переноситься катафоретически к катоду, но и прилипать к нему. Действительно, то обстоятельство, что в присутствии желатины при электролизе цинка пузырьки водорода легче покидают катод, Фрелих склонен приписать свойству желатины изменять заряд пузырьков²; Тэнтон же объясняет это изменением поверхностного натяжения³.

В случае никеля сила, с которой пузырьки водорода удерживаются катодным металлом, значительно повышается при сравнительно высоких значениях pH (5,5—6,5) несомненно в результате присутствия гидрата закиси никеля в катодной пленке, что Макнотен и его сотрудники доказали путем многочисленных и тщательных опытов и объясняют это влиянием поверхностных сил⁴.

В то время как pitting усиливается при продолжительном электролизе, поры при увеличении толщины осадка понемногу начинают исчезать; в случае никеля на гладких поверхностях они

¹ Z. Electrochem. XXIX, 15, 1923.

² J. Chem. Soc. (London) CV, 714, 1914.

³ J. amer. El. XLI, 391, 1922.

⁴ Cf. Trans. Faraday Soc. XXIV, 497, 1928; XXIX, 729, 1933.

исчезают, когда толщина осадка превысит 0,025 мм. Со временем поры обыкновенно (но не всегда) зарастают металлом — медью значительно легче, чем никелем. Поэтому осадки, состоящие из чередующихся слоев меди и никеля, много плотнее, чем чисто никелевые такой же толщины.

Силы сцепления, удерживающие пузырьки газа на поверхности некоторых металлов, поразительно велики. Даже путем энергичного перемешивания их едва удастся удалить, а иногда только с помощью волосяной кисти.

Маленькие, но еще видимые простым глазом пузырьки сохраняют круглое сечение; они отклоняют силовые линии так, что под ними постепенно образуется кратеровидное углубление, которое, если оно не слишком велико, все же зарастает и захватывает пузырек, если он до конца держался на катоде. Если же пузырек перед этим был удален, то после него останется углубление, центр которого остается блестящим, в то время как стенки кратера оказываются матовыми. Пока пузырек держится, он мешает нормальному движению жидкости вверх, т. е. влияет на конвекцию, что приводит со временем к заострению кратеровидного углубления над ним.

Делаются попытки бороться с образованием пор путем повышения температуры, а если они образованы водородом, то путем введения окислителей (при электролизе никеля, например, вводится небольшое количество азотной кислоты или перекиси водорода). Иногда хорошо действуют комплексообразующие добавки (в случае электролиза никеля — добавки лимоннокислых солей), которые обеспечивают хорошее сцепление и, очевидно, вступают в обменную реакцию с гидратом окиси никеля. Иногда же вводятся капиллярно-активные вещества. Этими способами удастся ограничивать вредное влияние порообразования, но не устранить его совсем.

Большей частью пузырьки газа, приводящие к образованию пор, уже не различаются простым глазом, но часть их вырастает до больших пузырьков, которые и обуславливают шероховатость поверхности.

Низкое значение рН благоприятствует выделению водорода. В слабощелочных растворах двойных цианидов при не слишком высокой поляризации поры образуются в меньшем количестве, чем при работе с кислыми электролитами (например в случае золота, в меньшей степени — в случае меди). Наоборот, более высокое рН (4—7) способствует образованию веществ основного характера в катодной пленке, которые повышают сцепление между пузырьками водорода и поверхностью металла.

Этим, например, объясняется, что при электролизе никеля при рН, лежащем в пределах 4—6, поры образуются в большем количестве, а при более низком рН (2—3) в меньшем. В последнем случае пузырьки водорода легче удаляются с поверхности металла, хотя они и образуются в большем количестве.

Пузырьки газа, задерживающиеся на поверхности электрода, могут стать и причиной pitting'a, если одновременно образуется гидроокись, как это имеет место в случае никеля; гидроокись же образуется потому, что пузырьки газа затрудняют конвекцию, а это приводит к местному повышению pH. Частицы гидроокиси никеля, выделяющиеся вместе с газом, сами по себе не обладают металлической проводимостью; сначала они сообщают поверхности только некоторую шероховатость, но потом восстанавливаются до металла и могут быть обнаружены в виде черных включений (см. Специальную часть, гл. VI).

При более низких pH (ниже 3) pitting такого происхождения исчезает. В сильно кислых растворах в катодной пленке гидроокись не образуется, пузырьки легче отделяются от катода¹.

В области низких pH не обнаружено никакого параллелизма между количеством энергии, расходуемой на выделение водорода, и pitting'ом или образованием пор.

В связи с этим следует упомянуть и образование вертикальных полос, которые иногда покрывают всю поверхность катода.

Роза Виналь и Мак Даниель еще в 1912 г. наблюдали такие полосы при осаждении серебра из раствора азотнокислого серебра, если этот раствор перед электролизом был профильтрован через фильтровальную бумагу. Они предполагали, что это явление следует приписать влиянию следов фурфурола, содержащегося в фильтровальной бумаге. И действительно, образование полос наступало при введении очень малых количеств фурфурола в такие растворы, в которых полосы обычно не образуются. Ширина полос менялась с концентрацией, она, повидимому, является функцией удельного веса, т. е. зависит от конвекции.

Но совершенно такие же полосы появляются и при введении коллоидального серебра.

Салоз² получал сходные полосы при электролизе кадмия, вводя в электролит фильтровальную бумагу при плотности тока в 0,07 А/дм².

Вольвиль в свое время наблюдал образование полос на катоде при электролитическом рафинировании меди. Полосы появлялись при введении ионов хлора, и металл становился хрупким, повидимому благодаря образованию закисной хлористой меди на катоде.

Пузырьки газа, задерживающиеся в отдельных местах катода, тоже иногда могут привести к образованию полос.

Если эти явления еще полностью не объяснены, все же многое говорит за то, что они могут быть сведены к возникновению верти-

¹ Макнотен и его сотрудники (см. выше), затем Ферстер и Крейгер (Z. Elektrochem. XXIII, 406, 1925), также наблюдали, что pitting отсутствует при pH, меньшей 4. Этому противопоставляются сообщения Томпсона (J. Amer. Electrochem. Soc., XL, 333, 1922) и Монтилена и Косселя (там же 259, 1924), которые между прочим проследили другой тип образования pitting'a.

² Устное сообщение.

кальных токов жидкости. Всякие неровности, появляющиеся на поверхности катода, как-то: пузырьки газа, маленькие твердые частицы, попавшие на поверхность катода, нерастворимые соединения металлов, коагулировавшие или выделившиеся на катоде коллоиды (фурфурол благоприятствует образованию золя), механически препятствуют движению электролита вверх или вниз. Таким образом возникают полосообразные потоки электролита, чередующиеся с полосами неподвижного электролита, а так как движущийся и неподвижный растворы имеют различную концентрацию и различную электропроводность, то осадок получается полосатым.

13. ЗАМЕДЛЕНИЕ И УСКОРЕНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Выше мы ознакомились с теми основными факторами, которые способствуют вырастанию больших кристаллов, и с теми, которые этому мешают, т. е., наоборот, благоприятствуют возникновению новых кристаллитов и ведут к образованию мелкозернистых осадков. Такое влияние оказывают прежде всего те факторы, которые известным образом затрудняют осаждение металла и повышают поляризацию; к ним следует отнести: 1) уменьшение концентрации ионов металла (степени диссоциации), 2) повышение плотности тока, 3) понижение температуры и т. д.

Вполне вероятно, что и другие воздействия, усиливающие влияние этих и подобных им факторов, затрудняющих осаждение металла, должны вести к дальнейшему уменьшению величины зерен. В настоящее время это доказано опытным путем.

Влияние комплексобразования

Уже различный ход кривых $I-E$ для одного и того же металла в различных растворах его простых солей указывает, что те препятствия, которые должны быть преодолены, зависят от природы аниона. Так например, свинец очень легко осаждается из раствора азотнокислого свинца, в то время как осаждение его из раствора ацетата заметно затруднено — на это указывает значительно менее крутой подъем кривой $I-E$ для последнего раствора. Наличие небольших сопротивлений выделению металла, уменьшающихся с повышением температуры, обнаруживается и в растворах сульфатов большинства тяжелых металлов, как это видно по ходу кривых $I-E$. Эти сопротивления особенно велики в растворах многих комплексных солей, главным образом двойных цианидов меди, где они все же могут быть уменьшены путем повышения температуры. Те сопротивления, которые возникают в растворах сульфатов, могут быть объяснены склонностью последних давать внутренние комплексы; эта склонность возрастает от азотнокислых солей к сернокислым, уксуснокислым, молочнокислым и лимоннокислым.

Влияние коллоидов

Часто так же сильно, как и комплексобразование, действуют коллоиды, присутствующие в катодной пленке, независимо от того, были они введены в раствор или образовались во время электролиза. Их влияние даже превосходит влияние сильнейшего комплексобразования, — они могут вообще воспрепятствовать росту кристаллов.

Из коллоидов, образующихся во время электролиза и влияющих сильнейшим образом на характер осадка, прежде всего следует отметить гидроокиси металлов и их основные соединения. Способность металлов группы железа (Fe, Co, Ni) давать при высоком pH особенно мелкозернистые осадки должна быть объяснена влиянием их гидроокисей, которые являются коллоидами и при соответствующих pH образуются в катодной пленке.

Аналогичное и даже большее влияние оказывают и другие неорганические и особенно органические коллоиды; несомненно, хотя в большинстве случаев и более слабо, влияют также и высокомолекулярные органические соединения, такие, как бруцин, стрихнин, некоторые сахара, глюкозиды и пр.

Металлы, которые при определенных условиях выделяются в виде отдельных кристаллов или кристаллических нитей, при соответствующей добавке коллоида образуют местное скопление тончайших кристаллов (например Pb, Zn); те же металлы, которые дают плотные гладкие покрытия, при введении коллоида приобретают настолько тонкую структуру, что она может быть обнаружена только с помощью рентгеновских лучей.

Коллоиды, которые затрудняют образование кристаллов при катодном выделении металлов, всегда обладают способностью повышать поляризацию. Их влияние может быть объяснено тем, что они адсорбируются кристаллами металла, осаждающегося на катоде. Благодаря этому отдельные постоянно меняющиеся части поверхности катода покрываются тонкими, плохо проводящими пленками, и в этих местах рост кристаллов приостанавливается, в то время как на открытых в данный момент местах катода плотность тока повышается¹.

Это объяснение подтверждается тем, что из коллоидов тормозят образование кристаллов металла только такие, которые действительно металлом адсорбируются. Коллоиды затрудняют также и осаждение суспензий, препятствуют коагуляции зольей металлов, являясь для них защитными коллоидами, и оказывают это действие только в тех случаях, когда они адсорбируются частицами металла данного золя. Вернику² удалось доказать, что сила задерживающего влияния различных коллоидов и высокомолекулярных

¹ И из комплексных солей вместе с металлом очень часто выделяются труднорастворимые соединения, обуславливающие поляризацию и задерживающие рост кристаллов, см. Hoeling, Z. Elektrochem. XXII, 286, 1916.

² Electroplaters' a. Depositors Soc., IV, 25, 1928.

органических соединений на образование кристаллов серебра убывает точно в том же порядке, в каком убывает и их защитное действие на коллоидальное серебро.

Он определял число кристаллов серебра, осажденного при одной и той же плотности тока, из чистого раствора азотнокислого серебра и из этого же раствора с некоторыми добавками. Без всяких добавок число кристаллов достигало $71 \cdot 10^4$; при введении 0,02% β -нафтола оно понижалось до $28 \cdot 10^4$, а при введении 0,02% декстрозы до $31 \cdot 10^4$. Ни одно из этих веществ не оказывает защитного действия в растворе коллоидного серебра. Наоборот, перечисленные ниже вещества, расположенные в порядке их возрастающего защитного действия, будучи введены в электролит, вызывают увеличение числа кристаллов, приходящихся на единицу поверхности:

	Число кристаллов на 1 см ²
0,02% крахмала	$218 \cdot 10^4$
0,02% клея акации	$356 \cdot 10^4$
0,02% гуммиарабика	$380 \cdot 10^4$
0,02% желатины	$335 \cdot 10^4$
0,02% траганта	$523 \cdot 10^4$

Под микроскопом видно, что при введении коллоидов кристаллики уменьшаются в размерах, более плотно прилегают друг к другу и кажутся более светлыми. Исключением является декстрин, не проявлявший защитного действия, но увеличивающий число кристаллов до $554 \cdot 10^4$. В присутствии этой добавки кристаллы принимают темную окраску¹.

Даже в присутствии следов коллоидов структура плотных осадков иногда становится настолько тонкой, что ее уже нельзя различить под микроскопом. Такое влияние оказывают только те коллоиды, которые под действием тока движутся к катоду. Они скапливаются таким образом около катода, и неудивительно поэтому, что даже в малом количестве коллоиды могут оказывать очень заметное влияние. В большинстве случаев маленькие коллоидальные частицы переходят в металлический осадок, так как коллоиды сами по себе являются слабыми (обычно амфотерными) электролитами², они могут разряжаться на катоде или же достигают катода путем катафореза, и маленькие частицы, адсорбируясь поверхностью металла, механически захватываются растущим осадком³. Но каким

¹ Относительно особого влияния декстрина см. Специальную часть, гл. IV, Цинк.

² Биллитеру первому удалось показать (Z. Phys'k. Chem. XLVII, 131, 1904), что коллоиды являются слабыми электролитами с одним ненормально большим ионом; сами по себе незаряженные коагулированные коллоиды или суспензии, адсорбируя ионы, приобретают способность перемещаться в электрическом поле.

³ Коллоиды, катафоретически перенесенные к катоду, должны так обезвоживаться электроосмотически. На эту деталь и ее следствия до сих пор, видимо, еще не обращали внимания.

из этих двух путей коллоиды непременно попадают в катодный продукт, пока еще не установлено.

Мари и Бюффа¹, изучая электролиз раствора сернокислой меди, содержащего желатину, не только установили, что желатина попадает в осадок металла, но показали путем тщательных исследований, что ее количество чрезвычайно велико и что желатина к тому же вносит в осадок гидратированную сернокислую медь (в количестве, равном примерно половине ее собственного веса). При электролизе раствора, содержащего 25% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,5% желатины, при pH, равном 3, и плотности тока 0,8—1,15 А/дм² осаждается металл следующего состава: 95,44—96,35% Cu, 2,93—2,28% желатины и 1,5—1,28% сернокислой меди.

Кроме того, они установили, что в присутствии желатины потенциал выделения меди становится отрицательнее, т. е. она вызывает своего рода перенапряжение, величина которого является функцией концентрации желатины в растворе.

Концентрация желатины г/л	Перенапря- жение V
0,25	0,0095
0,50	0,0178
1,00	0,0254
1,50	0,0398
5,00	0,0437

Характер изменения перенапряжения с возрастанием концентрации желатины указывает на то, что перенапряжение является следствием адсорбции и что адсорбция² эта электростатическая.

Другие авторы, например Фузейя, придерживаются взгляда, что коллоиды образуют комплексы с ионами металла и как таковые выделяются на катоде. Образование таких комплексов в некоторых случаях доказано с достаточной достоверностью, но количество осаждающейся желатины не находится в прямой пропорциональности с количеством металла, как следовало бы ожидать, принимая эту точку зрения.

Поэтому в настоящее время сведение к адсорбции является наименее искусственным толкованием опытных фактов. Наблюдающееся перенапряжение подтверждает вероятность такого толкования, так как перенапряжение при повышении концентрации стремится к некоторому пределу и убывает с повышением температуры.

И другие побочные явления, к которым мы возвратимся позднее, особенно уменьшение прочности, с которой осадок удерживается на катоде, также могут быть хорошо согласованы с последним толкованием; но они позволяют сомневаться, является ли адсорбция чисто электростатической; последнее тем более сомни-

¹ Journ. Chim. Phys. XXIV, 470, 1927.

² См. Audubert и. Quintin, Journ. Chim. Phys. XXIII, 176, 1926.

Таблица 9

Плотность тока A/dm^2	Перенапряжение		Вид осадка
	V	%	
0,20	0,0492	3,94	Блестящий
0,40	0,0506	4,04	"
1,11	0,0513	4,08	Матовый
2,50	0,0517	4,12	"

тельно, что перенапряжение почти не зависит от плотности тока. Мари и Бюффа¹ нашли, что оно чрезвычайно медленно возрастает с ее повышением (табл. 9).

В том, что катодная поляризация благоприятствует чисто химическому процессу адсорбции составных частей электролита, движущихся к катоду, нет ничего необычного, а также вполне правдоподобно и то, что заряженные частицы, попадая в катодный продукт, скопляются преимущественно в тех местах, где плотность тока особенно велика, т. е. на вершинах и ребрах кристаллов, мешают их росту и способствуют образованию мелкозернистых и поэтому более твердых осадков. Повышение твердости становится заметным только после того, как слой металла достигнут некоторой вполне определенной толщины. Хозерсол, например, наблюдал, что медь, осаждаемая в присутствии желатины, фенола или декстрина, приобретает определенный характер и, главное, определенную твердость только через некоторое время после начала электролиза. Конечно, в исключительных случаях может иметь место и то, что коллоидные частицы, адсорбируя ионы металла, вместе с последними достигают катода и при разряде иона отделяются, не попадая в катодный металл, но все же влияя на характер осадка; причина этого влияния лежит в том, что ион металла, до разряда связанный с коллоидной частицей, обладает большим объемом, чем в значительной степени определяется место его разряда.

Многие авторы считают, что коллоидальный гидрат окиси алюминия и желатина способствует образованию мелкозернистых осадков² цинка при его выделении из растворов сернокислого цинка и тем не менее во многих случаях в электролитном цинке не удается обнаружить ни малейших следов ни алюминия ни желатины³. Этот и некоторые аналогичные факты заставляют предполагать⁴, что коллоид в таких случаях действует подобно сите или диафрагме, облегаяющей катод в некоторых местах и препятствующей там осаждению металла. Но из этого представления пока нельзя сделать каких-либо конкретных выводов⁵. В громадном же большинстве случаев коллоид, задерживающий рост кристаллов, выделяется

¹ См. сноску ¹ на стр. 80.

² Влияние желатины на характер осадков электролитического цинка некоторыми авторами оспаривается (см. ниже).

³ Томпсон (Trans. Amer. Electrochem. Soc. L, 193, 1926). Пангаузер, наоборот, находил следы алюминия в цинке. Galvanotechnik, 7 Aufl.

⁴ Engelhardt, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXI, 322, 1912.

⁵ Engelhardt, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXI, 322, 1912.

вместе с металлом, и это, к сожалению, вредно влияет на качество катодного продукта. Коллоид, способствуя образованию мелкозернистого осадка, изменяет одновременно его механические свойства, делает его хрупким и рыхлым, вызывает внутренние напряжения (см. ниже) и т. д. Органические частицы, захваченные металлом, соли и вода, увлекаемые ими, приводят к тому, что при сильном нагревании металл покрывается пузырями, так как захваченные примеси образуют газообразные продукты.

Распределение коллоида в металле тоже не всегда бывает равномерным, — часто он отлагается слоями. На шлифе видно, что эти слои располагаются параллельными рядами, если электролит при осаждении не перемешивался; при энергичном же перемешивании они дают сдвиги, которые могут быть настолько сильными, что слои беспорядочно переплетаются, образуя нечто, подобное сетке¹.

Все коллоиды, которые сильно задерживают рост кристаллов, всегда портят внешний вид осадка, если их концентрация превосходит некоторую, всегда очень малую, величину. Так как коллоиды осаждаются вместе с металлом, их концентрация непрерывно убывает, и постоянство их воздействия может быть сохранено только при условии непрерывного введения коллоидов в раствор малыми порциями. Поэтому применение коллоидов является деликатной мерой, которая требует осторожности; контроль же очень труден, так как коллоиды в электролите обыкновенно не могут

¹ A. Sieverts u. W. Wippelmann, Z. anorg. u. allg. Chem. XCI, 1; XCIII, 332, 1912.

Эти явления побудили Грубе и Реуса (Z. Elektrochem. XXVII, 45, 1921) принять, что первичный катодный осадок должен быть дисперсным и легко деформируемым. Окончательный же осадок должен получаться из первичного только в результате его вторичного распада на два слоя, из которых один обогащен металлом и другой коллоидом. При электролизе раствора сернистой меди, содержащего желатину, сначала выделяется медь, богатая желатиной; одновременно избыточная желатина коагулирует и мешает образованию больших кристаллов. Богатый желатиной осадок меди должен постепенно уплотняться в результате сближения частиц металла, а желатина при этом должна выесниться и образовывать слой, облегающий медь. Периодическое повторение этого процесса и должно являться причиной слоистости.

Но доказать, что процесс идет в две стадии и, в особенности, что дисперсный, проинизанный желатиной металл в конце концов уплотняется, невозможно. Аналогичные процессы вообще неизвестны. И было бы более чем смело делать какие-либо обобщения.

При электролизе металлов группы железа, который сопровождается при $pH=5-6$ образованием коллоидальной гидроокиси металла, также иногда наблюдается слоистость, которая появляется даже тогда, когда плотность тока совершенно не изменяется и ток не прерывается. Может быть естественнее объяснить эту слоистость тем, что гидрат окиси металла накапливается около катода (особенно при возрастающем pH) и периодически выпадает, когда произведение растворимости оказывается превзойденным.

Как только часть адсорбированной желатины при электролизе меди окажется включенной в осадок, уже появляется возможность периодического образования слоев желатины или периодического коагулирования, и нет необходимости привлекать для объяснения слоистости неизвестные и сложные явления. Изменяемость желатины (см. стр. 93) объясняет известную периодичность простейшим образом.

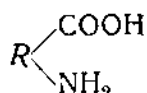
быть аналитически обнаружены¹ и количественно определены, тем более, что во многих случаях даже неизвестно, какая составная часть оказывает описанное выше влияние.

При осаждении более благородных металлов (таких, как медь) из растворов, содержащих коллоиды, перемещающиеся к катоду, получается слой металла, который впоследствии нельзя нагревать или накаливать, не ухудшая его формы. Свинец и олово, обладающие низкими точками плавления, никогда сильно не нагреваются; при их осаждении в присутствии органических коллоидов приходится сталкиваться с другими затруднениями.

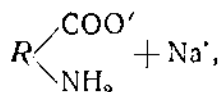
Органические коллоиды при осаждении цинка не должны попадать в металл. Этому мешает высокое значение рН в катодной пленке, обычное при электролизе цинка².

Коллоиды, с которыми приходится иметь дело, являются амфотерными электролитами, т. е. такими, которые могут отщеплять Н⁺ и, приобретая отрицательный заряд, перемещаться к аноду или, наоборот, отщеплять простой анион и, приобретая положительный заряд, двигаться к катоду. В сильнокислом растворе (низкое рН) отщепление Н⁺ затрудняется, а отщепление аниона облегчается, поэтому коллоид приобретает положительный заряд и движется к катоду. В менее кислом или щелочном растворе (высокое рН) имеет место обратное явление — коллоиды приобретают отрицательный заряд и переносятся от катода к аноду.

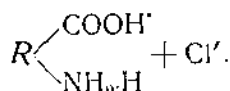
Так например, желатина (молекулярный вес 5000—15 000), строение которой соответствует схеме



при рН, лежащих выше 4,7, диссоциирует так:



а при рН, лежащих ниже 4,7, так:



В первом случае коллоидный остаток образует анион, а во втором катион.

¹ Желатина может быть количественно определена по способу Марри и Бьюффа путем осветления раствора после прибавления бихромата. Под влиянием света образуются красновато-коричневые нерастворимые хлопья, которые могут быть отфильтрованы.

² Frölich, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVI, 67, 1924.

Обращение процесса переноса по Биллитеру¹ наступает при потенциале водородного электрода, равном 0,486 V.

В соответствии с этим Фрелих нашел, что обращение происходит при $pH = 4,7$. Так как в катодной пленке цинка pH выше, то коллоид, достигнув пленки, должен в ней задержаться, потому что он отталкивается катодом.

Следует ли вообще, поэтому, приписывать задержку роста кристаллов цинка в присутствии желатины декстрина и пр. влиянию коллоидов, а не каким-либо другим физическим изменениям (например возрастанию вязкости), пока еще не выяснено.

Но едва ли можно сомневаться в том, что металлы группы железа, осаждаемые при высоких pH (5—6), обязаны своей тонкой структурой влиянию коллоидной гидроокиси металла, образующейся при электролизе и переходящей в металл; наоборот, металл не содержит окиси, если осаждение велось при более низких pH , но и структура его в этом случае оказывается более грубой.

Влияние механических воздействий

Рост кристаллов может задерживаться и под влиянием механических воздействий. Выше кратко уже указывалось (см. стр. 34), что при электролитическом осаждении металлов на свежей поверхности сначала всегда возникают маленькие кристаллиты, из которых только постепенно развиваются большие кристаллы — тем большие, чем толще осадок.

Если механически воспрепятствовать росту первых кристаллитов хотя бы путем деформирования или сошлифовывания наиболее активных пунктов, которыми являются небольшие выступы, то на катодной поверхности не смогут возникать образования, оказывающие ориентирующее влияние на разряжающиеся при дальнейшем электролизе ионы металла, и поэтому последний будет выпадать в мелкокристаллической форме с особенно гладкой, часто зеркальной, поверхностью.

Шлифовать катоды во время осаждения можно или с помощью твердых измельченных веществ (например песка), взвешенных в энергично перемешиваемом электролите, или с помощью полированного агата, которым под некоторым давлением проводят взад и вперед по поверхности катода.

Впервые последний способ был применен Эльмором для получения абсолютно гладких медных труб путем осаждения меди на вращающиеся цилиндрические катоды.

Цилиндрические катоды погружаются в электролит только своей нижней половиной. В то время как цилиндры проходят по воздуху, вдоль их поверхности медленно двигаются взад и вперед шлифующие агаты, оставляя на поверхности тонкие винтообразные

¹ Drudes Ann. Physik., XI, 903, 937, 1903; Bennewitz, Z. Physik. Chem. CXXIV, 115, 1926.

линии. Считается, что зародыши кристаллов вдоль этих линий разрушаются. Таким образом электролиз ведется периодически, и в те моменты, когда медь соприкасается с воздухом, на ней могут образоваться следы окиси. Это обстоятельство может приобрести известное значение (см. Рекристаллизация).

На шлифе полученного таким способом осадка всегда видна слоистость (фиг. 36—39)¹, а если катод не был гладким, то во многих случаях можно даже видеть, как влияет шлифование агатом на направление роста кристаллов — это влияние настолько велико, что направление может даже измениться на обратное (фиг. 37).

Такие осадки приобретали зеркальный блеск, если катоды обладали не слишком неровной поверхностью, но их следует считать перешлифованными, если слоистость идет так далеко, как, например, видно на фиг. 36—38, потому что это ведет к нарушению механической связи. При более слабом шлифовании можно получать еще очень гладкие поверхности, не вызывая образования такой сильной слоистости.

При соблюдении особых мер можно получить совершенно гладкий металл, так что слоистость будет совсем незаметна, и механические свойства металла, его термическая устойчивость и пр. не ухудшатся. На фиг. 39 воспроизведен шлиф медного осадка, полученного таким способом.

Если при шлифовании происходит частичное окисление осаждаемого металла, то при последующем нагревании внутри осадка могут образоваться пустоты, вследствие чего осадок будет пористым и может начать расслаиваться (фиг. 40).

Насколько энергичным должно быть шлифование, зависит, конечно, от природы и особенно от твердости данного металла. Никель приходится шлифовать значительно сильнее, чем медь, чтобы получить сравнимый эффект. На фиг. 41 представлен шлифованный никель, который шлифовался гораздо сильнее, чем все наиболее сильно шлифованные медные пробы².

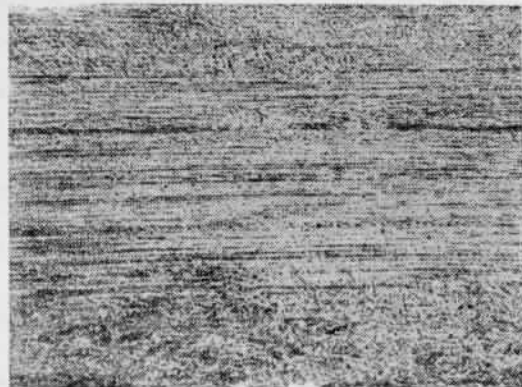
Шлифованный металл обладает несколько большим удельным весом и большей твердостью, чем нешлифованный.

Влияние условий, препятствующих образованию зародышей

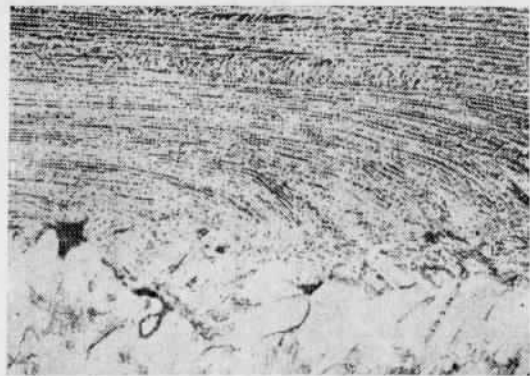
Если имеются факторы, тормозящие рост кристаллов или даже совсем его прекращающие, то может случиться и обратное, т. е. может замедлиться или прекратиться образование новых зародышей, так что имеющиеся кристаллиты, если можно так выразиться, будут вынуждены расти.

¹ Неопубликованные исследования Биллитера.

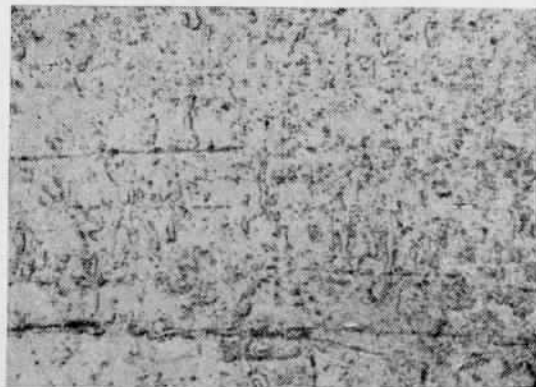
² Согласно более раннему патенту Пфангаузера шлифование можно вести и в растворе, пользуясь агатом, прижимаемым снизу. Слой окиси при таком способе должен быть тоньше. По способу Биллитера катоды шлифуются в жидкости, так что соприкосновение их с воздухом вообще исключается.



Фиг. 36



Фиг. 37



Фиг. 38



Фиг. 39

Такой случай, например, имеет место при осаждении металла на катоде, покрытом тончайшим изолирующим слоем жира, парафина, воска и т. п.

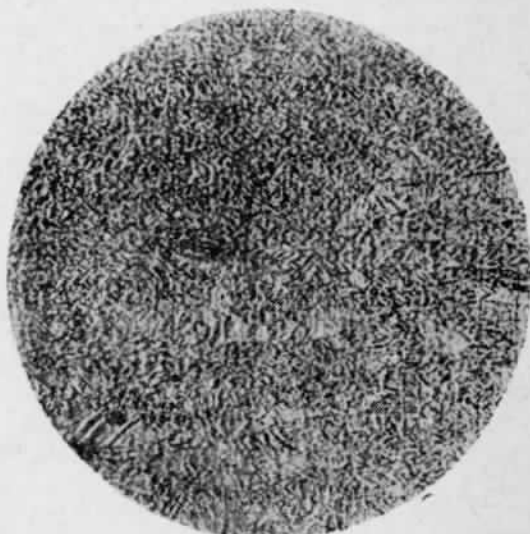
Как показали Мари и Тон¹, электрическое сопротивление такого слоя жира падает сначала быстро, затем медленнее и приближается, наконец, к некоторому предельному значению, которое все же выше такового для чистой металлической поверхности. Если растворить осевший на катоде металл и снова повторить опыт, то ход падения сопротивления во время электролиза окажется тем же самым. Падение сопротивления следует приписать тому, что поры во время электролиза заполняются металлом по всей вероятности вследствие стенолиза, при котором катодная плотность тока больше, чем анодная.

На шлифах полученных таким способом непрочных осадков, например осадков меди, нельзя обнаружить, что на катоде сначала осаждался слой мельчайших кристаллов, из которых только постепенно образовались большие, как это видно на фиг. 15 а и 15 б; наоборот, здесь непосредственно с поверхности быстро вырастают большие кристаллы. Объяс-

няется это тем обстоятельством, что кристаллиты, образовавшиеся в порах, вынуждены расти, потому что здесь не представляется возможности для возникновения новых зародышей.



Фиг. 40



Фиг. 41

¹ Journ. Phys. Chim., XXIX, 569, 1932.

14. КРОЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ. РАБОТА В ГЛУБИНУ

Насколько трудно получить однородное магнитное поле больших размеров, настолько же трудной задачей является покрытие плоского катода совершенно равномерным слоем электролитного металла. Для этого прежде всего нужно создать ванну, в которой силовые линии между параллельными электродами шли бы прямолинейно, параллельно друг другу, и распределялись совершенно равномерно в течение продолжительного времени.

Это еще удастся, если одинаковые по размерам и параллельные друг другу электроды совершенно охватывают всю массу электролита, т. е. если электроды своими краями прилегают к внутренним стенкам сосуда и сверху выступают над уровнем электролита. И даже при таком расположении (при котором края и выступающая часть катода совсем не покрываются осаждаемым металлом) распределение металла по поверхности катода лишь в исключительных случаях оказывается совершенно равномерным, и это достигается лишь путем применения особых мер предосторожности, к которым относятся: энергичное перемешивание электролита, применение малых плотностей тока, получение тонкого осадка и т. д. Почти всегда сверху по линии соприкосновения электрода с уровнем жидкости осадок получается более толстым, может быть потому, что раствор на поверхности ванны, имея несколько иной состав, лучше проводит¹, а может быть и потому, что сверху собираются несколько более теплые слои раствора.

На практике приходится довольствоваться лишь приблизительной равномерностью и, если возможно, подвергать осадки последующей обработке (например полировке), а в случае получения листового металла, когда осаждаются толстые слои, прокатке и пр.

В большинстве случаев оказывается необходимым прежде всего покрыть основной металл плотным, сплошным и хорошо держащимся осадком, и (например при получении листового металла) не так уж важно, если в некоторых местах осадок будет несколько толще, — лишь бы при этом не был превзойден некоторый предел и в других местах в результате неравномерного распределения осадок не оказался бы слишком тонким. Последней опасности легко избежать при получении тонких, а первой — при получении толстых покрытий.

Насколько неравномерно распределяются силовые линии в некоторых ваннах, даже в случае применения приблизительно одинаковых по размерам и параллельно расположенных электродов, видно из фиг. 42, на которой показано распределение плотности тока в хромо-вых ваннах по данным Шнейдевина².

¹ Более быстрое разъедание растворимых анодов сверху по линии их выхода из электролита отчасти может быть приписано тому же обстоятельству, но в данном случае гораздо сильнее сказывается совместное влияние кислорода и раствора.

² Bull. Eng. Res. Univ. Michigan, 10, 48, 1928.

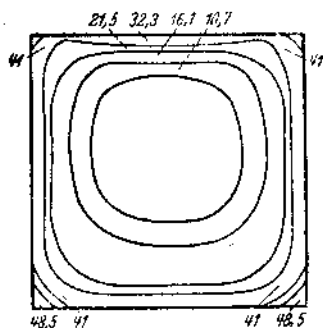
В этом случае неравномерность распределения имеет особое, иногда даже решающее значение, так как хромирование дает удовлетворительные результаты только при вполне определенных, довольно высоких плотностях тока, изменять которые можно лишь в довольно узких пределах. В других случаях, например в кислых медных ваннах, различия не так велики. Неравномерность распределения зависит не только от геометрического расположения электродов относительно стенок, дна ванны и друг друга, но и от других условий (температуры, перемешивания электролита, величины плотности тока, а также индивидуальных особенностей, которыми характеризуется каждый тип электролитов). Но если даже на плоских электродах и не удастся получить совершенно равномерные осадки, то при гальваническом покрытии предметов, имеющих неправильную форму, неравномерность легко может превзойти допустимый предел.

Вот почему выявление этих соотношений и установление индивидуальных особенностей отдельных ванн являются важнейшей задачей гальванотехники.

На основании предыдущего можно принять, что сила частичного тока, проходящего от каждой точки анода к каждой точке катодной поверхности, прямо пропорциональна разности потенциалов между этими точками и обратно пропорциональна сопротивлению, преодолеваемому током на пути между этими точками. К такому заключению приводит закон Кирхгофа.

Незащищенные ребра электродов являются поэтому пунктами, на которые приходится большее число силовых линий по сравнению с расположенными друг против друга плоскостями; металл осаждается и на обратной стороне катодов, так как и туда попадают силовые линии, на долю которых при условии устранения других препятствий приходится тем меньшее количество тока, чем они длиннее. Таким образом толщина осадка по краям является наибольшей, на передней стороне катода она медленно убывает от краев к середине, на обратной стороне убывает к середине очень быстро. Неодинаковые размеры электродов, слишком большое свободное сечение электролита, увеличение расстояния между электродами и пр., — все это влияет на степень неравномерности осадка и легко может быть учтено, так же как и влияние местных разниц в расстояниях между электродами (в случае применения непараллельных и неплоских электродов).

Ясно, что неравномерность будет тем меньше, чем дальше друг от друга располагаются электроды. Из практических соображений обыкновенно стараются по возможности уменьшить расстояние



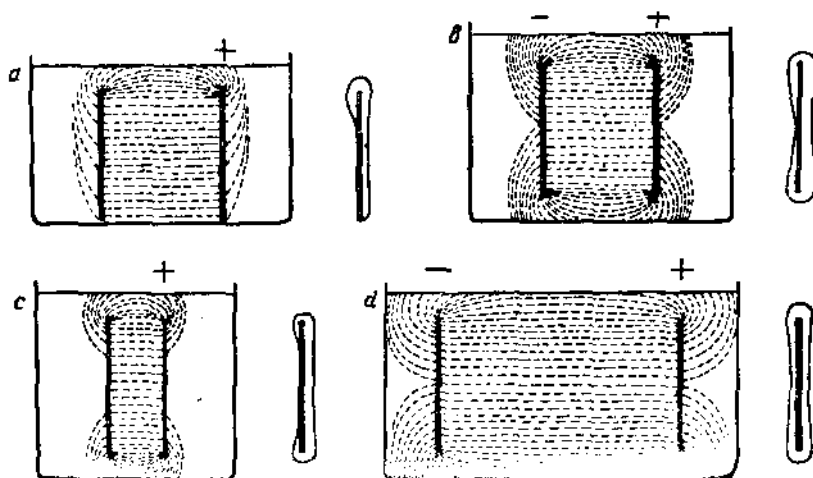
Фиг. 42

Цифры указывают плотность тока, вычисленную по толщине слоя в соответствующих местах покрытия

между электродами, чтобы снизить тем самым сопротивление ванны и рабочее напряжение; все же в сомнительных случаях следует пренебречь этим преимуществом и работать с большим расстоянием между электродами, чтобы обеспечить возможно равномерное распределение силовых линий.

Совершенно равномерные покрытия можно получить на цилиндрических телах, которым при электролизе сообщается вращение вокруг их продольной оси и поступательное движение вдоль параллельно расположенных анодов. Таким способом, например, покрываются металлом проволока и валы.

В тех случаях когда толщина осадков, образовавшихся за одинаковое время, во всех местах остается точно пропорциональ-



Фиг. 43. Схема распределения линий тока и толщины осадка

ной силе тока и когда разность потенциалов распределяется равномерно, осадок все же получается неравномерным даже при употреблении двух плоских параллельных электродов.

На фиг. 43 а, б, с, д показано схематически, как появляется эта неравномерность. На каждой из фигур слева представлено примерное распределение силовых линий, а справа дан разрез катода, несколько утрированный.

Даже в случае параллельных электродов толщина осадка в углублении катода, расположенного против плоского анода, оказывается настолько меньше, чем на выпуклых местах, что иногда углубление практически совсем не покрывается.

К счастью, целый ряд побочных процессов имеет следствием выравнивание осадка. Если в результате этих процессов углубления катодов лучше покрываются осадком из данного электролита, то говорят о работе в глубину и способности электролитов

действовать таким образом называют рассеивающей способностью.

Двумя важнейшими факторами, повышающими способность электролита работать в глубину, являются:

- 1) повышение поляризации при возрастании плотности тока, и
- 2) уменьшение катодного выхода по току при возрастании плотности тока.

Поляризация, кроме всего прочего, является функцией температуры. Как правило, она становится меньше при более высоких температурах (тогда поляризационная кривая поднимается круче). В соответствии с этим и рассеивающая способность ванны различна при различных температурах; в большинстве случаев при высоких температурах она меньше.

Другие факторы тоже ослабляют рассеивающую способность, если они понижают поляризацию катода. Повышение концентрации ионов осаждаемого металла и более энергичное перемешивание раствора оказывают в этом направлении особенно сильное влияние. Конечно, такие правила нельзя считать безусловно применимыми во всех случаях, так как многое зависит от формы катода и других побочных обстоятельств. Так например, оба последних фактора при особых условиях могут, наоборот, местами повысить рассеивающую способность, если они содействуют прекращению или по меньшей мере ослаблению обеднения электролита, наступающего в мешкообразных углублениях катода.

Повышение электропроводности электролита увеличивает способность ванны работать в глубину, но при условии, что одновременно не слишком уменьшается поляризация: в хорошо проводящих электролитах достаточно незначительной разности потенциалов, чтобы ток проникал в углубления; выравнивающее влияние поляризации здесь сказывается сильнее, чем в слабо проводящих электролитах, где падение напряжения к углублениям настолько велико, что они могут быть выравнены только сильной поляризацией.

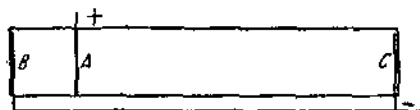
Добавки индифферентных веществ (таких, как коллоиды) иногда очень сильно повышают способность ванны работать в глубину отчасти потому, что повышается поляризация, так как коллоиды, образуют в местах более высокой плотности тока нечто, подобное тонкой, плохо проводящей пленке, отчасти же потому, что обладают способностью снижать выход¹ при возрастании плотности тока.

Величина общей плотности тока тоже значительно изменяет способность ванны работать в глубину, потому что скорость возрастания поляризации и скорость падения выхода при возрастании плотности тока различны в различных областях плотности тока, т. е. здесь мы имеем дело с двумя факторами, которые, конечно, не

¹ Известно, например, что введение желатины снижает выход по току при электролизе цинка (Röntgen u. Felchner, Arch. Erzbergb. Metallhüttenwesen, II, 26, 1932).

всегда влияют в одном и том же направлении, так как поляризация в большинстве случаев возрастает быстрее при малых плотностях тока, а выход по току в некоторых растворах быстрее убывает только при более высоких плотностях тока.

Положение потенциала выделения данного иона при этом часто является решающим. Если на катоде одновременно могут разряжаться несколько ионов, например ион металла и ион водорода, то при возрастающей плотности тока увеличивается доля тока, расходуемого на выделение менее благородного иона. Если ион металла обладает более положительным потенциалом, то при возрастании плотности тока выход убывает. Если же положительнее потенциал водорода, то выход металла при возрастании плотности тока увеличивается. При незначительной разнице в потенциалах выделения обоих ионов изменение выхода по току может быть очень большим. Это явление выступает особенно четко при осаждении меди из цианистых растворов, но часто становится неотчетливым, если выделение водорода при более высоких плотностях тока сопряжено с преодолением растущего перенапряжения, как это, например, имеет место в случае цинка.



Фиг. 44

Мы видим теперь, что для определения величины, характеризующей способность ванны работать в глубину, могут быть установлены общие правила, но эта величина зависит от столь многих обстоятельств, что для нее очень трудно выбрать какую-либо точную меру.

В 1923 г. Херинг и Блум¹ впервые сделали попытку установить такую меру. Они определили увеличение рассеивающей способности как выраженное в процентах возрастание отношения количеств выделившегося металла к отношению первичного распределения тока². Для опытов они пользовались прямоугольным сосудом, в обоих концах которого располагались одинаковые по размерам, параллельно включаемые катоды В и С; сетчатый анод А, заполняющий все сечение ванны, располагался так, чтобы расстояние от него до одного из катодов в пять раз превышало расстояние до другого катода (фиг. 44).

В ваннах, не работающих в глубину, в таком электролизере на ближнем катоде осаждается в пять раз больше металла, чем на дальнем. Чем больше рассеивающая способность, тем меньше разница в количествах металла, осажденного одновременно на обоих

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIV, 313, 1923; Haring, *ibid.*, XLVI, 107, 1924.

² The improvement in per cent, of the metal distribution ratio, above the primary current distribution ratio.

катодах. Херинг и Блюм выражают рассеивающую способность следующим образом:

$$\text{Рассеивающая способность} = \frac{K - \frac{M_n}{M_f}}{K} 100,$$

где K — отношение расстояний между электродами (в их опытах 5:1, т. е. 5); M_n — количество металла, выделившегося на ближнем катоде; M_f — на дальнем. Если

$$M_n : M_f = 5 : 1,$$

то выражение $\frac{5-5}{5} \cdot 100$ равно нулю и рассеивающая способность равна нулю.

Рассеивающая способность достигнет наибольшего возможного значения тогда, когда на обоих электродах выделится одинаковое количество металла, т. е. когда $M_n : M_f$ будет равно единице; тогда рассеивающая способность, вычисленная по приведенной формуле, будет равна 80%, что и является максимумом.

О размерах влияния описанных выше факторов на рассеивающую способность можно судить на основании следующих примеров.

В 1,5 N растворе CuSO_4 , содержащем 1,5 грамм-эквивалента H_2SO_4 в 1 л, рассеивающая способность при 21° была найдена равной:

						Разность потенциалов V
9,6%	при	средней	плотности	тока	в 50 А/м ²	0,039
9,4%	"	"	"	"	100 "	0,073
8,2%	"	"	"	"	150 "	0,097
7,4%	"	"	"	"	200 "	0,120

Под средней плотностью тока подразумевается отношение:

$$\frac{\text{Общая сила тока}}{\text{Поверхность обоих катодов}}$$

(каждый катод имел поверхность, равную 1 дм²).

Падение рассеивающей способности с возрастанием плотности тока совершенно очевидно; ему соответствует более медленный рост поляризации (см. последний столбец, в котором показаны разности потенциалов между обоими катодами при соответствующих плотностях тока); при возрастании плотности тока в четыре раза разность потенциалов возрастает от 0,039 не до 0,156, а до 0,120.

Еще сильнее сказывается влияние температуры: при средней плотности тока в 100 А/м² рассеивающая способность падает при повышении температуры на 45° с 9,4 до 2,2%; разность потенциалов между обоими катодами одновременно уменьшается от 0,073 до 0,022 V.

Подобным же образом, хотя и несколько слабее, влияет перемешивание электролита путем продувания воздуха; рассеивающая

способность при 21° уменьшалась с 9,4 до 3,4%, а разность потенциалов от 0,073 до 0,028 V.

Повышение концентрации CuSO_4 при неизменном содержании H_2SO_4 также приводит к понижению рассеивающей способности:

Концентрация CuSO_4	Рассеивающая способность %	Разность потенциалов V
1 N	10,8	0,080
1,5N	9,4	0,073
2 N	7,2	0,064

Повышение концентрации серной кислоты при постоянной концентрации сернокислой меди (1,5 N) увеличивает рассеивающую способность, но не вызывает параллельного возрастания разности потенциалов:

Концентрация H_2SO_4	Рассеивающая способность %	Разность потенциалов V
0,5 N	4,0	0,068
1 N	6,6	0,072
1,5 N	9,4	0,073
2 N	10,8	0,068

Еще более сильное влияние иногда оказывают добавки органических коллоидов: рассеивающая способность возрастает с 9,4% от прибавления на 1 л:

		Разность потенциалов V
10 г декстрина	до 12,20%	0,05
0,2 „ желатины	„ 10,40% „	0,08
0,2 „ „ при 50 А/м	„ 18,00% „	0,085

Наоборот, сернокислый алюминий почти не влияет. Он даже понижает рассеивающую способность на 0,5—1%.

Но наибольшей рассеивающей способностью отличаются растворы комплексных солей. Так например, в растворе, содержащем 22,5 г CuCN (0,25 N), 30 г NaCN (0,6 N) и 15 г Na_2CO_3 (0,3 N) на 1 л, получены результаты, представленные в табл. 10.

Таблица 10

Темпе- ратура °C	Выход по току, %		Рассеива- ющая способ- ность, %	Средняя плотность тока, А/м ²	Разность потенциалов V
	n	f			
21	61,4	80,2	36,0	25,0	0,150
21	49,1	75,4	40,2	50,0	0,140
45	87,3	97,1	45,0	25,0	0,285
45	72,4	97,1	41,8	50,0	0,260

Введение небольшого количества гипосульфита, практикуемое для увеличения блеска (см. Специальную часть), немного понижает поляризацию, не оказывая заметного влияния на рассеивающую способность.

Сходные в общих чертах соотношения обнаруживаются и при изучении электролиза сернокислого или хлористого никеля¹.

Рассеивающая способность также уменьшается с возрастанием плотности тока и температуры. В табл. 11 представлены результаты опытов при следующей концентрации электролита: 1N NiSO₄; 0,25 N NH₄Cl; 0,25 N H₃BO₃ и pH = 5,7.

Таблица 11

Температура °C	Средняя плотность тока, А/м ²	Выход по току, %		Рассеиваю- щая спо- собность %
		<i>n</i>	<i>f</i>	
21	2,5	86	67	16,4
	12,5	95	84	0,8
	25,0	98	91	1,6
	50,0	98	92	0,0
	75,0	99	95	— 0,8
45	2,5	78	49	— 9,4
	25,0	97	90	2,4

Равномерное перемешивание всего электролита

21	2,5	71	26	—71,2
	2,5	95	74	—20,0

Перемешивание электролита около ближнего катода

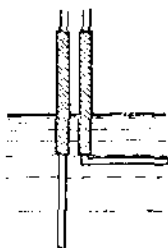
21	2,5	65	73	43,8
	2,5	96	92	4,0

Число, являющееся мерой рассеивающей способности, иногда принимает здесь отрицательный знак (что случается и при электролизе меди), т. е. количество металла, выделяющегося на катоде, отстоящем от анода в пять раз дальше, чем второй катод, оказывается меньше одной пятой того количества, которое выделяется на ближнем катоде. Интересно и то, что неравномерность распределения металла на двух различно удаленных катодах сглаживается при перемешивании электролита, прилегающего к ближнему катоду; перемешивание же всего электролита или той его части, которая соприкасается с более удаленным катодом, может только испортить дело.

¹ Haring, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVI, 107, 1924.

Этот фактический материал является наглядной иллюстрацией влияния некоторых факторов на рассеивающую способность. Он содержит общие указания, которыми можно руководствоваться для получения равномерных покрытий. Но практическое значение этих указаний не должно переоцениваться, так как в отдельных случаях явление слишком часто осложняется такими моментами, которые трудно учесть и влияние которых вообще не поддается контролю, но имеет большое значение.

Работа в глубину, с которой приходится иметь дело на практике, тоже не может быть безоговорочно приравнена к рассеивающей способности. Пример такого случая уже был упомянут выше: перемешивание электролита понижает рассеивающую способность, так как оно противодействует поляризации, и все же способность ванны работать в глубину при этом может повыситься, если путем перемешивания удастся достигнуть выравнивания концентрации в мешкообразных углублениях катода, потому что обеднение раствора в этих углублениях может привести к значительно большей поляризации, чем обеднение на выпуклых местах катода.



Фиг. 45

Насколько детали установки, на которые не всегда обращают внимание, могут изменить результаты, вытекает из простого, но чрезвычайно наглядного опыта. Если в электролитической ванне поместить две одинаковые по размерам проволоки в качестве катодов между двумя анодами так, чтобы эти проволоки были одинаково удалены от обоих анодов, то можно было бы ожидать, применяя, например, медные проволоки между медными анодами в кислом растворе сернокислой меди, что на обоих катодах за одно и то же время выделится одинаковое количество металла независимо от того, как изогнуты эти проволоки; однако на деле это не так. Если одну из проволок расположить вертикально, а другую согнуть под прямым углом так, чтобы она образовала горизонтальное колено (фиг. 45), то оказывается, что на горизонтальной проволоке отлагается больше меди, чем на вертикальной¹. Соотношение количеств изменяется в зависимости от плотности тока (табл. 12).

Это явление объясняется тем, что раствор сернокислой меди, обедняясь на катоде, становится и более легким. На горизонтальной проволоке более легкий, уходящий вверх электролит сейчас же заменяется более концентрированным; на вертикальной же он поднимается вдоль проволоки и облекает последнюю. При соответствующем освещении это можно легко наблюдать. Перемешивание электролита ослабляет эффект и уменьшает разницу в ко-

¹ На то, что на горизонтальных проволоках отлагается больше металла, чем на вертикальных, впервые указал автору Финк. Но это не является общим правилом (см. ниже).

Таблица 12

Плотность тока, А/дм ²	Осаждено г меди на отрезке проволоки в 10 см		Процентная разница в весе
	вертикаль- ном	горизон- тальном	
0,37	0,466	0,517	11,0
0,48	0,196	0,231	18,0
1,12	0,359	0,393	9,5
2,24	0,612	0,633	3,4
4,00	0,554	0,644	16,2
Перемешивание раствора продуванием воздуха уменьшает разницу в весе:			
4,0	0,683	0,723	5,8

личествах выделившейся меди, что понятно и без особых разъяснений.

Но эти результаты никак нельзя обобщать и принимать, что при электролизе любого раствора на горизонтальной проволоке должно осаждаться больше металла; в случае никеля, например (особенно в присутствии проводящей соли), это отнюдь не имеет места. Здесь процесс осложняется задерживающимися пузырьками газа, в результате чего на вертикальной проволоке часто осаждается значительно больше никеля, чем на горизонтальной. Но указанный выше результат, как правило, будет наблюдаться в тех случаях, когда раствор около катода становится значительно легче и одновременно не подвергается сильному перемешиванию выделяющимися пузырьками водорода или каким-либо иным способом.

То, что такие побочные явления, не зависящие от рассеивающей способности, могут между прочим влиять и на работу в глубину, не нуждается в дальнейших подтверждениях. Фильд¹ возражал против формулы Херинга и Блума, считая ее неудачно выбранной, так как согласно этой формуле рассеивающая способность может достигнуть самое большее 80%; Фильд же считает, что предел должен быть равен 100%, а по мнению автора — 50.

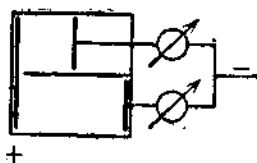
Однако соответствующее изменение формулы и выбранных числовых величин имело бы лишь только формальное значение. Важнее по существу другое возражение Фильда, указывающего, что отношение расстояний обоих катодов от анода, равное 5:1, тоже выбрано неудачно, потому что на практике такая большая разница в расстояниях исключается. Он предлагает выбрать для измерений отношение расстояний 2:1, что во многих случаях

¹ J. Electrodepositors Techn. Soc. VII, 83, 1932.

удобнее. К сожалению, для этих расстояний не имеется никаких опытных данных.

Но если бы они и имелись, то все же делать из этого какие-либо практические выводы можно было бы лишь с большой осторожностью, потому что соотношения, с которыми приходится встречаться на практике, не так просты, как в случае применения параллельных электродов в прямоугольной ванне, поперечное сечение которой практически совершенно перекрыто электродами. И даже в таких ваннах сравнимые результаты получаются только тогда, когда неизменно сохраняются одни и те же соотношения размеров. В ваннах большего сечения получаются иные числовые величины, так же как и в ваннах другой длины; само собой разумеется, что результаты снова получаются иными, если поперечное сечение ванны не совсем перекрывается электродами.

Таким образом приведенный метод полезен для характеристики определенных электролитов, прежде всего для их сравнения друг с другом, но он приносит мало пользы при выборе рабочих усло-



Фиг. 46

вий для каждого отдельного случая и не позволяет извлечь из него определенных практических результатов, не дает, например, указаний, как поступать в специальных случаях, чтобы совершенно равномерно покрыть металлом рельефную поверхность.

Другим недостатком этого метода является то, что он слишком кропотлив и требует очень много времени для взвешиваний. Чтобы быстрее ориентироваться в приблизительной рассеивающей способности какой-либо ванны, Фильд предлагает пользоваться сосудом, в котором общий анод располагается против двух, равных между собой, но не равных аноду катодов, отстоящих от анода на различных расстояниях; ток же, протекающий от анода к каждому из катодов, измеряется отдельным амперметром (фиг. 46).

Это измерение проводится быстро, но оно, конечно, только тогда дает приемлемые результаты, когда катодный выход по току лишь незначительно изменяется с плотностью тока и когда условия электролиза остаются постоянными.

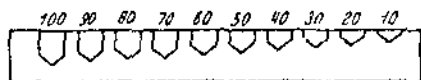
Данные, полученные таким способом в лаборатории для рассеивающей способности, могут в практических случаях послужить только для общей ориентировки. Более ясное представление о рассеивающей способности можно получить, применяя вспомогательный катод, снабженный целым рядом углублений одинакового диаметра, но различной глубины, и наблюдая, какие из углублений еще покрываются металлом.

Пан¹ пользуется для этого металлической пластинкой с десятью углублениями диаметром 12,5 мм и глубиной от 1,25 до

¹ Metal Ind. (New York), XXVIII, 271, 1930.

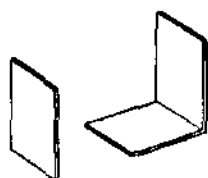
12,5 мм. Таким образом наибольшая глубина первой ямки составляет 10% от ее диаметра, для второй 20% и для последней 100%. Пан считает рассеивающую способность равной, например, 40%, если (при определенной, заранее установленной средней толщине осадка) внутренняя поверхность четвертого углубления сплошь покрывается металлом, а пятого лишь частично (фиг. 47)¹.

Л. Пиннер и М. Беккер рекомендуют для определения рассеивающей способности (как и Пан преимущественно для хромовых ванн) катоды, изогнутые под прямым углом; при этом вертикальная часть катода располагается параллельно аноду, а горизонтальная перпендикулярно. В зависимости от рассеивающей способности ванны после пропускания через раствор определенного числа

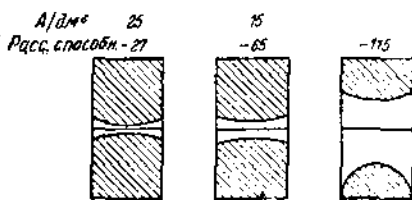


Фиг. 47

ампер-часов большая или меньшая часть катода оказывается покрытой металлом. Картина получается особенно наглядной, если катодный металл отличается по цвету от осаждаемого. Но и здесь результат до некоторой степени зависит от природы катодного металла. Фабер и Блюм пользовались этим методом для изучения рассеивающей способности хромовых ванн, при этом они применяли катоды из медной жести, ширина которых так же как и длина вертикальной и горизонтальной частей, равнялась 5 см. Та-



Фиг. 48



Фиг. 49

кой катод помещался в прямоугольной ванне (сечение которой перекрывалось вертикальной частью катода) против вертикального свинцового или платинового анода, от которого вертикальная часть катода удалялась на 10 см, так что наименьшее расстояние между электродами равнялось 5 см. Авторы утверждают, что после 5-минутного электролиза результаты изменяются уже незначительно, и этот срок они рекомендуют для получения пробы (фиг. 48 и 49).

В большинстве случаев при этих опытах металлом покрывается только часть катодной поверхности. Если после опыта такой катод разогнуть, то оказывается, что обе его половины на некото-

¹ Результаты на различных металлах оказываются различными; при хромировании, например, по стали 30% и по латуни 40% (Trans. Amer. Electrochem. Soc. LV, 315, 1929).

ром расстоянии от места сгиба покрыты металлом неравномерно. На фиг. 49 иллюстрируются результаты, полученные при хромировании с тремя различными плотностями тока. Возрастание рассеивающей способности при повышении плотности тока совершенно очевидно.

Комбинация метода Пана с методом Пиннера и Беккера еще не применялась, она, может быть, явилась бы полезным дополнением.

Бусе¹ рекомендует разделять обе части катода на отдельные полосы так, чтобы каждую из них можно было взвешивать и тем самым учитывать распределение плотности тока точнее, чем это возможно сделать на-глаз. Того же самого можно достигнуть путем точного измерения толщины осадка в различных местах катода.

Грубый, но часто удобный практически прием заключается в определении, насколько далеко покрывается металлом трубка снаружи и внутри². При покрытии рельефных предметов рассеивающая способность ванны во всех случаях может считаться достаточной, если трубка длиной 28 мм, диаметром в 25 мм, с толщиной стенок 2 мм совершенно покрывается металлом внутри и снаружи.

В конце концов можно сказать, что при гальваническом покрытии профилированных предметов следует выбирать также электролиты, которые характеризуются быстрым возрастанием поляризации при повышении плотности тока (наклонный ход кривой $I - E$) и к тому же хорошо проводят ток. Если же (как например при хромировании) вообще невозможно пользоваться хорошо рассеивающей ванной, то пытаются подобрать такие условия, которые все же обеспечивают лучшую рассеивающую способность (высокая плотность тока, подходящая концентрация и пр.) и уменьшают разницу в расстояниях между отдельными частями анода и катода, изменяя соответствующим образом форму анода или пользуясь несколькими соответствующим образом расположенными анодами. Можно также увеличить расстояние между электродами (в результате чего разница в процентном отношении уменьшается) и т. д. Хорошо влияет и экранирование силовых линий непроводящими ток экранами подходящей формы.

15. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ И СОВМЕСТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Кислотность или концентрация ионов водорода в растворе характеризуется величиной pH. pH есть десятичный логарифм нормальности нацело диссоциированной кислоты, взятый с обратным знаком. Например 0,001 N раствор кислоты может быть предста-

¹ Z. Electrochem. XXXVIII, 783, 1932. Pfannhauser u. Elssner, *ibid.* XXXVII, 874, 1931. Оищенко, там же, XXXIX, 583, 1931.

² Res. Paper, Bureau of Standards, Nr. 131, 1930.

влен как $10^{-3} N$ и тогда по определению рН такого раствора будет равно 3¹.

Согласно формуле Нернста потенциал выделения водорода становится тем отрицательнее, чем выше рН, а именно на 0,058 V при возрастании рН на единицу, т. е. при высоких значениях рН выделение водорода наступает только при более высокой катодной поляризации, благодаря чему выделение менее благородных металлов становится возможным и в тех случаях, когда одного наличия перенапряжения водорода уже недостаточно.

Если известно значение потенциала катода в растворе с определенной величиной рН, то можно вычислить, каково наименьшее количество водорода, выделяющегося совместно с осаждаемым металлом (см. стр. 21). Из вышесказанного следует, что осажденный металл будет содержать тем больше водорода, чем ниже рН для данной ванны. Но на основании опытных данных установлено, что содержание водорода в осажденном металле очень быстро падает с повышением температуры раствора. Для практики это имеет большое значение, так как водород, содержащийся в металле, очень заметно изменяет некоторые, особенно механические, свойства последнего.

В какой форме водород захватывается металлом, пока не установлено. Некоторые допускают, что сначала образуются гидриды, которые затем распадаются, но это еще не доказано с достаточной убедительностью. Если иногда и удается обнаружить присутствие гидридов, то это имеет место не в таких случаях, на основании которых можно было бы сделать обобщение.

В присутствии водорода в металлическом осадке возникают напряжения², которые могут привести к изменению формы, местному отслаиванию и даже к спаданию осадка с катода, как это часто и наблюдается, например, при осаждении никеля из холодных растворов.

Водород, попадающий в металл, делает последний хрупким и диффундирует даже в основной металл, сообщая и ему большую

¹ Если кислота диссоциирована не нацело, то ее нормальность по отношению к ионам водорода меньше, чем это соответствует концентрации кислоты; тогда ее рН больше, чем при полной диссоциации. (Если, например, кислота диссоциирована только на 10%, то 0,1 N раствор кислоты по отношению к ионам водорода будет только 0,01 N или $1 \cdot 10^{-2} N$ и рН будет равно 2, а не 1.)

² Чем выше концентрация H^+ , тем меньше рН раствора. 1 N концентрация H^+ соответствует рН = 0. Нейтральный раствор имеет рН = 7, в щелочных растворах рН больше 7.

рН определяется или потенциометрическим путем, например с помощью хингидридного электрода, или путем наблюдения изменения окраски растворов индикаторов. Последний метод значительно удобнее, поэтому он чаще применяется. Он дает хорошо согласующиеся, но в большинстве случаев („солевая ошибка“) несколько более высокие значения, примерно на 0,5 выше, чем найденные с хингидридным электродом.

³ По Vozorth сжатие никелевых осадков заметно уже при толщине последних, меньшей, чем $2 \cdot 10^{-4}$ см. Кольшютер, Вулимье, Макногек и др. измерили величину сжатия. Trans. Amer. electrochem. Soc. XLII, 99; Z. Elektrochem. XXIV, 300.

хрупкость. При получении более толстых осадков можно обнаружить, что содержание водорода в слоях, следующих друг за другом, различно: в большинстве случаев оно падает — этим могут быть объяснены и напряжения. Детали этого явления, однако, еще ждут своего объяснения. Путем последующего удаления водорода (лучше всего путем медленного нагревания в вакууме) удается более или менее совершенно восстановить свойства металла, но не всегда при этом восстанавливается и форма.

Наибольшим содержанием водорода отличается хром, за ним следуют железо, цинк, кобальт, никель (см. стр. 18). Электролитный металл, содержащий много водорода (см. стр. 18), обладает обычно очень большой твердостью, что особенно бросается в глаза в случае железа и хрома, но наблюдается и в случае никеля, кобальта и даже цинка. Если прокалить такое электролитическое железо, хром или никель, то водород выделяется, и металл становится более мягким.

На этом основании считали, что электролитические металлы под влиянием водорода или гидридов, образующихся при электролизе, становятся тверже и что особенно большая твердость металлов, полученных на катоде, должна быть приписана именно этому влиянию.

От этого допущения пришлось отказаться после того, как Гюшнар, Клаусман, Биллон и Лантони на основании своих исследований установили, что из электролитических железа, никеля и хрома можно совершенно удалить водород, и все же твердость их не уменьшится¹. Для этого нужно только вести операцию при возможно более низкой температуре и достаточно долго, чтобы водород мог удалиться окончательно, на что требуется несколько дней.

Например путем двукратного 24-часового нагревания электролитического железа до 165° удавалось удалить весь водород без изменения твердости металла. Только при дальнейшем нагревании при более высоких температурах (до 1000°) железо становилось мягким, но между 165 и 1000° водород уже не выделялся. Ниже 250° водород может быть удален нацело без уменьшения твердости.

Удаление водорода из электролитического хрома требует при низких температурах еще более продолжительного времени — в большинстве случаев несколько дней. Водород может быть выделен в количестве 95—96% без уменьшения твердости, которая начинает убывать только при более высоких температурах. Твердость электролитического хрома не находится в пропорциональной зависимости от содержания водорода, — металл более бедный водородом часто бывает тверже, чем более богатый.

¹ Compt. rend. CXC, 1417, 1903; *ibid.* CXCH, 623, CXCH, 685, 1084, 1931; CXCVI, 1660, 1933.

В случае никеля тоже не наблюдается никакой зависимости между твердостью и количеством поглощенных газов¹. После удаления последних твердость никеля может быть понижена путем продолжительного нагревания с 245—365 ед. по Бринеллю до 35 ед. Электролитическая медь при нагревании выше 400° тоже становится мягче и изменяет свои свойства²; здесь это объясняется тоже не распадом гидрида, а является следствием рекристаллизации.

Поэтому уменьшение твердости, наступающее при нагревании металлов, содержащих водород, следует приписывать не удалению последнего, а рекристаллизации, происходящей при более высокой температуре. Присутствие водорода, напротив, обуславливает хрупкость металла (см. стр. 19, 118).

Если твердость электролитического металла и повышается в результате поглощения водорода или образования гидридов, то все же повышение твердости не является следствием прямого влияния этих факторов, а должно быть приписано изменению структуры. Твердость металла изменяется не благодаря уменьшению содержания водорода, а только при изменении его структуры и укрупнении зерен в результате рекристаллизации.

Но водород уменьшает плотность металлов, увеличение объема наступает обычно при удалении газа; так например, удельный вес никеля 8,9 может при этом понизиться до 8,1.

Влияние pH электролита на величину кристаллов еще не изучалось. Объектами исследования для этой цели могли бы послужить только те металлы, которые осаждаются при низких значениях pH, так как при высоких pH в электролитах обычно присутствуют устойчивые коллоидальные гидроокиси металлов, которые, как правило, оказывают значительное влияние на величину зерен осаждаемого металла. Наоборот, часто наблюдается, что сильное выделение водорода благоприятствует образованию блестящих зеркальных осадков цинка, никеля, железа (преимущественно при низких pH). Это подтверждается тем, что особенно блестящие хромовые осадки всегда получаются только при сильном выделении водорода, и эти зеркальные покрытия отличаются всегда большой хрупкостью. Но блеск сохраняется только до тех пор, пока осадки очень тонки. Он исчезает при дальнейшем наращивании осадка, металл становится матовым и приобретает более грубую структуру. Делались попытки объяснить эти явления самыми разнообразными способами, которые всегда базировались на весьма гипотетических предположениях. Фактический материал позволяет прийти к заключению, что эти

¹ Электролитический никель обыкновенно содержит еще CO и CO₂ в количестве 0,01—0,5 см³ на 1 г. Углерод попадает туда из анодов. Эти два газа могут быть выделены только примерно при 1000°, как показали Гюшиар и его сотрудники.

² Köster, Z. Metallkunde XVIII, 112, 1926; XX, 189, 1928; Чохральский, там же, XV, 7, 1923; Kühnel, ibid. XVI, 1924.

явления наблюдаются преимущественно в случае тех металлов, которые захватывают большие количества водорода и на которых перенапряжение водорода выше. Они наступают чаще всего при таких условиях, которые благоприятствуют повышению поляризации и перенапряжения и только в начальной стадии осаждения, когда и без того кристаллическая структура особенно тонка (см. стр. 34). Эти моменты позволяют предполагать, что зеркальный блеск осадков находится в известной связи с перенапряжением и относительно него точнее ничего сказать нельзя, пока мы не постигнем причины самого перенапряжения водорода. Нельзя оставить без внимания и тот факт, что осадок оказывается особенно блестящим в тех местах, на которых задерживаются пузырьки газа — водорода, воздуха, азота и пр., так что возможность чисто механического влияния выделяющегося газа не может быть отвергнута без проверки.

Концентрация ионов водорода в слое жидкости, непосредственно прилегающем к катоду, тоже играет некоторую роль, влияя на характер осадка и даже иногда его определяя. Это особенно заметно в тех случаях, когда осаждаемый металл проявляет склонность к образованию окислов, например при электролизе цинка, который выделяется в виде губки, если концентрация H^+ слишком падает или, что одно и то же, концентрация OH^- слишком возрастает. То же самое имеет место и при электролизе солей металлов, образующих трудно растворимые коллоидальные гидроокиси (соли металлов группы железа). В этих случаях введение окислителей или восстановителей оказывает значительное влияние, если концентрация ионов водорода изменяется при окислении или восстановлении, как это уже давно доказано, например Б. Глазером.

И здесь выход по току часто играет решающую роль, так как если часть тока расходуется не на выделение металла, а на разряд ионов водорода, и кислотный титр раствора, прилегающего к катоду, понижается, и OH^- накапливаются. Об этом подробнее будет сказано ниже, в гл. VIII.

16. НАПРЯЖЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

В металлах, получаемых электролитическим путем, очень часто возникают напряжения. Обычно это бывает сжатие, но иногда и расширение, что можно легко наблюдать, взяв в качестве катода кусок металлической фольги, укрепленный за один конец, и осаждая на нем металл с одной стороны; при наличии внутренних напряжений катод изгибается в сторону анода, если имеет место сжатие, и в противоположную сторону при наличии расширения. Изгибание катода увеличивается при дальнейшем осаждении металла, в котором имеются напряжения того же рода, — оно прекращается, если металл начинает отлагаться без напряжений, и уменьшается, если характер напряжения изменяется, т. е. если, например, вместо сжатия появляется расширение.

Систематическое изучение этого процесса во времени, определение условий, при которых он возникает в случае различных металлов, выявление факторов, влияющих на него, — все это (при одновременном точном исследовании состава и свойств катодного продукта) дало бы, вероятно, ценный материал, полезный для выяснения некоторых деталей и понимания тех процессов, которые происходят при осаждении металлов.

Напряжения, возникающие в металле, имеют и большое практическое значение, если они настолько велики, что приводят к растрескиванию металлического покрытия или тем более к его спаданию с основного металла.

Было предложено много различных установок для определения величины сжатия или расширения по степени изгибания катода¹. Наиболее четкие результаты получаются с установкой, предложенной Мари и Тоном² и отличающейся своей простотой. Прямоугольная полоска тонкой металлической фольги (например платиновой в 0,04 мм толщиной) длиной в несколько сантиметров закрепляется верхним концом; обратная сторона полоски покрывается тонким изолирующим слоем, и полоска помещается против анода такой же величины в маленькой стеклянной ванне с плоским дном, наполненной электролитом. Нижний край свободно висящего катода визируется снизу через дно ванны маленьким микроскопом с микрометрической шкалой; в микроскопе он кажется черной чертой, положение которой изменяется при наступающем изгибании катода. Величина сдвига может быть непосредственно отсчитана. Результаты опытов, полученные с этим аппаратом, хорошо воспроизводятся, если опыт повторяется в тех же условиях. Величина наблюдаемого эффекта зависит между прочим от степени эластичности катодного металла, от длины катода и т. д.

Пользуясь этой установкой, Мари и Тон установили, что при осаждении меди из нейтрального раствора, содержащего 200 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л при плотности тока в 1,1 А/дм², наступает расширение, если катодным материалом является блестящая платина, золото, серебро, медь, и сжатие, если катод сделан из матовой платины. После прибавления 1% серной кислоты сжатие имеет место на платине и меди и расширение — на серебре и золоте. Но это расширение непродолжительно и через некоторое время переходит в сжатие. В растворе 1 N по отношению к CuCl_2 , 4,5 N по отношению к NaCl и 1 N по отношению к HCl всегда наступает расширение. В растворе сернокислого цинка, как указывает Колышюттер, всегда имеет место расширение.

¹ Mills, Proc. Roy. Soc. XXXVI, 509, 1877; Bouty, Compt. rend. LXXXVIII, 714, 1879; XCII, 868, 1881; J. Phys. VIII, 289, 1879; Kohlschütter и соавт. Z. Electrochem. XXIV, 300, 1918; XXXIII, 305, 1927; Macnoughtan и Hotherhall, Trans. Faraday Soc. XXIV, 387, 1928; Bozorth, Physiol. Rev. XXIV, 764, 1924.

² Compt. rend. CXCIII, 31, 1931; Marie et Jacquet, там же, CLXXXVII, 41, 1928; Jacquet, ibid. CXCIV, 456, 1932, CXCV, 925, 1932.

Макнотен и Хозерсол нашли, что сжатие, возникающее в никеле, уменьшается при повышении температуры; при 35° оно почти в два раза меньше, чем при 10° , и падает еще примерно на 20% при повышении температуры до 60° .

В исследованных растворах сжатие оказалось наибольшим при введении больших количеств (213 г/л) сульфата натрия, затем следуют растворы, буферированные борной кислотой и сернокислым аммонием, и, наконец, растворы, содержащие фториды.

Твердость осажденного никеля немного зависит от величины сжатия.

Кольшюттер нашел, что деполяризаторы уменьшают сжатие никеля. Это позволяет поставить возникновение напряжений в никеле в зависимость от разряда водорода, но еще вопрос, проста ли эта зависимость. Известно, что плотность металлов при совместном выделении водорода часто уменьшается, иногда довольно значительно; кроме того, Ферстер показал, что количество водорода изменяется от слоя к слою; в случае железа, например, уменьшается, стремясь к некоторому пределу. Совместное влияние обоих факторов должно создавать напряжение в электролитическом металле; в случае железа возникает сжатие, которое прекращается, когда содержание водорода начинает становиться постоянным, плотность последовательно отлагающихся слоев больше не изменяется.

Но не всегда причиной возникновения напряжений является водород — такой же эффект могут дать и совместно выделяющиеся посторонние металлы, если их количество изменяется от слоя к слою. Так например, известно, что незначительные количества железа, выделяющегося совместно с никелем, могут привести к появлению сильных напряжений (см. ч. II, гл. Металлы группы железа).

Мари и Жаке показали, что коллоиды, присутствующие в электролите, могут вызвать появление сильных напряжений, и Жаке показал, что это влияние не только количественно, но и качественно изменяется в зависимости от концентрации коллоида, времени, явлений старения и т. д.

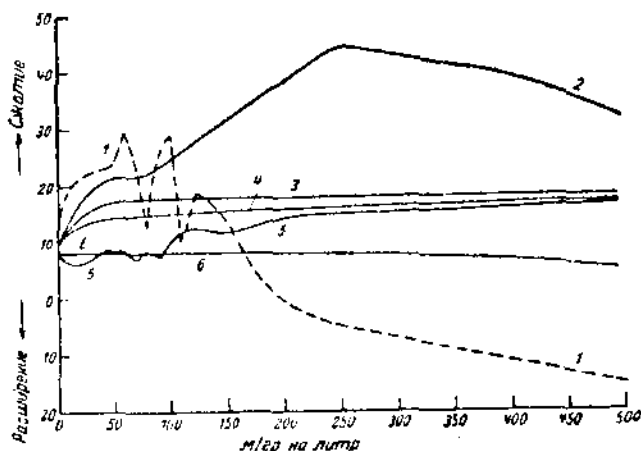
Величины сжатия, измеряемые тем смещением, которое испытывает край тонкого медного катода длиной 65 мм, шириной 7,5 мм и толщиной 0,04 мм, после одностороннего прохождения тока через раствор сернокислой меди (рН приблизительно равно 0,85) были определены Жаке в зависимости от концентрации желатинны; результаты его опытов сводятся к следующему:

Желатина, мг/л	0	1	2	6,5	20	35	40
Сжатие, %	5—6,1	8,8	9,8	15	15,6	16,7	17,6

Таким образом сжатие увеличивается с повышением концентрации желатинны сначала быстро, затем медленно; осадки меди оказываются мелкозернистыми и матовыми.

Если концентрацию желатины поднять выше 50 мг на 1 л, то осадки становятся блестящими, но сжатие изменяется неправильно (фиг. 50, кривая 1).

В интервале концентраций от 125 до 190 мг осадки отличаются сильным блеском, сжатие же с повышением концентрации начинает убывать и в конце концов переходит в постепенно возрастающее расширение, которому соответствует интервал концентрации 190—500 мг. Уже при концентрациях желатины, несколько превосходящих 50 мг, в первой стадии электролиза наблюдается кратковременное расширение, но при 200 мг и выше это расширение остается и после 30-минутного электролиза; при 250 мг оно достигает максимума.



Фиг. 50

1—желатина, 2—альбумин, 3—графант, 4—гуминарабик, 5—гликоколь, 6—декстрин

Непосредственно после прекращения тока наблюдается некоторое сжатие.

Достаточно очень малых количеств желатины (примерно 0,5—1 мг/л), чтобы вызвать значительное изменение напряжений; приблизительно такое же количество желатины оказывает защитное действие на коллоидальный раствор золота, т. е. является золотым числом этого коллоида. Свежеприготовленные растворы желатины оказывают значительно большее влияние, чем более старые; но активность последних полностью восстанавливается после нагревания и последующего быстрого охлаждения.

Другие коллоиды, имеющие меньшее золотое число, вызывают столь же большие напряжения в медных осадках, например кровяной альбумин (фиг. 50), но желатина заметно отличается от остальных коллоидов флуктуациями своего влияния в определенных областях концентраций. Коллоиды с более вл-

соким золотым числом (гуммиарабик и трагант) оказывают более слабое влияние, — они вызывают небольшое сжатие.

Почти не действуют такие вещества, как гликоль, декстрин и пр., которые обладают высоким золотым числом или вообще не защищают золя золота.

В том, что причиной этого влияния является адсорбция и осаждение следов коллоидов вместе с металлом, едва ли можно сомневаться, но явление обращения этого влияния еще ждет своего обоснования. Периодические флуктуации, наблюдаемые для желатины в интервале концентраций 50—120 мг/л, напоминают сообщение Грубе и Реуса (см. стр. 70, сноски) о периодически изменяющейся концентрации желатины в следующих друг за другом слоях медных осадков, получаемых из растворов, содержащих желатину; повидимому, между этими явлениями имеется какая-то связь.

17. ВЛИЯНИЕ АНИОНА

Уже давно установлено опытным путем, что осадки одного и того же металла, полученные из растворов его различных солей, очень заметно отличаются друг от друга, но до сих пор еще не удалось выяснить с достаточной достоверностью, в чем заключается влияние аниона. На характер процессов, протекающих в катодной пленке, анионы влияют, повидимому, лишь косвенным образом, изменяя степень диссоциации¹, способствуя образованию, коагуляции или пептизации коллоидальных веществ (например гидроокисей) и т. д. И даже в тех, довольно редких случаях (получение блестящих хромовых покрытий из растворов хромовой кислоты), когда присутствие определенного аниона в определенной концентрации должно играть решающую роль, все-таки анион оказывает только косвенное влияние, изменяя свойства мембраны. Факт получения из различных растворов при прочих равных условиях металла с различной кристаллической структурой (как показал Кольшюттер с сотрудниками) часто позволяет предполагать, что анионы оказывают непосредственное специфическое влияние. Так, Шлоттер² считает, что кристаллическая структура осадка должна определяться характером соли металла. Пространственное расположение атомов в молекуле соли должно бы влиять решающим образом на характер кристаллизации металла при его электролитическом осаждении. Однако на опыте положение это еще не доказано с достаточной убедительностью, чтобы его можно было считать окончательно установленным, поэтому мы еще не можем говорить о каком-либо непосредственном влиянии анионов на структуру электролитически

¹ Этому, например, можно приписать то, что железо, никель, цинк другие металлы выделяются из растворов их хлоридов в более грубокристаллической форме, чем из растворов менее диссоциированных сульфатов.

² Korrosion u. Metallschutz, IV, 79, 1928.

осаждаемого металла, хотя и должны помнить, что в растворах комплексных солей, например двойных цианидов, металл входит в состав аниона (см. стр. 43) и что такие сложные ионы, будучи поляризованными (Дебай), в электрическом поле должны быть ориентированными.

Как может влиять такая ориентировка на образование кристаллов, еще ничего неизвестно. Не знаем мы и структуры двойного слоя. Мы представляем себе, что сначала у катода образуется слой электролита (см. стр. 22), имеющий сходство с конденсатором, в котором содержатся все присутствующие, а не только подлежащие разряду ионы, что в этом слое могут иметься и ориентированные сложные анионы (см. стр. 44), что за ним следует слой анионов, затем катионов и т. д.; что в двойном слое должны присутствовать и недиссоциированные молекулы, и т. д. — и все же пока нет возможности точнее разобраться в этих запутанных соотношениях.

Биллитер¹ указал на то, что двойной слой должен быть «диссоциированными», т. е. что обкладка, непосредственно прилегающая к электроду, содержит меньше ионов, чем это необходимо для полной нейтрализации заряда электрода. Гуи², исходя из этого представления, вычислил, насколько далеко распространяется заряд в глубь раствора. Аналогичные рассуждения могли бы быть применены и к следующим за первой ионной обкладкой ионным слоям. Сами ионы, по крайней мере большая их часть, должны быть гидратированными, но мы не в состоянии дать ясную картину всех этих сложных переплетающихся явлений.

18. КЛАССИФИКАЦИЯ ФОРМ ОСАДКОВ И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Число металлов, которые получают путем электролиза водных растворов их солей, не очень велико — оно охватывает 24 элемента. Семь из них, а именно: Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Cr, Zn, очень часто используются для получения гальванических покрытий; менее распространены покрытия из Pt, Rh, Pd, Pb, Co, Sn и Fe. Другие элементы, такие как Hg и As, иногда служат для получения прослоек, предназначенных или для улучшения сцепления между осадком и основным металлом или, наоборот, для того чтобы помешать этому сцеплению³.

Однако даже об этих металлах известно лишь немного из того, что позволило бы проследить процесс их электролитического осаждения. Перед исследователями лежит еще широкая область нерешенных вопросов, и даже несомненные закономерности, обнаруживаемые при изменении условий опыта, проверены на таком незначительном числе примеров и, по степени влияния этих изменений, настолько различны при переходе от металла к металлу,

¹ Drudes Ann. d. Physik. XI, 902, 1903; Z. Electrochem., XIV, 624, 1908.

² J. Physique, IX, 457, 1910.

³ Кроме перечисленных, получают гальваническим путем еще следующие элементы: Bi, Sb, Tl, In, Ga, Ge, Nb и W.

что их можно обобщать лишь с некоторыми ограничениями. К тому же очень редко изменяется только одно из условий опыта — почти всегда несколько сразу, причем влияния параллельных изменений часто противоположны, но так как они различны по степени для различных металлов, то в одном случае перевешивает одно влияние, а в другом, при том же самом изменении рабочих условий, противоположное.

Поэтому общие правила, касающиеся изменения основных признаков гальванических осадков, их структуры и характера их поверхности в зависимости от изменения условий электролиза могут быть установлены только с оговоркой. Они не могут претендовать на строгую приложимость, хотя и очень полезны как руководящие указания. То же самое можно сказать и о правилах, касающихся границ допустимых плотностей тока, изменения рассеивающей способности, работы в глубину и т. д.

Что касается структуры осадка, рассматриваемой совершенно независимо от изменения характера его поверхности, то она становится тоньше под влиянием следующих изменений условий опыта, расположенных по возрастанию их влияния:

1. Кристаллическая структура становится тоньше под влиянием: 1) замедленной циркуляции, 2) уменьшения электропроводности, 3) «покоящегося» электролита, 4) понижения концентрации ионов металла до величины порядка $1 \cdot 10^{-4} N$, 5) понижения температуры, 6) возрастающей плотности тока, 7) добавок, уменьшающих величину зерна, 8) падения концентрации ионов металла ниже $1 \cdot 10^{-6} N$ (в катодном слое), 9) механической обработки во время осаждения, 10) сильно действующих коллоидов, придающих гладкость осадку.

Редко удается изменить только один из этих факторов без того, чтобы один или несколько других факторов, одновременно изменяясь, не оказали какого-либо непредвиденного, часто противоположного, влияния. Это иногда служит поводом к возникновению кажущихся аномалий. Так например, на стр. 45 указывается, что при повышении плотности тока структура осадка сначала становится более грубой, что результаты оказываются различными в зависимости от того, ведется ли работа в *покоящемся* (степень неподвижности всегда относительна) или *перемещающемся* электролите и т. д.

Условия 1, 3, 4, 5, 8, 10 повышают поляризацию; относительно условия 2 это не будет общим правилом, а относительно условия 9 этого вообще нельзя утверждать. Вообще же возрастание поляризации и уменьшение размеров зерен идут параллельно, хотя пропорциональности здесь и не наблюдается; например, добавление небольшого количества сернокислого натрия гораздо сильнее повышает поляризацию в растворе сернокислого никеля, чем введение небольшого количества сернокислого аммония, но последний оказывает значительно большее влияние в отношении уменьшения размеров зерен.

Соответственно этому условия, благоприятствующие осаждению мелкокристаллического металла, служат признаком высокого катодного потенциала, что, как известно, уже давно постулировалось (вероятно впервые) Банкрофтом¹ в его аксиомах. Но нет никакого параллелизма между степенью измельчения структуры и величиной катодной поляризации (см., например, фиг. 71). Что место условия 9 в общем ряду условий зависит от размеров его применения, не нуждается в особом объяснении. Выбрано же это место с целью показать, что влияние механической обработки во время осаждения по степени приближается к влиянию коллоидных добавок, хотя, как правило, и не рекомендуется слишком широко пользоваться этим способом.

II. Шероховатость поверхности уменьшается в результате:

При низких плотностях тока

1. Возрастания температуры
2. Повышения электропроводности
3. Уменьшения изменения удельного веса в результате обеднения электролита металлом
4. Падения концентрации ионов металла ниже $1 \cdot 10^{-6}N$
5. Перемешивания
6. Добавок, придающих гладкость осадку
7. Механического сглаживания

При высоких плотностях тока

1. Возрастания температуры
2. Повышения электропроводности
3. Повышения концентрации ионов металла
4. Уменьшения изменения удельного веса в результате обеднения раствора металлом
5. Добавок, придающих гладкость осадку
6. Сильного перемешивания
7. Механического сглаживания

III. Допустимая предельная плотность тока растет с 1) возрастом содержания металла при той же концентрации ионов металла, 2) повышением электропроводности и концентрации ионов металла, 3) возрастом температуры, 4) механическим сглаживанием, 5) энергичным перемешиванием (уменьшением толщины катодной пленки).

IV. Рассеивающая способность или способность ванны работать в глубину растет при 1) повышении электропроводности (при неизменной поляризации), 2) замедлении перемешивания, 3) уменьшении катодного выхода по току с возрастом плотности тока, 4) увеличении расстояния между электродами, 5) повышении поляризации.

Относительно условия 2 следует заметить, что иногда его соблюдение приводит к обратным результатам, если раствор застывает в углублениях. Влияние возрастающей плотности тока тоже нельзя назвать правильным — оно изменяется в зависимости от большего или меньшего влияния других приведенных здесь факторов. То же самое относится и к повышению темпера-

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. VI, 7, 1904; XXIII, 266, 1913.

туры — обычно при этом рассеивающая способность уменьшается, но в отдельных случаях может и увеличиваться.

V. Твердость металла возрастает при соблюдении условий п. I, но по размерам влияния отдельные факторы должны быть расположены в ином порядке, а именно: 1, 2, 3, 4, 7, 6, 8, 5 и 9. При прочих равных условиях твердость возрастает параллельно уменьшению величины зерен, но включения посторонних веществ часто ее изменяют. Так, твердость никелевых осадков, полученных из аммиачных ванн, больше таковой для осадков, полученных из ванн, не содержащих аммонийных солей, даже при одинаковой структуре. Первые содержат много мелких включений, вероятно образованных коллоидальными, отчасти восстановленными гидроокисями или комплексными соединениями (подробнее см. ч. II, гл. VIII).

Если металлы (Fe, Co, Ni, Cu и пр.), поглощая водород, становятся более хрупкими, то хрупкость возрастает под влиянием всех тех воздействий, которые благоприятствуют поглощению водорода. В случае металлов группы железа (особенно в случае никеля) влияние гидроокисей, содержащихся в катодной пленке при высоком pH, в значительной степени превосходит влияние тех моментов, которые способствуют поглощению водорода. Кроме того, следует иметь в виду некоторые специфические влияния и влияние небольших количеств совместно выделяющихся посторонних металлов (например кобальт, никель).

Блюм и Роудон впервые сделали попытку¹ классифицировать различные типы металлических осадков. При этом они воспользовались удачной мыслью разделить осадки на группы в зависимости от того, все ли зародыши растут при продолжающемся осаждении или только часть их, или зародыши совсем не растут. В таком делении находит свое отражение тот факт, что различия в осадках носят количественный, но не качественный характер.

В общем случае продолжает расти часть зародышей, дальнейший рост всех зародышей и полное отсутствие роста являются предельными случаями.

Допустим сначала, что все образовавшиеся зародыши продолжают расти, тогда мы приходим к заключению, что в отсутствии препятствий эти зародыши превращаются в нитевидные кристаллы, перпендикулярные к катоду, т. е. растут так же, как посев в поле, где каждое зерно дало росток. С уменьшением числа зародышей, продолжающих расти, тончайшая нитевидная структура изменяется постепенно или скачкообразно примерно следующим образом²:

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIV, 397, 1923.

² Блюм и Роудон предложили такой принцип классификации, который отличается от выбранного здесь. Они различают три группы осадков:

- I. Отдельные кристаллы
- II. Кристаллическая структура
- III. Микрористаллическое отложение

1. Плотно прилегающие друг к другу тончайшие нити
2. Волокнистая плотная структура
3. Колонкообразная структура
4. Конически расширяющаяся грибообразная структура
- 4а. Дендриты.
- 4б. Скопления нитевидных кристаллов
5. Неправильная, более грубая структура, где кристаллы мешают расти друг другу
- 5б. Кристаллическая губка
6. Отдельные кристаллические нити
7. Тончайшее пылевидное отложение в плотной или рыхлой форме (в плотной форме: при падении концентрации ионов металла ниже $1 \cdot 10^{-6}$ — комплексные соли — при введении сильно действующих коллоидов, при очень сильном механическом сглаживании, иногда в результате выделения водорода и т. д.).

Оба предельных случая — рост всех образовавшихся зародышей и полное отсутствие роста — приводят к образованию осадков с очень тонкой структурой, т. е. круг в известном смысле замыкается. Все факторы, способствующие росту кристаллов, приводят к сдвигу в направлении возрастающих чисел. Затем структура изменяется резким скачком: от крайних случаев 5 и 6, где дальнейшее образование металла сводится к росту отдельных совсем обособленных кристаллов и осадок получается очень грубым, к другому крайнему случаю, когда дальнейшее развитие зародышей кажущимся образом прекращается, в результате чего осадок становится очень тонким и при поверхностном рассмотрении кажется лишенным структуры.

Но и при наличии тончайшей структуры прекращение роста зародышей лишь кажущееся, т. е. отличается от других случаев только количественно, так как даже в медных осадках, получаемых в толстых слоях из цианистых растворов, обнаруживается несомненная волокнистая структура, так же как и в хромовых осадках толщиной 1—2 мм¹.

и считают, что структурные группы при изменении рабочих условий сменяют одна другую по следующей схеме:

Изменение рабочих условий:

Порядок перехода
из одной группы
в другую:

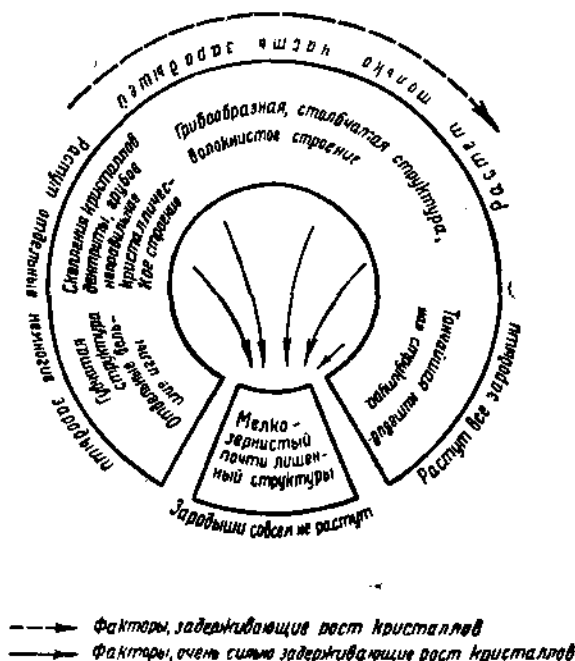
1. Нарастание концентрации ионов металла, включая соли посторонних металлов или нейтральные соли	III	II	I
2. Возрастание скорости перемешивания	III	II	I
3. Повышение температуры	III	II	I
4. Увеличение электропроводности	III	II	I

Эти четыре переменные улучшают структуру при уменьшающейся поляризации. Блюм приводит еще три переменные, которые повышают поляризацию и изменяют структуру согласно следующей схеме:

5. Введение коллоидов	I	II	III
6. Повышение вязкости	I	II	III
7. Повышение плотности тока	I	II	III

¹ Согласно устному сообщению С и м б о л и с т а, иллюстрированному микрофотографиями.

До настоящего времени мы не знаем ни одного металла, который мог бы осаждаться во всех десяти приведенных формах; сильнейшие средства, которыми мы можем воспользоваться для того, чтобы помешать росту кристаллов (введение коллоидов, комплексообразование и т. д.), большей частью скачкообразно приводят от других форм к форме 7, в которой могут быть получены почти все металлы, — конечно часть из них только из растворов вполне определенных солей, или при введении коллоидов, или же при участии механических воздействий.



Фиг. 51

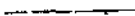
Менее сильные средства, используемые для замедления роста кристаллов, например повышение плотности тока, снижение диссоциации путем введения солей с одноименным ионом, понижение рабочей температуры и пр., в некоторых случаях действительно приводят к тому, что характер осадка меняется постепенно от 6 до 1 без замены одного класса растворов другим, хотя бы растворов простых солей растворами комплексных.

Способностью давать дендриты или отдельные длинные нитевидные кристаллы (прямые или перистые) обладают, повидимому, не все металлы, но крайней мере тенденция некоторых металлов к осаждению в такой форме настолько слаба, что ее не удавалось наблюдать (например никель, железо, кобальт), в то время как

у других металлов она сильно выражена (серебро, свинец, олово). Другие металлы (например платина) вообще обладают малой способностью к образованию крупных кристаллов, в то время как медь проявляет, вероятно, наибольшую по сравнению с другими металлами склонность давать грубокристаллические осадки. Особая тенденция к образованию губчатых скоплений мельчайших кристаллов присуща тоже лишь отдельным металлам (свинец, олово, цинк), которые легко образуют иглообразные кристаллы и редко дендриты, характерные, например, для серебра, осаждаемого из раствора азотнокислого серебра.

Таким образом структура осадка, получающегося при уменьшении числа продолжающих расти кристаллов, зависит в большей степени от природы металла, чем от условий опыта; структура может стать крупнокристаллической (медь), могут получаться скопления отдельных кристаллов и, наконец, дендриты. Эти три формы структур можно координировать друг относительно друга.

Прилагаемая схема (фиг. 51) является попыткой наглядно изобразить описанные соотношения; пунктирная стрелка показывает, в каком направлении изменяется характер осадка под влиянием условий, несколько задерживающих рост кристаллов; сплошными стрелками указано направление скачкообразных изменений, наступающих под влиянием более эффективных воздействий.



СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА III

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И СЦЕПЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

I. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

Искусство покрывать поверхность металла тонкими металлическими осадками гальваническим путем, т. е. гальваностегия, способствовало популяризации электрохимии. Уже в 40-х годах XIX в., задолго до изобретения динамомашин, начало развиваться электролитическое золочение и серебрение. Они были введены во Франции Кристофлем, в Англии Элкингтоном и Райтом и позднее в Германии Сименсом. Затем в Англии было введено омеднение и в Германии никелирование, которому проложил дорогу Беттгер в 1842 г., работая во Франкфурте. Долгое время (и не без основания) предметы с нанесенным гальваностегическим путем покрытием считались подделками — они казались сделанными из благородного металла; расход же благородного металла должен был быть незначительным, что и достигалось за счет качества и долговечности покрытий. Недоброкачественность получаемой при этом продукции еще увеличивала недоверие, так как пороки, главным образом пористость и недостаточное сцепление между покрытием и основным металлом, обнаруживались только после продолжительного употребления.

В настоящее время гальваническое получение металлических покрытий используется не столько для изменения внешнего вида объекта, сколько для повышения его устойчивости. Было подсчитано, что ежегодно в результате ржавления разрушается 20 млн. т железа, стоимость которого превосходит годовые затраты на мировое судостроение. С ржавлением железа или стали пытаются бороться путем изменения их состава, путем получения нержавеющей стали, но нержавеющая сталь дорога и трудно обрабатывается. Поэтому предохранение железа и стали от коррозии путем нанесения поверхностных защитных покрытий получает все большее распространение.

Любое покрытие, образующее на поверхности металла непроницаемый слой, может оказать желаемое действие. Опыт показывает, что защитные покрытия из органических веществ (масла, жиры), из органических и неорганических красок с подходящими

связующими веществами выполняют свое назначение лишь в течение непродолжительного времени, между тем как металлические покрытия показывают несколько большую устойчивость и при соответствующих условиях предохраняют металл от разрушения не только механически, но и электрохимически.

Если покрыть какой-либо металл менее благородным или просто привести оба металла в соприкосновение и подвергнуть действию какого-либо раствора, то неблагородный металл начнет переходить в раствор, в котором более благородный металл играет роль катода и тем самым предохраняется от коррозии. Поэтому слой неблагородного металла должен предохранять от коррозии основной, более благородный металл даже в том случае, когда он и не образует непроницаемого покрова, т. е. содержит поры или отверстия.

Опыт учит, что это имеет место далеко не всегда; так например, значительно менее благородный алюминий или совсем не защищает, или защищает весьма несовершенно более благородное железо, в то время как цинком, который значительно благороднее алюминия, железо защищается очень хорошо. Для того чтобы металл мог оказать защитное действие, он не только должен быть сам по себе менее благородным, но и фактически должен легче переходить в раствор, а этому может, например, помешать пассивность, т. е. (как в случае алюминия) образование тончайшей окисной пленки, которая возникает при первом корродирующем воздействии и или совсем защищает покрытие от дальнейшего разъедания, или сильно препятствует последнему.

Поэтому число металлов, которые при любых условиях хорошо защищают от коррозии, весьма ограничено, и их защитное действие будет более длительным, если они покрывают основной металл непроницаемым слоем. Дело в том, что они, растворяясь, защищают основной металл, а этот процесс идет много быстрее, когда основной и покрывающий металлы образуют местные элементы, чем в том случае, когда разрушающая среда действует только на чистый неблагородный покрывающий металл.

Если бы можно было получать совершенно непроницаемые металлические покрытия, дающие хорошее сцепление, то уже тончайшие слои должны были бы защищать основной металл, пока они оставались неповрежденными. К сожалению, металлические покрытия, как бы они ни получались — способом ли погружения или пульверизации, путем ли цементирования или гальваническим путем, — никогда не бывают совершенно непроницаемыми и оказывают поэтому достаточное защитное действие только при некоторой определенной толщине слоя, которая должна быть тем больше, чем менее плотен осадок.

Защитное действие покрытия зависит и от его твердости. Так например, в основном очень хорошие кадмиевые и свинцовые покрытия оказываются недолговечными, особенно на ребрах и углах, если детали подвергаются механическому изнашиванию. Делались попытки исправить этот недостаток путем нанесения сверху слоя

более твердого металла (например никеля), но ожидаемого улучшения достигнуть не удалось, наоборот, никель только ускорял разрушение, потому что при той незначительной толщине слоя, которая допустима для никеля, покрытие всегда оказывалось пронизанным маленькими отверстиями, через которые разъедался кадмий. Ускорение коррозии кадмия объясняется тем, что никель и кадмий в этих условиях образуют местные элементы, в которых кадмий является растворяющимся электродом. Кроме того, при этом нарушается сцепление между отдельными слоями, образуются выемки, складки, пузыри, пустоты, в которые проникают корродирующие агенты и в конце концов разрушают основной металл.

Здесь могло бы помочь только более твердое покрытие из менее благородного металла, но таковой удерживался бы недостаточно прочно. Полезны были бы и не имеющие пор, не проводящие тока покрытия, которые прочно держатся и обладают достаточной твердостью, но, к сожалению, мы знаем лишь немногие вещества, отвечающие этим требованиям.

Продолжительность защитного действия определяется также и силой сцепления между покрытием и основным металлом; чтобы воспрепятствовать разрыхлению или нарушению связи при механическом или термическом воздействии, сцепление должно быть очень большим, в противном случае могут образовываться трещины или складки, облегчающие коррозию.

2. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Особое преимущество металлических защитных покрытий заключается в том, что коэффициенты теплового расширения соприкасающихся металлов являются величинами одного и того же порядка¹, поэтому неизбежные температурные колебания не так легко приводят к повреждениям металлических покрытий, как это, например, имеет место в случае красок, окисных покрытий и т. д.; кроме того, металлические покрытия при соответствующем способе их получения достаточно тягучи и прекрасно противостоят не слишком сильным растяжениям.

Эти свойства металлических покрытий ценны во всех тех случаях, когда кроющим является менее благородный металл, но они совершенно необходимы, если покрытие состоит из более благородного металла, например в случае омедненного железа или стали.

¹ Коэффициенты линейного расширения важнейших металлов, служащих покрытием или основным металлом:

Хром	0,0000084	Алюминий	0,0000238
Железо и сталь	0,0000108—0,0000120	Олово	0,0000270
Никель	0,0000130	Свинец	0,0000293
Медь	0,0000169	Цинк	0,0000297
Серебро	0,0000190	Кадмий	0,0000297

Наибольшее сцепление, которое может быть достигнуто, в сильной степени зависит от правильной предварительной обработки или предварительной очистки поверхности основного металла; только при совершенно чистой поверхности достигается оптимум (см. Предварительная обработка) сцепления.

Не всякий металл, кажущийся чистым, чист на самом деле: невидимые следы посторонних веществ, имеющиеся на его поверхности, оказываются безвредными, если их можно удалить без остатка, но они ослабляют сцепление, если их удалить не удастся.

К классу веществ, которые сильно понижают сцепление и удаляются лишь с большим трудом, принадлежат, например, некоторые коллоиды, особенно протенны.

Жаке показал¹, что некоторые коллоиды оказывают заметное влияние, присутствуя только в виде следов. Он получал плохо держащиеся осадки на медной пластинке, которая после тщательного обезжиривания и очистки погружалась на 30 сек. в один из указанных ниже коллоидальных растворов, затем тщательно споласкивалась и только после этого омеднялась в обыкновенной медной ванне. Для получения описанного эффекта достаточно было, чтобы коллоидный раствор содержал нижеуказанные количества какого-либо из коллоидов (в 1 л воды):

4 мг	кровяного альбумина
15 "	казеинпептона
20 "	казеината натрия
25 "	желатины
30 "	яичного альбумина

Медный осадок шириной в 5 мм можно было снять с помощью груза в 1000—1200 г, если катод предварительно погружался в раствор, содержащий 7,5 мг кровяного альбумина в 1 л. Необходимый для снятия осадка груз уменьшался до 400 г, если раствор содержал 15 мг, до 90 г, если раствор содержал 40 мг, и до 10—20 г, если раствор содержал 60 мг альбумина.

Также поразительно и то упорство, с которым сохраняется влияние таких незначительных количеств коллоидов; оно не устраняется, если прокипятить катод перед погружением в ванну, и сохраняется даже после снятия полученного осадка. Вторым осадок опять плохо держится. Даже следы хорошо адсорбирующихся коллоидов, содержащиеся в растворах, в промывных водах и т. д., могут привести к тому, что металлические покрытия, получаемые электролитическим путем, будут плохо держаться; металлы, осаждаемые из электролитов, содержащих коллоиды, тоже держатся хуже. Практически не влияют те коллоиды или высокомолекулярные органические соединения, которые не защищают золь золота, — это обычно те, которые содержат гидроксильные группы

¹ Compt. rend. CXXVI, 921, 1923.

(углеводы и пр.). Насколько сильно тонкие слои адсорбированного коллоида ограждают лежащий под ними металл, можно судить на основании наблюдения Зигмонди¹, а именно золото не амальгируется, если предварительно погрузить его в раствор желатины и сполоснуть.

Так же как тончайшие слои адсорбированных коллоидов, влияют и тонкие слои изолирующих веществ, жиров и т. д.; они так же мало, как и коллоиды, препятствуют образованию осадков, если достаточно тонки, но полученные покрытия, которые в большинстве случаев имеют хороший вид, держатся очень слабо или даже совсем не держатся, потому что соединяются с основным металлом только тонкими металлическими мостиками².

На чистых металлических поверхностях при их соприкосновении с воздухом или растворами тоже образуются слои веществ, ослабляющие сцепление металлических осадков, если для избежания этого не принимаются соответствующие меры.

Так например, при правильном ведении электролиза никель настолько прочно удерживается на железе, что, как правило, его не удастся снять, не содрав вместе с ним части основного металла. Другие металлы обладают меньшим сцеплением. Так, сцепление между свинцом и железом значительно меньше, а между свинцом и медью настолько мало, что для получения лучшей связи медь перед освинцовыванием покрывают оловом, никелем или электролитическим железом. Здесь это может быть объяснено ограниченной способностью меди растворять водород, в то время как в других случаях причина может лежать в образовании оксидных пленок.

На таких металлах, как цинк, алюминий, железо, плохо держащиеся осадки получаются в тех случаях, когда основной металл без участия тока вытесняет из раствора присутствующие в нем более благородные металлы. Металлы, осажденные путем цементации, никогда прочно не держатся, может быть потому, что разряд их ионов происходит не непосредственно на поверхности менее благородного металла, а на некотором расстоянии порядка размера молекул; в случае же очень быстрого осаждения, главным образом потому, что тонкий слой раствора, прилегающий к металлу, слишком обедняется, и процесс сопровождается усиленным выделением водорода.

Некоторые авторы придерживаются того мнения, что наиболее совершенное сцепление может быть достигнуто тогда, когда два металла сплавляются друг с другом. То, что на поверхности соприкосновения могут образовываться сплавы даже при тех низких температурах, при которых обычно ведется электролиз, подтверждается многочисленными наблюдениями. Другие же стоят на противоположной точке зрения, — они утверждают, что связь оказывается особенно хорошей тогда, когда без образования сплава

¹ Kolloidchemie 1, 230, 1925.

² Marie u. Thon, l. c.

на сцену выступают адгезионные силы, действующие между атомами металлов.

Во всяком случае природа партнера часто является решающей, но мы пока еще не располагаем достаточно надежным фактическим материалом, чтобы иметь возможность притти по этому вопросу к определенному заключению или решиться на какие-либо обобщения.

Наблюдение и отыскивание закономерностей затрудняются еще и тем, что металлические поверхности во время опыта слишком легко изменяются. Так, электролитическое железо настолько прочно удерживается хорошо очищенной поверхностью железного катода, что оно фактически составляет с основным металлом единое целое. Если же на короткое время прервать электролиз, то вновь осаждающееся железо уже плохо держится на ранее отложившемся слое. Никелевые осадки также плохо держатся один на другом — иногда они даже расслаиваются. На шлифах таких осадков можно видеть пограничные линии, разделяющие последовательно отлагавшиеся слои. Эти линии превращаются в ряды пузырьков с круглым сечением, если металл подвергается нагреванию, сопровождающемуся рекристаллизацией. Биллитер считает, что промежуточные слои состоят из окиси металла¹, которая при нагревании, реагируя с водородом, содержащимся в электролитическом металле, дает воду (подробнее см. стр. 17). Последняя собирается в виде пузырьков пара и вытесняется во время рекристаллизации к границам зерен. После рекристаллизации отдельные слои снова дают прочное сцепление друг с другом, если процесс идет так, что вновь образующиеся кристаллы прорастают пограничные линии. Тогда на шлифе остаются заметными только следы пограничных линий в отдельных кристаллах, образовавшихся в тех местах, где проходили эти линии до рекристаллизации. После слишком продолжительного перерыва в прохождении тока такое прорастание сильно затрудняется или даже становится совсем невозможным, потому что слой окиси достигает значительной толщины или потому, что в непосредственной близости к нему не имеется достаточного количества водорода для образования пара. Но если количество водорода достаточно велико, то в металле могут образоваться вскрывающиеся наружу большие пустоты (фиг. 40). Последнее явление можно наблюдать, хотя и в более слабой степени, в случае меди, если последняя осаждается периодически отдельными слоями (фиг. 18).

Здесь Биллитеру удалось по методу Шварца обнаружить присутствие закиси меди и показать, что слои металла отделяются друг от друга именно слоями закиси, которые при рекристаллизации превращаются в шарообразные пузырьки. Слои меди, отделенные

¹ Более ранняя гипотеза Биллитера, на основании которой он утверждал, что здесь главную роль играет адсорбированный водород, оказалась ошибочной. — *Прим. ред.*

друг от друга тонкими прослойками закиси меди, обычно дают еще относительно хорошее сцепление.

Если же содействовать образованию закиси путем продолжительного соприкосновения с воздухом или путем слабого нагревания, трения и т. д., то при последующем нагревании могут образоваться пустоты, медь будет пузыристой, начнет расслаиваться и т. д., как это можно наблюдать в случае глянцеванной меди (фиг. 40).

Пороки при последующем нагревании усиливаются и делаются более заметными благодаря одновременному образованию пара, но они уже имеются в металле до последующей обработки и образуют места меньшей устойчивости.



Фиг. 52

Шесть последовательно осажженных слоев. Осадок в перерывах подвергался действию воздуха и перед возобновлением осаждения обрабатывался 65%-ной H_2SO_4 . Линии раздела не видны и не обнаружались и после получасового нагрева до 900° (ср. фиг. 75—77); $\times 900$

Удивительно то, что сцепление значительно улучшается, если осаждают не никель на никель или медь на медь, а попеременно медь на никель, затем никель на медь, хотя при этом и не образуется сплава, поскольку это может быть установлено путем рентгенографического исследования. Так что тонкие слои окиси, покрывающие никель и ослабляющие его сцепление со следующим слоем никеля, не мешают его хорошему сцеплению со слоем меди — это может послужить еще одним указанием на ту роль, которую в таких случаях играет партнер.

На поверхности многих металлов с самого начала имеются такие же или сходные с ними тончайшие слои окислов, которые влияют не только на величину сцепления этих металлов с электролитически осаждаемыми, но и на характер осадка. Состав раствора тоже иногда играет важную роль, в чем нет ничего удивительного, поскольку влияние первоначальной структуры и природы катода на образование и рост кристаллов стало привычным явлением.

Таким образом ясно, что не всякий основной металл пригоден для восприятия определенного металлического покрытия и что некоторые из этих металлов нуждаются только в определенной предварительной обработке, с помощью которой они освобождаются от поверхностной пленки и защищаются от ее нового образования путем нанесения на их поверхность очень небольших количеств другого металла. Так например, алюминий может только тогда хорошо никелироваться или хромироваться, когда его поверхность освобож-

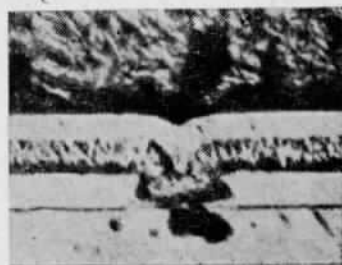
дена от слоя окиси (хотя бы с помощью едкой щелочи) и покрыта затем путем обработки хлорным железом тончайшим слоем железа, препятствующим новому образованию окиси. Никель только в том случае хорошо держится на никеле, если катод перед никелированием обрабатывается горячей серной кислотой (фиг. 52) и затем пассивируется путем погружения в концентрированную азотную кислоту или путем анодной поляризации, так что на нем до осаждения уже не может образоваться нового слоя окиси.

Часто пленка, уменьшающая сцепление, совсем отсутствует, — тогда тесной связи может помешать водород, в некоторых случаях он даже может свести на-нет уже имевшуюся связь. Хорошей иллюстрацией к этому являются исследования Хозерсола, касающиеся сцепления между никелевыми осадками и латунью. Он наблюдал, что сцепление может нарушиться благодаря тому, что водород, выделяющийся при электролизе, изменяет свойства основного металла (или его поверхностного слоя), делая его хрупким (см. стр. 19, 118)¹.

Существует мнение, что гальванические осадки могут хорошо держаться только на шероховатых, но не на гладких поверхностях. Механическое закрепление осадка путем заполнения углублений катодной поверхности, конечно, делает более прочной связь между металлами, не дающими достаточно хорошего сцепления; но такая связь не может сравниться с той, которая осуществляется под влиянием адгезионных сил, и не может заменить ее. Поэтому создание шероховатой поверхности является лишь крайней мерой, которая становится совершенно излишней и не улучшает сцепления, если таковое само по себе достаточно хорошо.

Самые гладкие металлические поверхности, которые мы можем получить, все же не совсем гладки, в чем можно убедиться с помощью сильного микроскопа. На полированных металлических поверхностях электролитические осадки держатся иногда недостаточно прочно, но не потому, что поверхности недостаточно шероховаты, а потому, что на них задерживаются остатки полировочного материала, или потому, что во время полирования образуются окисные пленки, как это и бывает, если объект при электролизе шлифуется агатом.

Проводящие или плохо проводящие частицы посторонних веществ, попадающие на поверхность катода (например графит в чугуне, карбиды, окислы и пр. в стали), или с трудом покрываются,



Фиг. 53. (По Портевену и Симболисту)

¹ J. Electrodepositors Techn. Soc. (London) VII, 115, 190, 1931/1932.

или совсем не покрываются электролитически осаждаемым металлом; покрытие держится хуже и образуются поры, потому что вкрапленные частицы затрудняют прохождение тока или меньшее перенапряжение водорода (например на частицах графита) мешает выделению металла.

Последнее становится особенно заметным при получении покрытий из благородных металлов. На этом отчасти и основан практический прием, заключающийся в омеднении объектов перед получением покрытий из других металлов. Медь отличается своей способностью легко прокрывать углубления — может быть благодаря своей несколько более грубой структуре по сравнению с железом и никелем, поэтому часто оказывается полезным наносить между отдельными слоями электролитического металла тонкие слои меди, чтобы тем самым исправить пороки, повысить устойчивость против коррозии и увеличить сцепление (фиг. 53).

ГЛАВА IV

ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ

Металлические объекты никогда не бывают чистыми с самого начала — они могут иметь слишком шероховатую или неровную поверхность и требовать предварительной механической обработки, с них должна быть удалена ржавчина, их необходимо шлифовать, полировать и т. д. Даже после такой обработки (описание которой не входит в рамки этого руководства), как очистка в пескоструйном аппарате (применяемая только для отливок) или крацевание вращающимися металлическими щетками, поверхность объекта все-таки остается недостаточно чистой, чтобы его можно было сразу пустить на электролиз, хотя бы он и выглядел чистым и блестящим. Прочно удерживающиеся равномерные покрытия получаются только на металлических поверхностях, значительно более чистых, чем те, которые могут быть получены описанным путем.

Никогда не бывают излишними усилия, которые должны быть приложены для того, чтобы удалить все следы загрязнений и воспрепятствовать их новому попаданию на металл, прежде чем последний не будет внесен в ванну, так как преобладающее множество неудач происходит именно благодаря недостаточной очистке металлических поверхностей. Их совершенная очистка оказывается значительно труднее, чем можно было бы предполагать, и тщательнейшее осуществление ее имеет тем большее значение, что в настоящее время мы еще не располагаем надежным способом, который позволял бы путем возможно простого испытания установить, действительно ли поверхность освобождена от всяких загрязнений (фиг. 54 и 55).

Жир и окислы (окалина, ржавчина и пр.) должны в первую очередь удаляться с поверхности металла. Осуществляется это химическим путем: жир растворяется или смывается, окислы растворяются в кислотах, но так, чтобы не пострадал сам металл. В отдельных случаях это удается недостаточно хорошо, тогда очистку обычно начинают с обезжиривания, так как следующая затем химическая обработка без предварительного обезжиривания, обеспечивающего полное смачивание всей поверхности, не вполне достигает цели.

В качестве обезжиривающих средств следует указать керосин, бензол, толуол, коилол, бензин, трихлорэтилен, а также смеси трихлорэтилена с бензином. Последние негорючи, если они содержат не менее 50% трихлорэтилена. К омыляющим и разрыхляющим сред-

ствам относятся горячие едкие щелочи и растворы соды или поташа. Животные и растительные жиры при обработке этими жидкостями переходят в растворимую форму, но минеральные масла и жиры, тоже почти всегда присутствующие, остаются химически неизменными. Если при омылении растительных и животных жиров образуются достаточные количества мыла, то последнее эмульгирует жиры, что способствует их совершенному удалению. Более полно это достигается путем введения эмульгаторов, таких, как растворимое стекло, бура, эфиры кремниевой кислоты, трехметаллический фосфорнокислый натрий и пр. Еще лучших результатов можно достигнуть, погружая объект в качестве катода в один из этих растворов. Водород в щелочных растворах выделяется в виде мельчайших пузырьков, которые весьма способствуют эмульгированию; одновременно непосредственно у катода образуется



Фиг. 54.

Недостаточно очищенная поверхность железа. Слои никеля образует как бы мостик. Следующий слой меди совершенно закрывает этот мостик, но прочность сцепления от этого не улучшается; $\times 1000$



Фиг. 55.

Слой никеля на не вполне чистых местах поверхности железа пористый. В слое меди, осаждаемом сверху, имеются пустоты; $\times 100$

едкая щелочь, которая довершает омыление. Для того чтобы это электролитическое обезжиривание давало соответствующий эффект, необходимо вести процесс при плотности тока, равной самое меньшее 1 А/дм^2 . На практике предпочитают пользоваться еще более высокой плотностью ($2-8 \text{ А/дм}^2$), но тогда выделение газа часто становится обременительным.

Юст¹ считает, что во время обезжиривания металл пассивируется. Чтобы устранить пассивность, он рекомендует погружать металл на 1 мин. в 5%-ную соляную или 2,5%-ную серную кислоту и затем споласкивать. Электролитическое обезжиривание, продолжающееся слишком долго, иногда является причиной образования хрупких осадков.

Следовало бы обезжиривать не дольше 1,5 мин. при напряжении на клеммах, не превосходящем 6—8 V, и затем как можно скорее переносить объект в ванну, не обсушивая его. Эффективность «электролитического» обезжиривания повышается, если объект предварительно обрабатывается мыльным раствором, сульфированной масляной кислотой или чем-нибудь подобным, но наилучших результатов

¹ Oberflächentechnik X, 271, 1933.

можно достигнуть при одновременном осаждении металла, о чем можно здесь упомянуть, хотя и несколько преждевременно.

Применять одно мыло невыгодно, несмотря на его высокую эмульгирующую способность, потому что оно при последующем споласкивании объекта удаляется лишь с большим трудом. Глицерин (который получается при омылении) еще труднее удалить путем споласкивания и промывания металлического объекта, поэтому введение веществ, содержащих глицерин, очень вредно. Калийные мыла, особенно получаемые из ненасыщенных соединений, более растворимы и больше подходят, чем натронные. По этой же причине поташ действует лучше, чем сода. Омылять могут все вещества, которые приобретают щелочную реакцию в результате гидролитического расщепления, например силикат натрия, алюминаты и пр., но они одновременно дают коллоидальную или по меньшей мере чрезвычайно тонкоизмельченную суспендированную кремниевую кислоту или соответственно гидрат окиси алюминия, которые, как показал опыт, способствуют образованию эмульсии. Температура при этом должна быть близкой к точке кипения. Совершенно понятно, что жир задерживается в порах, щелях и углублениях и что это осложняет процесс очистки. При обработке таких материалов особенно рекомендуется добавлять фосфат, потому что частицы его задерживаются в порах или трещинах, вызывают там образование труднорастворимых и негигроскопичных фосфатов металла и как бы цементируют поры.

Если приходится иметь дело с более толстыми слоями жира, то перед обезжириванием объект обрабатывается обожженной известью, не содержащей песка, мелом, магнезией или смесью извести с тонкоизмельченной пемзой.

Томас и Блюм¹ рекомендуют применение этой смеси особенно для обработки железа и стали перед никелированием. Такая механическая предварительная обработка облегчает последующее обезжиривание, но она производится вручную и несет с собой опасность, что вещество, с помощью которого производилась очистка, не будет позднее полностью удалено и что поверхность металла окажется исцарапанной.

Вообще говоря, предусмотрительнее удалять большой избыток жира с помощью какого-либо растворителя, но и такое обезжиривание все же недостаточно совершенно, даже если оно ведется при нагревании. После испарения растворителя остается тонкий остаток, так что кипячение в щелочах почти всегда оказывается неизбежным, обеспечивающим более полное обезжиривание.

Так как во многих случаях поверхность объекта покрывается жиром преимущественно или даже исключительно при шлифовании и полировании в самой мастерской, то гальванические мастерские должны пользоваться только такими жирами, которые легко омыляются и дают хорошо растворимые мыла.

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 60, 1925.

Щелочи не должны быть слишком концентрированными, так как понижают растворимость мыла. Природа очищаемого металла часто играет решающую роль при выборе того или другого способа очистки. Алюминий, цинк, олово и свинец реагируют с едкими щелочами, поэтому при обезжиривании этих металлов можно пользоваться только слабощелочными жидкостями.

В то время как раньше раствор поташа считался универсальным средством, в настоящее время получают все большее распространение слабодействующие щелочи с эмульгирующими добавками. В качестве добавки все чаще и чаще применяется трехметаллический фосфорнокислый натрий, так как он кроме указанных преимуществ обладает способностью облегчать отмывку образующихся эмульсий.

Типичными смесями этого рода являются:

	г/л	г/л	г/л	г/л
NaOH	15	20	15	13
{ Na ₂ CO ₃		60	40	40
или				
{ K ₂ CO ₃	50			
Na ₃ PO ₄			15	13
{ Na ₂ SiO ₃			6—8	6,5
или				
{ NaAlO ₃				13
NaCN				

Цианид пассивирует железо и защищает его от быстрого окисления. Непосредственно перед погружением предмета в ванну это часто бывает полезным. Менее рекомендуется, как кажется автору, введение цианида в растворы, которыми при нагревании обрабатываются металлы перед очисткой кислотой. При массовом производстве и непрерывной эксплуатации обычно пользуются двумя ваннами: в первой металл обрабатывается горячим, содержащим соду омыляющим раствором и затем после споласкивания горячей водой переносится в большинстве случаев в собственно обезжиривающую ванну. Во второй или в третьей ванне металл включается в качестве катода (против железного анода). При катодной обработке предметов, имеющих слои, из припоя на поверхности таких предметов может выделяться олово, цинк или свинец, хотя путем кратковременной перемены полюсов этот недостаток может быть исправлен: 6—8 мин. объект поляризуется как катод и затем 10—15 сек. как анод, но все же такой способ не совсем удобен.

После обезжиривания железные части обрабатываются кислотами (бейцуются), для того чтобы полностью удалить слой окислов и обнажить поверхность металла, не сделав ее шероховатой и корродирующей. Обработка ведется разбавленной серной или соляной кислотой (10—18%) на холоде или при повышенной температуре.

Соляная кислота дороже серной, при бейцевании она дает неприятные пары, но действует сильнее и обычно более полно удаляет окислы.

Пленка, остающаяся на железных листах после прокатки, и сопутствующая ей ржавчина представляют смесь окиси и закиси железа, и, как правило, внешние слои богаче окисью, чем непосредственно прилегающие к металлу; среднее содержание окиси здесь достигает самое меньшее 40%.

Слои окислов пористы, кислота проникает через них до самой поверхности покрываемого ими металла, на котором они держатся. Но, просачиваясь через слои окислов, кислота в большей или меньшей степени растворяет их.

Можно было бы обходиться очень незначительным количеством кислоты, если бы она растворяла только слой металла, на поверхности которого удерживаются окислы; тогда последние, лишенные основы, должны были бы обваливаться, если слой их еще не разрушился пузырьками водорода, но обнаженный металл больше уже не должен подвергаться действию кислоты.

В действительности потеря в весе железного предмета после обработки кислотой всегда больше, чем это соответствует количествам металла, перешедшим в раствор, т. е. часть окислов снимается при бейцевании, не растворяясь. С другой стороны, с помощью присадок (Inhibitoren) удастся ослабить действие кислоты на обнаженную поверхность самого металла так же, как удается регулировать это действие путем изменения концентрации кислоты и изменения температуры.

Баблик, которому мы обязаны разъяснением этих соотношений, смог установить, что действие соляной кислоты отличается от действия серной главным образом тем, что первая растворяет преимущественно окислы, а последняя почти исключительно железо.

Это различие имеет большое практическое значение, так как водород, выделяющийся при бейцевании, частично поглощается металлом и ухудшает его свойства, делает его хрупким и т. д.

Таким образом сильное действие кислоты на металл приводит не только к поверхностной коррозии, но и к ухудшению его свойств в результате поглощения водорода.

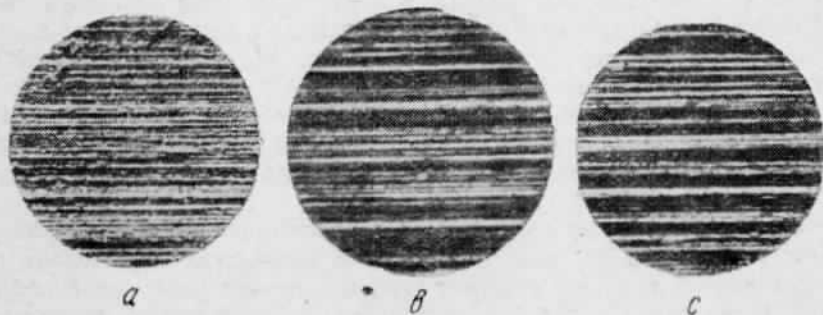
Изменение концентрации кислоты и температуры приводит к следующему. С повышением концентрации кислоты возрастает скорость взаимодействия обеих кислот с окислами и металлом, но в то время как для соляной кислоты скорость растворения окислов возрастает с повышением концентрации кислоты значительно быстрее, чем скорость растворения железа, для серной кислоты растворение металла при любых концентрациях оказывается преобладающей реакцией и тем в большей степени, чем выше температура. А так как серной кислотой бейцуют в большинстве случаев при повышенной температуре (около 40°), то сказанное выше приобретает большое значение.

Вообще говоря, удалить окислы с железа и стали легче соляной кислотой, чем серной, которую из-за ее медленного действия обычно приходится нагревать. Соляная кислота, особенно при более высоких концентрациях (10—20%), меньше разъедает железо, чем

серная, но она растворяет больше окислов, следовательно и расходуется в большем количестве, в то время как действие серной кислоты имеет следствием спадание окислов, которые отделяются от поверхности металла благодаря его растворению.

По Баблику 14%-ная серная кислота удаляет в 20 раз больше окислов, чем 14%-ная соляная. Таким образом серная кислота действует экономнее, хотя и медленнее. Путем повышения температуры можно сильно увеличить скорость ее воздействия, но при этом возрастает и коррозия.

Как раз для бейцевания серной кислотой имело большое значение появление возможности применения присадок, ограничивающих действие кислоты на железо. Без таких добавок предпочитается бейцевание не слишком разбавленной соляной кислотой, с добавками же можно получить вполне удовлетворительные результаты, пользуясь серной кислотой как на холоде, так и при нагревании.



Фиг. 56

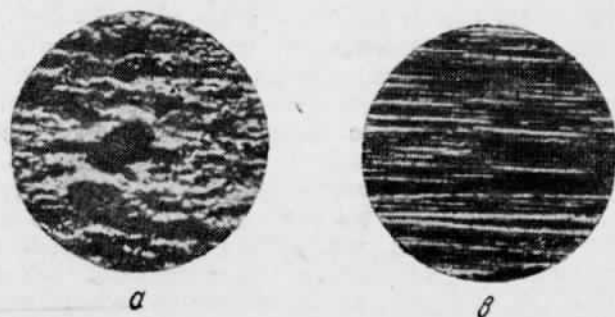
Преимущество этих присадок заключается в следующем: они ослабляют выделение водорода и настолько сильно замедляют разъедание обнаженного металла, что даже продолжительная обработка не приводит к коррозии и появлению чересчур заметной шероховатости металла; кроме того, соответственно понижается и хрупкость металла, причиной возникновения которой является поглощение водорода.

Еще старая практика прибавления сажки к протраве, повидимому, была основана не только на ее способности освобождать некоторое количество азотистой кислоты и ослаблять образование паров, но и на ее задерживающем влиянии в отношении дальнейшего разъедания кислотой обнаженной поверхности металла.

Позднее был найден целый ряд веществ, позволяющих более или менее приблизиться к достижению этой цели, — к ним относятся производные пиридина, декстрин, сульфитные щелока и др. В практику проникли некоторые препараты, в большинстве случаев неизвестного состава, но служащие для той же цели.

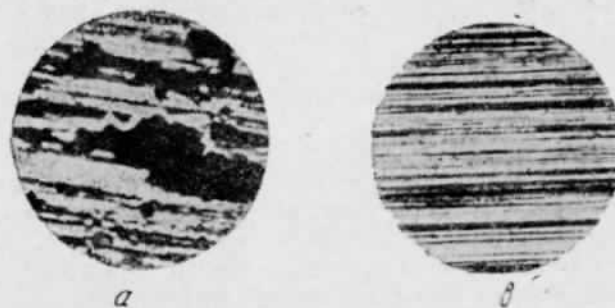
Одной из старейших может считаться присадка Фогеля, но лучшими по мнению автора являются препараты фирмы American

Chemical Paint Co, известные под названием родин и ридолин; их главной составной частью должен быть триэтенламин¹, затем тиомочевина, ди-орто-толил-тиомочевина и т. д. Защитное действие этих добавок иллюстрируется на фиг. 56—58². На фиг. 56 *a* изображена полированная поверхность стального образца с 0,85—0,95% С перед обработкой. На фиг. 56*b* и 56*c* показано изменение



Фиг. 57

поверхности после 5-мин. обработки 4%-ной серной кислотой при 94°, — 56*b* без добавок, 56*c* с добавкой родина; на фиг. 57*a* без добавки, на фиг. 57*b* с добавкой родина после 15-мин. травления и, наконец, на фиг. 58 *a* без добавки, на фиг. 58 *b* с добавкой родина после 25-мин. травления тем же раствором.



Фиг. 58

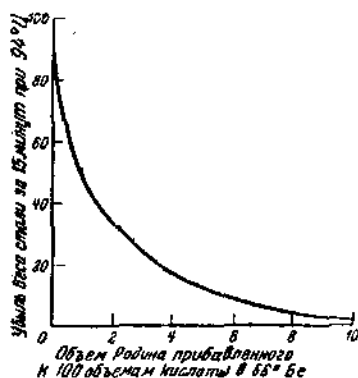
В то время как на фиг. 57*a* ясно отражено корродирующее влияние свободной кислоты, действовавшей на сталь в течение 15 мин., приводящее через 25 мин. (фиг. 58*a*) к таким сильным разрушениям, что картина под микроскопом становится неотчетливой, на фиг. 57*b* и 58*b*, нельзя обнаружить заметных изменений, — металл становится совершенно чистым и не теряет своего блеска.

¹ Согласно устному сообщению.

² От фирмы American Chem. Paint Co.

На фиг. 59¹ показано, насколько быстро падает выделение газа (при действии серной кислоты) в результате добавления возрастающих количеств родина. На оси ординат отложены в процентах величины отношения весов растворенного металла и удаленной окиси, на оси абсцисс — объемные проценты добавляемого родина по отношению к 66%-ной серной кислоте. Зависимость, изображенная кривой, остается таковой же для растворов серной кислоты, концентрация которых может меняться в пределах 1—20%.

Пока еще точно не установлено, к чему сводится влияние присадок; по всей вероятности, поверхность самого металла (но не окиси) защищается тончайшим адсорбционным слоем от непосредственного соприкосновения с кислотой; этот слой, кроме того, может настолько повысить перенапряжение водорода, что последний совсем не будет выделяться. Во всяком случае, металл защищается от взаимодействия как с соляной, так и с серной кислотой весьма незначительными количествами присадки. Чтобы ее действие было достаточно продолжительным, присадка сама должна быть устойчивой по отношению к кислоте даже при повышенной температуре. Она не должна слишком замедлять течение процесса и после травления должна легко и без остатка отмываться. При введении присадок затрата времени, конечно, всегда несколько



Фиг. 59

больше, потому что растворение окиси тоже замедляется, и все же названные выше присадки вполне удовлетворяют практическим требованиям.

Латунь всегда обрабатывается протравой, содержащей азотную кислоту, так называемой желтой протравой, которая может с успехом применяться и для меди. К ней обычно прибавляют сажу — сосновую, ламповую или какую-либо другую. Сажа образует пленку и влияет благоприятно, как и при травлении серной кислотой, не только благодаря своей способности адсорбировать газы, но и потому, что она выделяет некоторые органические вещества, в присутствии которых травление становится более равномерным и коррозия уменьшается.

Лучшие результаты получаются при употреблении двух желтых протрав: предварительной протравы и блестящей протравы; первая из них более, вторая менее концентрированная. Эта обработка в две стадии целесообразна при всех обстоятельствах и совершенно необходима, если латунные предметы окислены с самого начала.

¹ От фирмы American Chem. Paint Co.

А. К. Грэхем¹, более подробно исследовавший характер влияния отдельных составных частей желтых протрав, рекомендует составы, приведенные в табл. 13.

Таблица 13

Компоненты	Уд. вес	°Вé	Предварительная протрава		Блестящая протрава	
			г/л	см ³ /л	г/л	см ³ /л
H ₂ SO ₄	1,84	66	700	380	800	435
HNO ₃	1,38	44	100	72	100	72
HCl	1,17	20	5	4	25	2
H ₂ O	1,00	—	544	544	491	491

Вейль рекомендует прибавлять к 1 л воды

H ₂ SO ₄	1,84	66	—	1020	—	1065
HNO ₃	1,38	44	—	195	—	176
HCl	1,17	20	—	15	—	5

Эти растворы кислот, конечно, очень быстро изменяют свой состав. Чтобы быть совершенно уверенным в результатах, необходимо время от времени контролировать аналитическим путем содержание каждой составной части протравы и корректировать ее новыми добавками. Это нетрудно, но для большинства гальванотехнических производств слишком хлопотливо. Поэтому Блюм и Хогабум² рекомендуют следующий более простой способ.

Если блестящая протрава перестала хорошо работать, прежде всего определяется ее удельный вес; если удельный вес оказывается ниже 1,34 или 37° Вé, то к протраве прибавляется столько серной кислоты, сколько нужно, чтобы удельный вес увеличился до 1,41 или 42° Вé, затем следует подождать, пока остынет нагретый во время прибавления кислоты раствор и прибавить столько азотной кислоты, чтобы латунный образец при погружении снова приобретал необходимый блеск. Время от времени прибавляют небольшие количества соляной кислоты. Старый обычай прибавлять сажу в большинстве случаев еще практикуется. Если протрава содержит слишком много соляной кислоты, то латунь приобретает неприятную окраску или местами оказывается неодинаково окрашенной — тогда прибавляется сажа, которая через некоторое время снимается с поверхности. Очевидно, она адсорбирует соляную кислоту.

Азотная кислота, применяемая при подготовке латуни и меди, является ценным агентом и при подготовке стали, которую она

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LII, 289, 1927.

² Electroplating and Electroforming, 2 Aufl., S. 149, 1930.

пассивирует. Ее или прибавляют к кислотной протраве, или, еще лучше, на очень короткое время погружают протравленную и промытую сталь прямо в азотную кислоту, прежде чем погружать ее после повторного промывания в электролитическую ванну.

Другой способ защиты стали и железа от ржавления, пока они еще находятся вне ванны, состоит, как уже коротко упоминалось, в погружении объектов в раствор цианистой щелочи. Эта мера оправдывает себя, если в дальнейшем приходится работать в щелочных ваннах, но при переходе к кислым ваннам она уже не считается такой удобной по причинам, изложенным ниже.

Если предварительной обработке подлежат металлические отливки или такие объекты, которые очищались в пескоструйном аппарате, то кроме названных кислот применяется и плавиковая. Ее назначением является растворение остатков песка.

Но в таких и аналогичных случаях выгоднее завершать предварительную обработку омеднением или оцинкованием. Одной из типичных электроочищающих медных ванн является следующая:

NaOH	50 г/л
NaCN	50 "
Na ₂ CO ₃	40 "
KCu(CN) ₂	15 "
Na ₂ SiO ₃	6 "

Осаждение ведется очень недолго при плотности тока примерно в 3 А/дм². При такой высокой плотности тока нельзя рассчитывать на безупречный осадок — медь должна образовать только тончайший защитный слой. Одно из основных преимуществ этого способа состоит в том, что при такой обработке легко обнаруживаются плохо очищенные места, т. е. этот метод отчасти становится и методом контроля предварительной очистки; особенно хорошо его можно использовать в случае мягких металлов, — таких, как олово и свинец.

Желая получить возможность на-глаз определять степень чистоты металлической поверхности, Баллорд-Дан¹ разработал метод, заключающийся в том, что сначала на поверхности объекта осаждается свинец, затем он снова удаляется.

Объект прежде всего обезжиривается при нагревании на катоде в щелочной ванне. После споласкивания он переносится в ванну, содержащую

NaCl	5 г
H ₂ SO ₄ (66° Bé)	100 см ³
HCl (20° Bé)	30—35 "

в 1 л воды, и включается в качестве катода против свинцового анода. Электролиз ведется при 70—80° при плотности тока 6—

¹ Taylor, Metal Ind. (New York) XXIX, 394, 1931; Герм. пат. 558022; в щелочных электролитах, содержащих фосфаты, амер. пат. 1917022, 1932.

7 А/дм². Под влиянием выделяющегося водорода разрушаются остатки окисного слоя — поверхность обнаженного металла покрывается тонким слоем свинца. Этот слой свинца прежде всего должен показать, насколько хорошо очищена поверхность, так как он хорошо осаждается только на чистом металле, и защитить основной металл от разъедания кислотой, т. е., с одной стороны, он должен служить индикатором, а с другой — присадкой.

Перед погружением объекта в ванну, предназначенную для получения необходимого покрытия, свинец должен быть удален. Для этого объект подвешивается в качестве анода в ванну, состав которой соответствует щелочной ванне, служащей для обезжиривания; катодом служит железо.

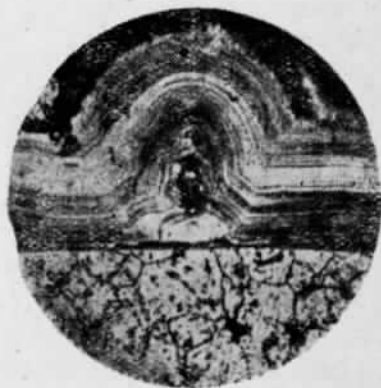
Мнения относительно ценности этого еще нового процесса пока разделились. Основываясь на некотором опыте, автор не принадлежит к сторонникам этой системы, которая тем не менее приобрела многих защитников.

Попеременная катодная и анодная поляризация, рекомендуемая при описанном процессе, практиковалась и раньше, но до сих пор она производилась несколько иначе, а именно — объект, преимущественно железо или сталь, подвергался катодной поляризации в щелочной ванне, а анодной — при высоких плотностях тока — в кислой ванне, обычно содержащей большое количество серной кислоты.

Такая анодная поляризация особенно рекомендуется перед никелированием стали и железа; объекты обрабатываются током в серной кислоте 65° Вэ в течение 30 сек., при плотности тока в 10—15 А/дм², затем хорошо споласкиваются или очищаются в струе пара и только после этого переносятся в никелевую ванну.

Если объекты не обладают совсем гладкой поверхностью (чугун), то в их порах задерживаются остатки тех растворов, которые применялись для предварительной их обработки. Тогда на гальваническом покрытии могут появиться пятна или налеты. Применение фосфатов при обработке таких предметов как раз уместно, но сделано это или нет — во всех случаях необходимо нейтрализовать остатки путем погружения объектов в соответствующие растворы (например виннокаменной кислоты и др.).

Обработка предметов на пескоструйном аппарате (фиг. 60) по той же причине в большинстве случаев затрудняет химическую очи-



Фиг. 60¹. Осадок никеля. Частица, попавшая на катод, явилась причиной неровности

¹ По Portevin et Cimboliste, Revue de Metallurgie, XXX, 335, 1933.

стку, а так как цель этой обработки, состоящая в обнажении поверхности металла, осуществляется далеко не в полной мере, то ее применение постепенно сокращается, — оно сохраняется только для чугунных объектов, для которых едва ли можно чем-нибудь заменить пескоструйный аппарат.

Точно так же едва ли следует рекомендовать получение шероховатой поверхности, что часто практиковалось раньше с целью достижения лучшего сцепления (см. стр. 112). Полученные по всем правилам осадки так же хорошо держатся на чистых гладких поверхностях. Придание поверхности шероховатости полезно только в случае вообще плохо держащихся покрытий.

ГЛАВА V

МЕДЬ

Медь образует два простых катиона — двузначный ион окисной и однозначный закисной меди. Чаще встречающийся ион окисной меди окрашен в зеленовато-синий цвет. Растворы солей окисной меди, в которых окрашена также и недиссоциированная часть соли, часто дают иные оттенки. Разбавленные растворы сернокислой меди окрашены в зеленовато-синий цвет, концентрированные — в чисто синий. Ион окисной меди может переходить в ион закисной и наоборот; их относительные количества определяются равновесием:



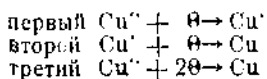
Константа равновесия изменяется с температурой. При повышении температуры равновесие смещается в левую сторону. В том, что это действительно так, можно легко убедиться следующим образом. Если на тонкоизмельченную металлическую медь подействовать горячим раствором сернокислой меди, затем раствор отфильтровать и охладить, то из охлажденного раствора снова выделятся блестящие кристаллики металлической меди, т. е. при более низкой температуре равновесному состоянию соответствует меньшее количество Cu^+ ; избыточные Cu^+ превращаются в Cu^{2+} , которые остаются в растворе, и металлическую медь, выпадающую в осадок. При повторном нагревании металлическая медь снова растворяется, и уравнение тогда должно читаться справа налево.

При постоянной температуре концентрация Cu^+ увеличивается при увеличении концентрации Cu^{2+} , как это и следует из уравнения (1).

На воздухе равновесие нарушается, так как Cu^+ окисляются растворенным кислородом, к тому же из неподкисленных растворов Cu^+ могут выпадать в результате гидролиза в виде трудно растворимого гидрата закиси меди по уравнению:



Наличие в растворе ионов двух видов приводит к тому, что при электролизе на катоде протекают параллельно три различных процесса:



Если перед началом электролиза система находилась в равновесии, отвечающем уравнению (1), то при электролизе все три процесса должны пойти с одинаковой легкостью. В растворах, которые долго находились в соприкосновении с воздухом, легче пойдет первый процесс, так как в этом случае концентрация Cu^+ (особенно в отсутствии свободной кислоты) будет меньше, чем это соответствует состоянию равновесия. Первый процесс будет превалировать и тогда, когда электролиз ведется очень медленно (другими словами, при очень низких плотностях тока), потому что при этих условиях (особенно в отсутствии свободной кислоты) этому процессу благоприятствует постоянное удаление Cu^+ , имеющее место в соответствии с уравнением (2). Кроме того, в согласии с изложенным выше, первому процессу должно благоприятствовать повышение температуры, повышение концентрации Cu^{++} и постоянное окисление (хотя бы путем пропускания воздуха), в результате которого образующиеся Cu^+ снова превращаются в ионы окисной меди.

Иногда, обычно при малых плотностях тока, в растворах, богатых Cu^{++} , первый процесс может стать основным процессом, протекающим на катоде.

Если при этом около катода имеется достаточно ионов водорода, чтобы возможность процесса, идущего по уравнению (2), была исключена, то в результате преобладания первого процесса большая часть тока будет расходоваться на образование ионов закисной меди, а остаток — на выделение металлической меди, так что осаждение меди будет происходить с малым выходом по току¹.

Если же, наоборот, H^+ у катода недостаточно (слабокислый или нейтральный раствор, электролиз без перемешивания и т. д.), то на катоде образуется закись меди².

¹ Так, Ферстер и Зейдель (Z. anorg. u. allg. Chem. XIV, 106, 1897), которым мы обязаны разъяснением этих соотношений, а также Ферстер и Коффети (Ber. XXXVIII, 2934, 1905) приводят следующие значения выходов

CuSO_4	H_2SO_4	Выход меди по току (в %) из расчета на двухвалентную
0,05 N	1,0 N	52,80
0,25 N	1,0 N	3,70
2,00 N	1,0 N	0,34

Эти опыты, проведенные при 100° и плотности тока, равной 0,135 А/дм², показывают, что медь почти не осаждается из кислых растворов сернокислой меди умеренной концентрации.

² В 0,25 N растворе CuSO_4 , не содержащем свободной кислоты, при 0,135 А/дм² медь совсем не осаждается. Образуется исключительно закись меди. Аналогичные результаты получаются и в растворе 0,01 N по отношению к кислоте. Только при повышении концентрации кислоты до 0,025 N образование Cu_2O замедляется, но медь выделяется лишь в виде следов. При концентрации кислоты от 0,1 до 1,0 N выходы по току все еще остаются низкими, но образование закиси меди прекращается.

Поэтому для получения хороших выходов в растворах сернокислой меди и предупреждения образования закиси меди рекомендуются следующие условия.

1. Электролиз в возможно более кислом растворе (1—2 N).
2. Понижение концентрации Cu^{++} (если возможно без понижения, а наоборот, при одновременном повышении электропроводности раствора).
3. Согласование температуры с выбранной плотностью тока (при очень низких плотностях тока температура не должна быть слишком высокой).
4. Не слишком низкие (ниже $0,3 \text{ А/дм}^2$), но и не слишком высокие плотности тока (при слишком высоких плотностях тока понижается концентрация H^+ около катода).

Опыты Ферстера и Зейделя являются примером таких случаев, когда действительно преобладает первый процесс.

Такие случаи имеют место только при совершенно особых условиях, которых обычно избегают, а так как совместное выделение закиси меди очень вредит осадку (речь идет даже об очень малых ее количествах), то условия 1—4 всегда должны строго соблюдаться.

Повышение концентрации кислоты до 1—2 грамм-эквивалентов в 1 л оказалось при нормальных рабочих условиях целесообразным; еще более высокая кислотность в большинстве случаев уже невыгодна, потому что она способствует более быстрому растворению металла во время перерывов в работе. Только при ненормально высоких плотностях тока (выше 10 А/дм^2) ее еще можно иногда рекомендовать.

Если электролит подкисляется серной кислотой, то одновременно не только повышается электропроводность, но и уменьшается активность ионов окисной и закисной меди, так как в результате введения кислоты несколько повышается ионная сила раствора. Поэтому подкисление серной кислотой выгодно во многих отношениях: серная кислота одновременно препятствует образованию закиси меди, повышает электропроводность раствора, приводит к образованию мелкокристаллических плотных, мягких осадков, в то время как из нейтральных или тем более из слабощелочных растворов сернокислой меди получаются только грубокристаллические хрупкие осадки¹ — вот почему подкисление серной кислотой стало общим правилом.

При повышенной температуре получаются более мягкие осадки², и благодаря повышению электропроводности появляется возможность работать при более высоких плотностях тока и получать более мелкокристаллические покрытия при том же напряжении. Подо-

¹ Hübl, Mitt. d. k. u. k. Militärgeogr. Inst. (Wien) VI, 51, 1886.

² Ферстер указывает на то, что и прочность электролитической меди возрастает при повышении температуры от 20 до 60°, но это противоречит опыту других авторов и объясняется смещением образцов, так как определение прочности проводилось отдельно.

гревание электролита в большинстве случаев сопряжено с неудобствами; оно практикуется только тогда, когда электролиз ведется в относительно большом масштабе. В таких случаях предпочитают работать при $35-50^\circ$. Но даже и в малом масштабе электролиз следует вести не при слишком низких температурах, т. е. не ниже 20° (зимой, следовательно, в отапливаемом помещении, если только из особых соображений не приходится работать при очень низких плотностях тока).

При плотностях тока $0,8-3 \text{ А/дм}^2$ легко получаются при прочих благоприятных условиях хорошие медные осадки. В подогретых растворах при быстрой циркуляции можно работать с большими плотностями тока, доходя в зависимости от обстоятельств до 8 А/дм^2 . Еще более высокие плотности тока (примерно до 20 А/дм^2) считаются ненормально высокими и могут с выгодой применяться только при совершенно особых условиях, а именно при особенно быстром движении катода или электролита. В этих случаях рекомендуется (тоже на основании изложенных соображений) увеличивать и концентрацию кислоты.

Если при слишком низких плотностях тока из раствора, содержащего закисную медь, получаются малые катодные выходы по току, то согласно теории Нернста следует ожидать, что при значительно более высоких плотностях тока меди будет осаждаться несколько больше, чем это соответствует закону Фарадея при наличии только двузначных ионов меди, так как все ионы, находящиеся в равновесии, участвуют в электролизе в пропорциях, соответствующих их равновесным концентрациям. И действительно, очень точные опыты Ричардса, Коллинза и Хеймрода¹ показали, что катод увеличивается в весе несколько больше, чем следовало бы, если бы в растворе присутствовали только ионы окисной меди и не было ионов закисной, но разница, однако, очень мала и в обычных условиях не может быть обнаружена, так как концентрация Cu^+ всегда очень незначительна по сравнению с концентрацией Cu^{++} ².

Медь способна давать не только эти два простых катиона, но может образовывать и целый ряд комплексных ионов, входя обычно в состав аниона. Среди последних наиболее важными являются медносинеродистые комплексы.

При прибавлении раствора цианистого калия к холодному раствору соли окисной меди сначала выпадает коричнево-желтый осадок окисной цианистой меди, который при стоянии превращается в зеленую цианистую закись-окись меди, выделяя циан (Раммельсберг). Если осаждение вести при нагревании или нагреть полученный на холоду осадок, то образуется белая закисная цианистая медь, растворимая в цианистом калии, и освобождается циан. 1 моль твердой цианистой закиси меди требует для растворения 2,5 моля

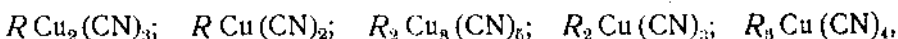
¹ Z. Physik. Chem. XXXII, 321, 1900.

² Абель (Z. anorg. u. allg. Chem. XXVI, 361, 1901) нашел, что при 100° отношение Cu^{++} : Cu^+ равно 100:1.

KCN, при этом образуются медносинеродистые ионы и соответствующая калийная соль.

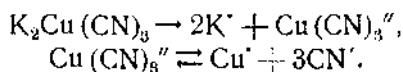
По методу, предложенному Бодлендером, Куншерт нашел¹, что в таком растворе содержатся главным образом ионы $\text{Cu}(\text{CN})_3''$ и $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$ и соответствующие комплексные соли $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ и $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$.

Кроме этих известно еще много комплексных цианидов закисной меди; к ним относятся соли следующих типов:



где R — одновалентный катион. Все эти комплексные соли отличаются своей способностью давать растворы, в которых концентрация ионов меди особенно мала и из которых медь все же может быть выделена электролитическим путем.

Диссоциация происходит ступенями:



В результате последнего процесса и получаются ионы закисной меди. Но константа комплексобразования настолько велика, что Cu' могут присутствовать лишь в исключительно малых количествах. Например в растворах, нормальных по отношению к KCN и 0,1 N по отношению к сложному цианиду, концентрация свободных Cu' исчисляется всего $5 \cdot 10^{-29} N$; она возрастает при уменьшении концентрации свободного KCN и при возрастающем разведении, но все-таки всегда остается ничтожно малой².

В таких растворах медь по своим электрохимическим свойствам приближается к менее благородным металлам. Ее потенциал становится на 0,9—1,5 V отрицательнее; из этих растворов можно получать электролитическим путем хорошие медные осадки на таких неблагородных металлах, как железо, цинк и даже алюминий, в то время как эти металлы благодаря своей очень большой упругости растворения настолько быстро выделяют медь в отсутствии тока из растворов сернокислой меди, что последняя, даже при одновременном электролизе, выпадает в виде рыхлого губчатого непрочного осадка.

Из растворов, в которых ионы какого-либо вида присутствуют лишь в исчезающе малых концентрациях, они также могут быть выделены при умеренных плотностях тока, с хорошим или средним выходом, если только скорость их образования достаточно велика (относительно возможности последующего образования Cu' см. стр. 43). Осаждение могло быть вторичным, если бы сначала разряжались ионы калия, который вытеснял бы медь из растворов чисто химическим путем.

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. XLI, 359, 1904.

² Kunschert, I. c.; Treadwell u. v. Girssewald, Z. anorg. u. allg. Chem. XXXVIII, 92, 1904.

Опыты Леблана и Шика показали, что вторичное выделение меди мало вероятно (см. стр. 42). Вернее то, что отрицательный потенциал выделения при возрастании плотности тока быстро возрастает и выход по току быстро падает, что указывает на большое сопротивление, препятствующее осаждению, — большее чем в дру-

Таблица 14

Плотность тока, А/дм ²	V	Выход по току, %
0	—0,61	—
0,1	—0,77	58,0
0,3	—1,12	65,0
0,5	—1,17	44,0
0,75	—1,20	35,4
1,0	—1,21	15,2
2,0	—1,26	10,6

гих растворах двойных цианидов. Для 0,1 N раствора (CuCN + 2KCN) Шпитцер¹ приводит данные, представленные в табл. 14.

Кривые I — E на фиг. 61 своим наклонным ходом показывают, насколько велики те сопротивления, которые должны преодолеваться при осаждении меди из цианистых растворов, — они значительно больше, чем в случае цинка или даже кадмия

и серебра. Эти же кривые показывают, насколько уменьшаются эти сопротивления с повышением температуры (см. также фиг. 70, стр. 177).

Фиг. 1 (стр. 15) позволяет сравнить условия осаждения меди из цианистых растворов и растворов сернистой меди.

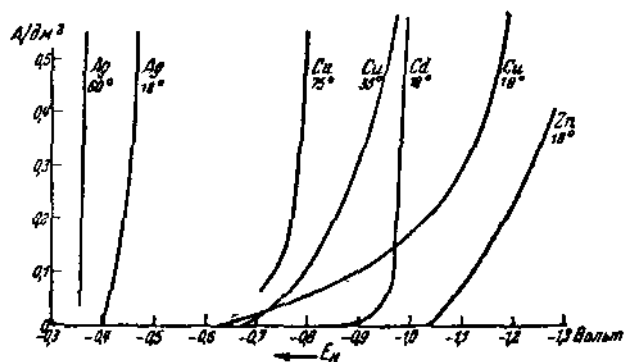
Кроме возможности получения из цианистых растворов прочных медных покрытий на благородных металлах, преимущество этих растворов заключается еще и в их несравненно большей раскисляющей способности, что становится совершенно понятным, если учесть быстрое падение выхода по току при повышении плотности тока и одновременное быстрое возрастание поляризации (см. таблицу на стр. 141).

Этим двум важным преимуществам и обязаны цианистые ванны своим широким применением, хотя они и обладают существенными недостатками: они очень ядовиты, допускают применение лишь малых плотностей тока (0,3—1,0 А/дм²), при которых осаждение идет очень медленно; аноды в них не всегда легко растворяются, и ванны эти химически легко изменяются. Хотя в этих растворах разряжаются на катоде ионы одновалентной меди, все же никакой экономии в энергии достигнуть не удастся, так как выход по току, почти количественный в растворах сернистой меди, здесь редко достигает 70% и легко падает ниже 50%. Кроме того, следует добавить, что эти растворы примерно в 10 раз хуже проводят ток, в результате чего при прочих равных условиях сильно возрастает напряжение на клеммах, и что, наконец, эти растворы сильно изменяются при стоянии на воздухе, так как синильная кислота примерно в тысячу раз слабее угольной. Углекислота, содержащаяся

¹ Z. Electrochem. XI, 345, 391, 1905.

в воздухе, вытесняет цианистый водород с образованием карбоната; при этом выпадает закисная цианистая медь или CuOH , если раствор не содержит некоторого избытка цианида. Из таких растворов, бедных цианидом, получаются губчатые темные осадки меди, аноды плохо растворяются и покрываются пленкой. Поэтому *небольшой избыток цианида всегда необходим*; большой избыток приводит к потерям в выходе. И все-таки чем больше карбоната содержится в растворе, тем больше должен быть избыток цианида.

Лучше всего с самого начала работать с некоторым избытком цианида — в 8—16 г NaCN или 11—24 г KCN на 1 л, причем убыль цианида должна время от времени не только пополняться, но его количество должно даже увеличиваться. Если электролит после продолжительного употребления слишком обогатился карбонатом



Фиг. 61

(предел может считаться достигнутым, если содержание карбоната¹ превысит 60 г/л), то раствор должен быть заменен свежим или, во всяком случае, подвергнут очистке. Лучший метод очистки состоит в охлаждении раствора ниже -5° , — при этом карбонат выкристаллизовывается², но, к сожалению, большинство предприятий не располагает необходимыми для этого холодильными установками.

Некоторое количество углекислого натрия прибавляется в ванну с самого начала, так как опытом установлено, что совсем свежие ванны, не содержащие карбоната, работают хуже ванн, которые уже некоторое время были в эксплуатации. Предполагалось, что положительное влияние карбоната объясняется повышением электропроводности раствора; этот вопрос только в последнее время систематически изучен Паном³. Его исследования показали, что сопротивление ванны быстро падает при повышении концен-

¹ Многие допускают 100 г.

² Предлагалась также осаждать карбонат хлористым барием; получающийся при этом хлорид щелочного металла менее вреден, чем карбонат.

³ Metal Cleaning and Finishing V. 112, 152, 167, 1933.

трации углекислого натрия от 0 до 100 г/л. При этом анодная поляризация сначала быстро уменьшается и достигает минимума при содержании карбоната в 42 г/л. При этой концентрации рассеивающая способность ванны дает резкий максимум.

Анодный выход по току в присутствии углекислого натрия быстро падает (если не считать небольшого возрастания при 12,5 г/л); катодный выход по току тоже уменьшается, но медленно. Анодная пленка, образующаяся в растворе, содержащем карбонат, в ванне растворима, в то время как в отсутствии карбоната во время электролиза она, повидимому, не растворяется.

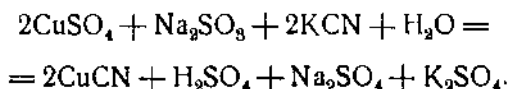
[Более поздние исследования дали результаты, несколько отличающиеся от тех, которые получил Пан. Было обнаружено, что содержание карбоната в пределах до 150 г/л практически не влияет на катодную поляризацию. Поэтому рассеивающая способность ванны увеличивается лишь вследствие повышения электропроводности, которая при содержании 75 г/л Na_2CO_3 проходит через максимум. В ваннах 1 N по меди катодный выход по току с увеличением содержания карбоната сначала возрастает, а потом начинает снижаться. При $D_K = 1 \text{ А/дм}^2$ и при содержании Na_2CO_3 в пределах 50—80 г/л равен 90%, а при $D_K = 2,0 \text{ А/дм}^2$ снижается до 65%.

Пассивирование анодов карбонатом не устраняется и при 7 г/л свободного NaCN аноды начинают пассивироваться при D_A , превосходящей $0,5 \text{ А/дм}^2$. Однако, если концентрация карбоната в растворе выше 50 г/л, то пассивная пленка, образующаяся на аноде, прозрачна и легко растворима. Вследствие этого в таких ваннах не наблюдается при их работе снижения содержания меди. Кроме того, в таких растворах анод хотя и пассивен, но концентрация свободного цианида не снижается, так как при таком виде пассивности окисления цианида на аноде в заметной степени не происходит].

По Пану самые блестящие осадки получаются при содержании карбоната натрия в 20 г/л, в то время как при учете всех прочих факторов наивыгоднейшей концентрацией следует считать 42 г/л. Прибавление кислых или нейтральных сульфитов практикуется с тех пор, когда закисная цианистая медь получалась из продажных солей окисной меди, например путем воздействия цианистого калия на серноокислую медь. При обменном разложении этих солей получается свободный циан (так как $\text{Cu}(\text{CN})_2$ неустойчива) по уравнению:



Чтобы воспрепятствовать потере циана, прибавляют углекислый и сернистокислый натрий; последний действует как восстановитель, способствуя превращению окисной меди в закисную:



Образующаяся при этом серная кислота нейтрализуется углекислым натрием¹ (или аммиаком).

Сульфаты, вместе с избыточными сульфитом и карбонатом остающиеся в ванне, считались индифферентными, при чем сульфиту приписывалось даже полезное влияние (может быть как проводящей соли или как восстановителю). Польза сульфита не была доказана; с другой стороны, известно, что его присутствие затрудняет определение цианида, т. е. контроль ванны, и при некоторых условиях способствует образованию пленки на аноде, поэтому его применение в настоящее время оставлено.

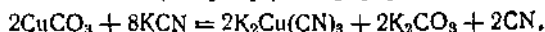
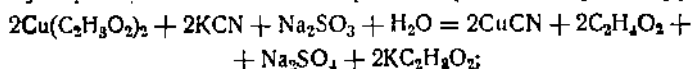
Что применять — цианистый калий или натрий, повидимому, безразлично. В довоенное время всегда применялся цианистый калий. Когда во время войны ввоз калийных солей в США из Германии прекратился, там перешли к натронным солям, что не привело ни к каким затруднениям, так как натронные соли дешевле. С тех пор в США пользуются преимущественно цианистым натрием, в Европе же пока еще в большинстве случаев цианистым калием².

Что касается состава ванн, то за время существования электролитического осаждения меди было предложено бесчисленное множество рецептов. Большинство из них относится к тому времени, когда практики еще не ориентировались в достаточной степени в характере влияния отдельных составных частей. С тех пор как систематические исследования внесли если и не совсем полную, то хотя бы некоторую ясность в вопросы, касающиеся функций отдельных факторов, считается бесцельным усложнять состав ванны. Чем проще этот состав, тем легче можно контролировать ванну, тем проще знать ее свойства, которые можно изменять в известных пределах путем сознательного изменения рабочих условий.

Тем не менее некоторые добавки, вводимые с определенной целью, часто бывают очень полезны, хотя механизм их влияния в большинстве случаев еще не совсем ясен. Сюда относятся, например, те вещества, которые добавляются для увеличения блеска катодного металла. В таких случаях пользуются, например, небольшими количествами гипосульфита. Бесспорно, что маленькие добавки этой соли очень полезны, большие же (больше 3 г/л) оказывают безусловно вредное влияние: они сообщают хрупкость катодному осадку и являются причиной попадания в него серы.

Чему приписать улучшение осадков в присутствии небольших количеств свинцовых солей, пока еще тоже окончательно не установлено.

¹ При употреблении ацетата или карбоната реакции идут по уравнениям



² Некоторое небольшое преимущество калийных солей заключается в том, что получающийся в результате гидролиза КОН лучше обезжиривает, чем NaOH (см. стр. 116).

[Введение сегнетовой соли (виннокислого калия-натрия), часто рекомендуемое в последнее время, позволяет работать с растворами, имеющими низкую концентрацию свободного цианида. В таких ваннах при высоком катодном выходе по току аноды слабо пассивируются, если содержание сегнетовой соли поддерживается на уровне 30—40 г/л. Более темного цвета меди, осаждающейся из таких ванн, можно избежать, если в растворе одновременно с сегнетовой солью содержится NaOH и ванна 0,1—0,2 N относительно последнего.]

Другие медные ванны. Сильная ядовитость цианистых растворов и их неустойчивость послужили причиной поисков других медных ванн, в которых в результате комплексобразования концентрация ионов меди тоже была бы сведена к очень малым величинам.

Вейль применял виннокислые соли, т. е. электролиты, примерно отвечавшие составу Фелингова раствора, из которых можно получать довольно хорошие медные осадки.

Годуин и Классен пользовались (один для технических, другой для аналитических целей) щавелевокислыми двойными солями, дающими хорошие медные осадки. В последнее время их попытки возобновлены Финком и Уонгом.

Джордис рекомендовал применять лимоннокислые соли, Ньютон — уксуснокислые или лимоннокислые, Гутензон — фосфорнокислые.

Из растворов аммиачных комплексных солей и борофторидов при некоторых условиях получаются тоже хорошие осадки, но их особенности пока еще недостаточно изучены.

Эти и подобные им электролиты, хотя и не ядовиты, как цианистая ванна, и позволяют с известными предосторожностями получать прочные осадки, все же не могут служить полноценной заменой последней, так как эти электролиты обладают всеми ее недостатками (позволяют применять, например, лишь малые плотности тока), не отличаясь некоторыми ее преимуществами. В большинстве из них аноды растворяются труднее, работа в глубину хуже, сцепление едва ли лучше, а ценная способность цианистой ванны обезжиривать и очищать объекты, подлежащие гальваническому покрытию, этим ваннам совсем не свойственна.

1. ПРАКТИКА ОМЕДНЕНИЯ

Омеднение в цианистой ванне

Несмотря на свою ядовитость и недостаточную устойчивость, цианистая ванна обладает по сравнению со всеми другими настолько значительными преимуществами, что в настоящее время для омеднения неблагородных металлов она еще не может быть заменена никаким другим электролитом.

Медные покрытия, получаемые из цианистой ванны на железе, стали, цинке, кадмии, латуни, меди, серебре, золоте, никеле и т. д.

(но не на алюминии), отличаются особой мелкозернистостью и покрывают катодный металл благодаря весьма высокой рассеивающей способности этой ванны (см. стр. 93) особенно равномерно и дают прекрасное сцепление.

Хорошее сцепление осадка с основным металлом объясняется важнейшим преимуществом этой ванны, заключающемся в ее способности (благодаря присутствию цианидов щелочных металлов) растворять гидроокиси железа и других металлов, обезжиривать, восстанавливать окислы и пассивировать железо.

Так как большинство неудач при получении гальванических покрытий объясняется несовершенством предварительной очистки основного металла, то при нанесении первого слоя металла особенно выгодно пользоваться ванной, которая сама действует как восстановитель и обезжиривающее средство, чтобы автоматически завершить недостаточную предварительную очистку катода.

Этой способностью цианистая ванна обладает в такой большой мере, что при соответствующем изменении концентраций она прямо может применяться для обезжиривания (см. стр. 122) — в этом прежде всего и следует искать обоснование старого метода подвергать объекты перед никелированием предварительному омеднению.

Активными составными частями ванны (см. стр. 129) являются двойные соединения $K_2Cu(CN)_3$ и $K_2Cu(CN)_4$ или соответствующие соединения натрия, которые без особого труда могут быть получены путем растворения закисной цианистой меди в растворах цианистого калия или цианистого натрия. Так как оба исходных вещества имеются в продаже: закисная цианистая медь в порошке слабо желтого, редко чисто белого цвета (степень чистоты 98—99%), цианистый калий или натрий в кусках совершенно белого цвета (степень чистоты 92—98%), то при изготовлении ванны рекомендуется пользоваться именно этими материалами, а не другими солями меди, которые при их употреблении обогащают ванну посторонними солями или требуют введения сульфата.

Примеси, имеющиеся в цианидах щелочных металлов, состоят прежде всего из карбоната, который не может повредить, так как он и без того образуется при работе ванны. Присутствие этой примеси важно лишь постольку, поскольку она может послужить источником ошибки при дозировании, потому что для правильной работы ванны прежде всего необходимо, чтобы она содержала небольшой, но точно рассчитанный избыток свободного цианида. Как велик должен быть этот избыток, зависит от рабочей температуры и концентрации карбоната в ванне (т. е. в старых ваннах больше, чем в свежеприготовленных) — чем выше температура, тем меньше должен быть избыток цианида. В общем он колеблется в пределах 20—40%. При большем избытке слишком быстро падает выход по току, при меньшем аноды плохо растворяются и покрываются плохо проводящей пленкой.

По Смитту и Брекенриджу катодный выход по току уменьшается практически до нуля, если отношение CuCN и NaCN при комнатной температуре упадет¹ до 1 : 4.

Сильное влияние на ход электролиза, а также и на структуру осадка оказывает концентрация CuCN в растворе. Опытным путем установлено, что лучшие осадки получаются тогда, когда в растворе содержится 15—30 г Cu на 1 л.

Так как металл доставляется комплексными медьсодержащими анионами, нет ничего удивительного в том, что нельзя допускать слишком сильного падения концентрации меди. Труднее понять, почему слишком высокое содержание меди оказывается невыгодным. При слишком малых концентрациях меди осадок получается пористым, при слишком больших — шишковатым и даже губчатым. Так как закисная цианистая медь (мол. вес 89,578) содержит круглым счетом 70% Cu , для ванны рекомендуются следующие пределы концентраций: CuCN 22—64 г/л, KCN в 1,75—2 раза больше, а в случае применения NaCN последнего в 1,3—1,5 раза больше.

Таким образом раствор по отношению к CuCN должен быть самое меньшее 0,25 N и самое большее 1,0 N. Избыток цианистой щелочи должен быть взят в 20—40% по числу эквивалентов. Для получения 0,3 N раствора CuCN 26 г CuCN следует растворить в 0,36—0,52 N растворе цианистой щелочи. К этому раствору обыкновенно прибавляют некоторое количество углекислого натрия и иногда в качестве добавки, сообщающей блеск, 0,25—2 г гипосульфита. Считается, что последний действует как восстановитель, хотя ни механизм ни химизм его влияния подробнее не изучены. При увеличении его концентрации до 3 г/л снова получаются плохо кроющиеся осадки. Хороший средний состав ванны следующий:

	CuCN	50 г/л	
„Свободного“	KCN	20 „	или NaCN 15 г/л
	Na_2CO_3	40 „	
и иногда	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1 г	

Совершенно аналогичную ванну можно получить и исходя из основной или нейтральной углекислой меди, к которой прибавляется соответственно большее количество цианида, так как часть его расходуется на восстановление и часть на растворение меди, дающей при этом комплексную соль, например:

	Углекислой окиси меди	37,5 г/л	
или	Цианистого калия	100 „	или NaCN 75 г
	Основной углекислой меди	28 г/л	
	Цианистого калия	75 „	или NaCN 58 г

Последняя ванна после изготовления содержит наряду с карбонатом некоторое количество свободной едкой щелочи, которая через некоторое время на воздухе снова переходит в карбонат; если

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVI, 396, 1920.

к этой ванне добавить еще 2,5 г Na_2CO_3 , то количество карбоната в ней будет эквивалентно таковому в первой ванне.

Банна, в состав которой входят только действующие вещества, дает возможность не иметь дела с посторонними солями, влияние которых почти не поддается контролю. Поэтому легко ориентироваться в составе такой ванны и в этом ее большое преимущество.

Легче и надежнее работать с ваннами более простого состава и управлять немногими факторами, влияющими на ход электролиза, чем пользоваться сложными ваннами, состав которых часто неизвестен и изменения которых вообще трудно поддаются систематическому контролю.

Основными факторами, изменяющими характер работы ванны, являются следующие: 1) количество свободного цианида и карбоната, 2) температура, 3) плотность тока, 4) природа анодов и 5) циркуляция растворов.

Если электролиз ведется при комнатной температуре, то избыток свободного цианида должен быть несколько большим (около 40%, т. е. около 10 г KCN на 20 г Cu), чем при повышенной температуре (при 40—50° достаточно половины указанного выше количества).

Слишком большая концентрация цианида приводит к усиленному выделению газа и падению выхода по току и может быть обнаружена по виду анодов, которые остаются совершенно чистыми. Осадок становится некрасивым, темнеет по краям и хуже покрывает катод.

При недостатке цианида ванна окрашивается образующейся окисной солью в голубоватый или зеленоватый цвет, и аноды покрываются толстой зеленоватой пленкой.

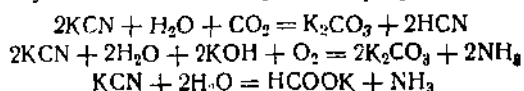
Если слишком возрастает концентрация карбоната, то осадок становится пористым, и ванна плохо кроет.

Сначала ванну можно исправить прибавлением некоторого количества свободного цианида, спустя же более или менее продолжительное время приходится удалять большую часть карбоната или путем вымораживания, или путем осаждения хлористым барием, или же просто заменять ванну свежей.

Если работать без нагревания и без перемешивания в атмосфере, не слишком богатой углекислотой, то могут пройти годы, прежде чем содержание карбоната станет настолько высоким (примерно 60 г/л), чтобы ванна не могла эксплуатироваться дальше.

Время от времени цианид должен обязательно добавляться к электролиту, так как он непрерывно переходит в углекислую или муравьинокислую соль, — медленнее при умеренной, быстрее при повышенной температуре и еще быстрее при наличии циркуляции раствора¹.

¹ При этом могут иметь место следующие превращения:



Учитывая то решающее влияние, которое оказывает свободный цианид на работу ванны, необходимо время от времени определять его содержание в растворе, так же как и содержание меди.

Если содержание меди упало ниже 20 г/л, то осадок меди становится пористым, если же ниже 15 г/л, то ванна начинает работать медленно и неправильно.

В обоих случаях добавляют цианистую закисную медь (или же медноцианистый калий) до тех пор, пока не будет достигнут нормальный состав. Добавляемую соль целесообразнее растворять в части электролита при нагревании до 50° и перемешивании и только после этого переносить в ванну.

Аноды лучше всего делать из электролитической меди и по своим размерам они всегда должны быть больше катодов; во время перерывов в работе их в большинстве случаев оставляют в ванне. При слишком малой анодной поверхности или при применении слишком высоких плотностей тока аноды покрываются толстым слоем зеленого шлама, действующего как экран, в результате чего плотность тока на свободных участках анода повышается еще сильнее.

Если в ванне содержится сульфит, то на анодах может образоваться белая пленка, а если туда же прибавить гипосульфита, то во время работы ванны аноды окрашиваются в более темный цвет (при условии, что концентрация циани-иона поддерживается в должных границах), а во время остановок снова светлеют.

Наблюдая за окраской ванны, видом анодов (при малом содержании меди они окрашиваются в голубоватый цвет, при высоком — в коричневый), количеством шлама и его окраской, практики находят возможным делать известные заключения о неправильностях в работе ванны. Но более надежным является, конечно, химическое исследование, которое проводится обычно слишком редко, да и о качестве продукта судят в большинстве случаев лишь по внешнему виду.

Для грубой оценки ванны, работающей в течение продолжительного времени, можно пользоваться определением удельного веса, так как последний со временем увеличивается за счет образующегося карбоната и добавляемого цианида. Свежие ванны имеют удельный вес, равный 5—6° Вё, старые, богатые карбонатом, 10—11° Вё.

Работают обыкновенно в керамических ваннах или железных с эбонитовой обкладкой, которую в настоящее время делают очень хорошо. Применяются также цементные и хорошие деревянные ванны, покрытые внутри целлулоном или даже свинцом; менее рекомендуются эмалированные ванны и совсем неприменимы асфальтированные ванны и просмоленные деревянные, так как асфальт и смолы растворяются в щелочном электролите.

Очень важен верный расчет катодной плотности тока. При слишком малых плотностях тока плотность осадка уменьшается; при высоких он становится пористым, а при очень высоких даже при-

обретает неприятную окраску, насыщается водородом и становится рыхлым, и все же за такое время меди осаждается не больше, потому что избыток тока расходуется на выделение водорода.

При высокой температуре плотность тока может быть выше, чем при комнатной. При слишком низкой температуре ванны работают хуже, поэтому электролиз нельзя вести в помещениях, где температура опускается ниже 18° .

При $18-25^{\circ}$ наилучшие результаты и самые плотные осадки меди получаются при плотностях тока $0,3-0,75 \text{ А/дм}^2$ и при тех концентрациях меди и цианида, которые были указаны выше как наиболее благоприятные.

При $35-40^{\circ}$ можно работать с более высокими плотностями тока, не рискуя получить меньший выход; при этих температурах медь дает плотные осадки при $0,5-1,0$ и даже при $1,2 \text{ А/дм}^2$.

При $50-70^{\circ}$ плотность тока можно доводить до $1,5 \text{ А/дм}^2$.

По Смит и Брекенриджу¹ катодный выход по току в растворе $0,25 \text{ N}$ по отношению к CuCN и $0,5 \text{ N}$ по отношению к NaCN падает при повышении плотности тока от $0,1$ до $0,3 \text{ А/дм}^2$ при комнатной температуре с 88 до 75% , а при дальнейшем повышении плотности тока до $0,6 \text{ А/дм}^2$ — до 72% .

Если раствор разбавить вдвое, то выходы по току снижаются при $0,1$; $0,3$; $0,6 \text{ А/дм}^2$ соответственно до 54 , 38 и 37% .

По Пану в ваннах, $0,225$ -молярных по отношению к Cu , могут быть достигнуты выходы по току от 25 до 60% . При повышении концентрации меди быстро возрастают как анодный, так и катодный выходы по току — они достигают максимума в растворах, одномолярных по отношению к меди. При дальнейшем повышении содержания меди анодный выход по току снова быстро убывает; катодный тоже убывает, но медленно.

В растворах, одномолярных по отношению к меди, анодный выход по току может достигнуть 100 , а катодный 80% , но осадок меди получается несколько более темный, чем в более разбавленных растворах.

Этот же автор показал, что при повышении концентрации меди анодная поляризация сначала возрастает, достигает $1,7 \text{ V}$ при $0,34$ моля Cu в 1 л ; при дальнейшем повышении концентрации до 1 моля в 1 л падает до $0,53 \text{ V}$ с тем, чтобы снова начать возрастать при еще более высоких концентрациях меди.

Уменьшение выхода по току с возрастанием плотности тока происходит при более высокой температуре медленнее, чем при низкой, — медь получается мягче, так что в некоторых отношениях повышение температуры оказывает благоприятное влияние, и тем не менее оно редко практикуется, во-первых, потому, что оно связано с известными неудобствами, а во-вторых, потому, что повышение температуры способствует более быстрому образованию карбоната и уменьшает устойчивость ванны.

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVI, 396, 1929.

К таким же невыгодным результатам, но еще скорее, приводит и перемешивание раствора, при котором кроме всего прочего легко взмучивается имеющийся шлам. Поэтому перемешивание применяется только в самых редких случаях и, если возможно, то в закрытых сосудах (барабанах).

Аноды должны делаться из чистой электролитической меди и обладать такой структурой, которая не затрудняла бы их растворение. Последнее имеет место, например, в случае вальцованной меди и является следствием деформации. Поэтому применение вальцованной меди не рекомендуется; если же не остается ничего другого, то листы перед употреблением их в качестве анодов хорошо отжигаются и протравливаются азотной кислотой средней концентрации. Если аноды плохо растворяются, то ванна обедняется медью, в результате чего осадок очень быстро становится менее плотным, а при дальнейшей работе ванны совсем плохим.

Так как выход по току зависит от столь многих факторов, не всегда легко контролируемых, то никогда нельзя точно сказать, какой толщины достигнет осадок при пропускании определенного числа ампер-часов. Если выход по току поддерживается в пределах 60—80%, то на 1 дм² на 1 Ач осаждается слой меди толщиной 0,016—0,02 мм. Как правило, довольствуются значительно более тонкими осадками, толщиной примерно в 0,003 мм, так как при удвоении или утроении толщины осадка число пор уменьшается очень мало. Более действительными средствами для уменьшения числа пор являются подходящая плотность тока, правильный состав ванны и умеренное повышение температуры, а не увеличение толщины слоя.

Так как осадки, лишенные пор, могут быть получены лишь с большим трудом, то омеднение в цианистой ванне в тех случаях, когда требуется беспористый осадок, ведется в две операции, — сначала ток пропускается 5—10 мин., затем объекты вынимаются из ванны и тщательно обрабатываются медными или латунными щетками, обезжириваются и еще раз омедняются в течение 15—20 мин. Путем такой механической обработки достигается выравнивание первого осадка, металл лучше распределяется по поверхности катода и наносится поверх оставшихся пор. При последующем вторичном омеднении остатки пор или те места осадка, которые стали слишком тонкими, покрываются надежнейшим образом. В тех редких случаях, когда из цианистой ванны приходится получать более толстые покрытия, такое крацевание повторяется еще один или два раза. Но указанные случаи являются исключением. Обычно же в цианистой ванне получают лишь очень тонкие медные осадки, служащие, как правило, только промежуточным слоем для дальнейшего покрытия. Более толстые осадки, получаемые из этой ванны с такими трудностями, никогда не обладают той мягкостью и плотностью, которые характерны для меди, осаждаемой из кислых ванн.

Полученные покрытия проверяются на-глаз, но такой способ даже при пользовании лупой или микроскопом позволяет обнаружить только те пороки, которые узнаются по темной некрасивой окраске, неровностям и т. д., и, пользуясь этим методом, ничего нельзя сказать о плотности, пористости и пр. В этом отношении наилучшие результаты дает проба кровавой солью (см. гл. XIV).

Омеднение в кислой ванне

Омеднение в кислых растворах сернокислой меди является простейшим и вместе с тем самым старым и лучше всех других известным методом; оно не представляет никаких затруднений, если работа ведется при обычных условиях, и необходимость в применении ненормально высоких плотностей тока возникает только при получении или особенно толстых осадков, или таких, которые должны противостоять механическим и термическим воздействиям, т. е. при разрешении таких задач, которые раньше совсем не ставились, но которые теперь стали очень важными. Та выдающаяся роль, которую играет добавляемая к электролиту серная кислота, уже обсуждалась выше (см. стр. 127). Серная кислота препятствует осаждению закиси меди, повышает электропроводность и одновременно понижает активность ионов меди, что способствует образованию мелкозернистых осадков (см. стр. 50, 127) без параллельного снижения (при нормальных условиях) выхода по току. Благодаря довольно высокому потенциалу меди (он на 0,329 V положительнее H_2) выход по току, даже в сильнокислых растворах, настолько близок к теоретическому, что осаждение меди из кислого раствора сернокислой меди используется для определения количества электричества. На том же основании медь может осаждаться и из бедных медью растворов, но механические качества ее уступают той, которая осаждена из растворов, богатых медью. Поэтому, а также и с целью предупреждения обеднения раствора около катода, на практике всегда пользуются растворами, богатыми медью.

Довольно хорошая растворимость сернокислой меди позволяет применять концентрированные растворы, хотя добавление серной кислоты (фиг. 62)¹ заметно понижает растворимость соли.

Однако концентрация ни в коем случае не должна быть близкой к насыщению, так как раствор сам по себе со временем обогащается металлом отчасти благодаря испарению, а отчасти и потому, что на аноде меди растворяется больше, чем осаждается на катоде. Поэтому рекомендуется с самого начала иметь в растворе не больше 250 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на 1 л, т. е. раствор должен быть примерно 2 N.

Если в специальных случаях оказывается более выгодным пользоваться ваннами с еще более высокой электропроводностью,

¹ Четыре верхние кривые получены Гувингом и Хоршем, Chem. Met. Eng. XXI, 181, 1919,

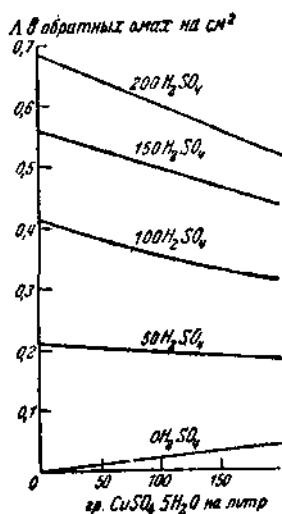
то предпочитают снижать концентрацию сернокислой меди, так как электропроводность растворов при одинаковой кислотности убывает с повышением концентрации CuSO_4 (фиг. 62)¹. И все же растворы, богатые сернокислой медью и содержащие 50—100 г свободной серной кислоты, относятся к числу обладающих наибольшей электропроводностью из всех применяющихся для гальванотехнических целей, так что изменение электропроводности с концентрацией сернокислой меди играет второстепенную роль.

Несравненно большее значение имеет то влияние, которое оказывают на структуру осадка его внешний вид, его мелкозернистость, прочность, твердость, изменение концентрации, температуры и плотности тока.

Следует иметь в виду, что прочность и твердость возрастают параллельно с уменьшением величины зерен, т. е. все моменты, благоприятствующие образованию мелкозернистых осадков, повышают и прочность меди.

Повышение температуры способствует образованию более крупных зерен, а следовательно и более мягкого металла (см. стр. 64); повышение плотности тока приводит к образованию мелкозернистых осадков (см. стр. 58); в том же направлении (но в значительно меньшей степени) влияет и возрастание концентрации раствора, в то время как из очень разбавленных растворов металл выделяется в рыхлой форме (см. стр. 51).

Влияние, оказываемое повышением плотности тока, сильнее и определеннее, чем противоположное в известном отношении влияние повышения температуры; последнее вообще ограничено в своих размерах, так как рабочая температура редко поднимается выше 50°. Этим и объясняется, что более или менее значительное повышение плотности тока, даже при одновременном повышении температуры раствора, приводит к образованию мелкозернистой структуры. И только при высоких значениях плотности тока структура осадка снова становится более грубой. Это можно объяснить тем, что при слишком высоких плотностях тока наступает сильное обеднение электролита около катода. И действительно, предел величины плотности тока, при которой начинается укрупнение зерен осадка, зависит в первую очередь от того, принимались ли меры для перемешивания и обновления электролита (см. стр. 60 и фиг. 27). В покое в ванне хорошие толстые осадки могут быть получены



Фиг. 62

¹ Нижняя кривая получена Ричардсоном и Тэйлором, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XX, 179, 1911.

при плотностях тока, превосходящих 5 А/дм^2 , лишь с большим трудом; в энергично перемешиваемых ваннах можно хорошо работать при 10 и иногда даже при 20 А/дм^2 .

Но хотя величина зерен осажденного металла и уменьшается при повышении плотности тока, все же его поверхность при получении толстых слоев при прочих равных условиях становится более шероховатой и менее гладкой, и тем скорее, чем менее энергично перемешивается ванна и, конечно, чем более разбавлен раствор.

Изменение структуры электролитической меди, вызываемое изменением плотности тока при прочих равных условиях, показано на фиг. 25, 32 и 32а, б, с, д. На фиг. 31 показано изменение структуры, вызванное повышением температуры.

Уже из этих немногих фигур ясно, что шлиф сам по себе, если только он получен из плотной меди, не дает возможности судить о том, как выглядит поверхность данного осадка. Точно так же и сама по себе хорошая электролитическая медь может обладать шероховатой или шишковатой поверхностью, если, например, она была получена при слишком высоких для данных условий плотностях тока. К тому же неровности нарастают при увеличении толщины осадка, так что при выборе плотности тока приходится считаться с тем, какова должна быть толщина осадка; для тонких покрытий можно применять более высокие плотности тока, чем для толстых.

В гальванопластике, например при получении клише, очень важно в практическом отношении работать именно с высокими плотностями тока, чтобы сократить время осаждения. Это вполне возможно, так как в данном специальном случае прежде всего требуется, чтобы первым слоем осажденной меди были воспроизведены все детали объекта (см. стр. 68), в то время как к следующим слоям, служащим только для утолщения, уже не предъявляются такие высокие требования, и некоторая шероховатость внешней поверхности вполне может быть допущена. Удобно и то, что в этом специальном случае большей частью легко удастся создать условия, необходимые для довольно быстрого перемещения электролита по отношению к катоду. Главную причину увеличения шероховатости осадка одновременно с увеличением его толщины, даже при электролизе совершенно прозрачных растворов, нужно искать в следующем: вершины и ребра катода являются избранными пунктами не только для осаждения как такового, но и благодаря повышенному выделению джоулева тепла для конвекционных токов и диффузии, т. е. для подвода новых катионов. Поэтому стоит только неровностям образоваться, как они при продолжении электролиза быстро начинают увеличиваться, если только не приняты особые меры, препятствующие этому процессу.

К таким мерам, кроме выравнивания концентрации в электролите и создания относительного перемещения электролита и катода, в первую очередь следует отнести механическую обработку во

время электролиза и введение добавок (таких как коллоиды), способствующих образованию гладких осадков¹.

Действительно, образование неровностей и шишек чрезвычайно затрудняется под действием механических гладилок. Эльмор может считаться первым, применившим этот метод в техническом масштабе. Он применял для этой цели агат, который перемещался по одной или нескольким винтообразным линиям по поверхности вращающегося цилиндрического катода²; фирма Société de Cuivres de France³ пользовалась для этой цели тем давлением и трением, которые имеют место при противоположном вращении двух соприкасающихся медных цилиндров (при известных условиях оба они могут служить катодами).

При правильном шлифовании агатом получаются превосходные результаты, но при злоупотреблении этим методом медь становится ломкой и образует плохо срастающиеся слои.

На фиг. 37 представлена структура такого осадка. Здесь ясно видно, как сгибаются кристаллы меди при выглаживании. На фиг. 36 и 38 тоже показаны осадки меди, полученные при избыточном выглаживании катода, очень гладкого с самого начала.

На фиг. 40 показано изменение структуры пробы, изображенной на фиг. 36, после нагревания до 650°. Темные линии, которые видны между отдельными слоями на фиг. 36, превращаются при нагревании в ряды пузырьков; пузырьки в некоторых местах сливаются и образуют полости, наполненные газом и отделяющие один слой меди от другого.

В хорошо обработанном медном образце (фиг. 39) пограничные линии или едва заметны или даже не видны совсем. После нагревания такая медь приобретает структуру, отличающуюся от структуры нешлифованного металла только величиной кристаллов и их распределением. Небезразлично также, из какого материала сделаны гладилки: если он слишком мягок, то гладилки стираются, и частицы этого материала захватываются осаждающейся медью. Величина давления, оказываемого гладилкой на поверхность металла, в случае меди может быть совсем незначительной; повидимому, для того чтобы помешать росту больших кристаллов, достаточно того, чтобы гладилка легко скользила по поверхности. Легко шлифованная медь обладает гладкой бархатистой поверхностью. Для того же чтобы она стала гладкой до блеска, нужно такое шлифование, в результате которого появляются пограничные линии. Металл становится тверже, кажется компактным и плотным, но при нагревании расслаивается и пузырится.

¹ Дюмулен предложил во избежание разрастания выступающих частей поверхности катодного осадка покрывать их изолирующим слоем масла или какого-либо другого вещества, для чего он рекомендует приводить осадок в соприкосновение с валом, смоченным изолирующим веществом. Этот способ представляет известный интерес, но практически оказывается невыгодным (герм. пат. 84834; англ. пат. 16360).

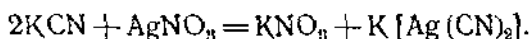
² D. R. P. 95857 (1897); 59933 (1890) и 67961 (1892).

³ D. R. P. 81648 (1894).

Анализ ванн

Определение свободного цианида. Наиболее распространенным является титрование по Либиху 0,1 N раствором AgNO_3 . Если приливать этот раствор по каплям к щелочному раствору цианида, то в месте падения капли образуется белый осадок цианистого серебра, который исчезает при перемешивании, пока в растворе еще имеется избыток цианида щелочного металла; при этом образовавшееся сначала цианистое серебро превращается в растворимый двойной цианид калия и серебра. Но как только весь цианид окажется израсходованным на образование этого двойного соединения, следующие капли азотнокислого серебра дают уже остающееся помутнение.

Таким образом наступление неисчезающего помутнения указывает на конец реакции:

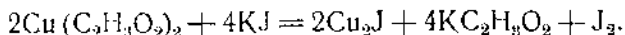


При этом один атом серебра соответствует 2 молекулам CN.

В присутствии аммиака окончание реакции видно достаточно четко только при одновременном присутствии иодистого калия, так как цианистое серебро растворимо в аммиаке, раствор же в этом случае мутнеет благодаря образованию иодистого серебра. Так как аммиак (см. стр. 137) всегда может содержаться в цианистых ваннах, то титрование обычно проводят следующим образом: 5 см^3 раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 и после прибавления нескольких капель 0,1 N раствора KI титруют 0,1 N раствором AgNO_3 . 1 см^3 раствора AgNO_3 соответствует 5,2 мг CN. Если для титрования было взято 5 см^3 электролита, то 1 см^3 раствора будет соответствовать 0,104 г CN или 0,26 г KCN или 0,196 г NaCN в 1 л.

Определение меди. Менее удобно определение меди — оно осуществляется или иодометрически (путем титрования гипосульфитом) или электроаналитическим путем. Если речь идет о кислом растворе сернокислой меди, то последнее определение проводится гладко и просто; если же приходится иметь дело с цианистым раствором, то соль меди должна быть сначала переведена в уксуснокислую медь. Для этого 10—20 см^3 раствора выпаривается с небольшим избытком серной кислоты в хорошо работающем вытяжном шкафу до тех пор, пока не начнет выделяться белого дыма. Так как при этом образуется синильная кислота, то соответствующие предосторожности обязательны. Если проба темнеет, то прибавляют несколько капель азотной кислоты и выпаривают дальше. Остаток растворяют приблизительно в 100 см^3 воды и после прибавления нескольких капель азотной кислоты определяют медь или электролитическим или объемным путем; в последнем случае к раствору добавляются уксусная кислота и иодистый калий.

При прибавлении иодистого калия получают иодистая медь и иод:



Иод обычным способом оттитровывается гипосульфитом. 1 см³ 0,1 N раствора гипосульфита соответствует 0,0061 г Си.

Можно воспользоваться и иным, более кропотливым способом, а именно: пробу разбавляют до 100—200 см³, добавляют несколько кубиков концентрированного раствора сернистого натрия, слабо подкисляют 0,5 N HCl, фильтруют, хорошо промывают осадок горячей водой, смывают его в стакан так, чтобы количество воды достигало 400—600 см³, прибавляют 5 см³ концентрированной HNO₃, удаляют полностью NO₂ путем нагревания, охлаждают, нейтрализуют аммиаком, добавляют 10—15 см³ концентрированной уксусной кислоты, снова охлаждают, прибавляют 5—8 г KJ и титруют гипосульфитом в присутствии крахмала.

Определение карбоната. Для того чтобы медь осталась в растворе, к пробе (примерно 10 см³) прибавляют 1 см³ аммиака, затем разбавляют до 50 см³, нагревают почти до кипения и прибавляют хлористый (или азотнокислый) барий в небольшом избытке, дают отстояться, фильтруют и промывают осадок горячей водой. Осадок может содержать не только углекислый, но и серно-кислый барий.

Чтобы определить содержание карбоната в этом осадке, его растворяют в титрованной соляной кислоте, и избыток кислоты после прекращения выделения CO₂ оттитровывают с метилоранжем. 100 см³ потребленной 0,1 N HCl соответствует 0,53 г Na₂CO₃.

Этот метод обладает хотя и ограниченной, но для технических целей достаточной точностью.

ГЛАВА VI

ЦИНК

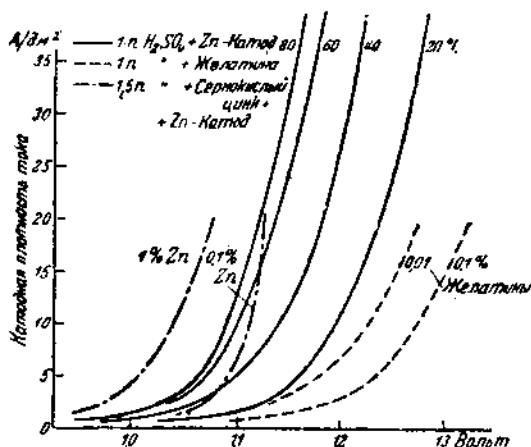
Из многочисленных хорошо растворимых солей цинка для гальванотехнических целей применяются главным образом следующие: сернокислые, хлористые, двойные цианиды, цинкаты и иногда уксуснокислые.

Во всех растворах своих солей цинк находится в виде бесцветного двухвалентного Zn^{++} . В растворах двойных цианидов он так же, как медь и серебро, входит в комплексный анион, из которого получается в результате ступенчатой диссоциации.

Цинк наряду с кадмием и хромом один из наименее благородных металлов, технически получаемых электролитическим путем. Он менее благороден, чем металлы группы железа, почему даже из щелочных растворов другие неблагородные металлы, хотя бы они находились в растворе в виде следов, осаждаются совместно с цинком.

Поэтому в растворе, из которого осаждается цинк, не должны прежде всего присутствовать соли металлов более благородных, чем цинк, так как последние, осаждаясь на катоде, причинили бы покрытию значительный вред образованием местных элементов.

То, что цинк, имея потенциал приблизительно на 0,77 V, отрицательнее потенциала водорода, может быть выделен на катоде из слабокислых растворов с почти 100%-ным выходом по току, объясняется высоким перенапряжением водорода на этом металле. При комнатной температуре это перенапряжение уже для малых



Фиг. 63

Кривые катодных потенциалов при электроосаждении цинка и кривые потенциалов выделения водорода на цинке при различных температурах и в присутствии желатины

плотностей тока составляет 0,4—0,8 V¹ и возрастает с повышением плотности тока. Перенапряжение водорода, однако, убывает с возрастанием температуры (фиг. 63), как это следует из диаграмм на фиг. 64 и 65, графически представляющих результаты измерений, произведенных Маршаллем² и приведенных в табл. 15.

Таблица 15

A/dm ²	Катодный потенциал, V, при температурах			
	20°	41°	59°	78°
0	0,79	0,80	0,81	0,80
0,5	1,02	1,03	1,01	1,00
1	1,07	1,06	1,05	1,04
2	1,12	1,10	1,09	1,07
5	1,18	1,14	1,13	1,11
10	1,23	1,18	1,16	1,14
20	1,29	1,21	1,20	1,17
30	1,33	1,23	1,23	1,19
40	1,36	1,25	1,25	1,20

Различие в величине перенапряжения, полученное разными авторами, происходит от того, что на перенапряжение влияет не только качество поверхности (главным образом большая или меньшая шероховатость), температура и т. д., но также и продолжительность электролиза, так как качество поверхности несколько изменяется со временем. Перенапряжение водорода на цинке следует общему правилу — убывать с возрастанием температуры.

Высокое перенапряжение водорода является, следовательно, основным условием для достижения высокого выхода по току. Поэтому наиболее опасными должны считаться все факторы, которые понижают перенапряжение, т. е. прежде всего совместное с цинком осаждение тех металлов, на которых водород выделяется с незначительным перенапряжением, присутствие на поверхности частиц угля или графита и т. д.

Последним объясняется то, что чугун вследствие наличия в нем включений графита с трудом подвергается цинкованию и что на некоторых сортах стали можно после травления и тому подобной обработки получить поверхность, содержащую частицы графита, затрудняющего цинкование.

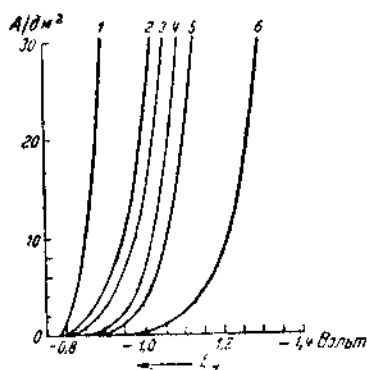
¹ Thiel u. Breunig, Z. anorg. u. allg. Chem. LXXXIII, 329, 1913; Thiel u. Hammerschmidt, ibid., CXXXII, 15, 1923, в отсутствии тока дают величину 0,48 V. Виллитером найдено 0,39 V (см. Williter, Techn. Electrochem., 2 Auflag., S. 190).

² Trans. Faraday Soc. XXI, 297, 1925.

В подобных случаях помогает совместное с цинком осаждение незначительных количеств ртути, закрывающей загрязнения тонкой пленкой, на которой водород может выделяться лишь при очень высоком перенапряжении.

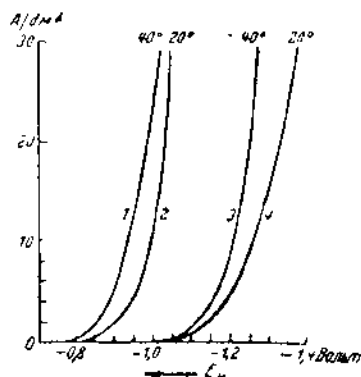
Хотя перенапряжение убывает с возрастанием температуры, выход цинка по току при этом одновременно несколько возрастает (см., например, Маршалль, 1. с.).

Это кажется странным, однако может быть объяснено, если предположить, что катодная поляризация, имеющая место при осаждении цинка, с возрастанием температуры снижается больше, чем перенапряжение водорода.



Фиг. 64. Катодные потенциалы при 20° в растворах:

1—1-N $ZnSO_4$ (без кислоты); 2—1,01-N $ZnSO_4$; 3—0,93-N $ZnSO_4$; 4—0,31-N $ZnSO_4$; 5—0,031-N $ZnSO_4$; 6—3,51-N H_2SO_4 (без сульфата цинка)



Фиг. 65. Потенциалы цинкового катода в растворах:

1 и 2 — 0,31-N $ZnSO_4$ + 3,5-N H_2SO_4 ; 3 и 4 — 0,351-N H_2SO_4 (без сульфата цинка)

Правда, на практике высокие температуры при цинковании почти никогда не применяются. Цинкование производится почти исключительно для нанесения на изделия из железа и стали покрытия, которое вследствие своей высокой устойчивости против коррозии может служить прочной и надежной защитой от ржавления, но, конечно, только в том случае, если цинковое покрытие достаточно прочно пристает к нижележащему металлу.

1. СОСТАВ КИСЛОЙ ЦИНКОВОЙ ВАННЫ

Сернокислый цинк $ZnSO_4$ (мол. вес. 161,4) — важнейшая из цинковых солей, в твердом состоянии известна в нескольких гидратных формах. Обычно эта соль кристаллизуется в виде цинкового купороса, т. е. с 7 молекулами воды (мол. вес 289,5). Однако кроме гептагидрата известен и пентагидрат сернокислого цинка.

Гептагидрат устойчив ниже 39° и образуется при кристаллизации при этой температуре. Его растворимость растет с повышением температуры, причем насыщенные растворы содержат:

Температура $^\circ\text{C}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 100 г H_2O
0,1	41,90
15,0	50,80
25,0	57,90
30,0	61,92
35,0	66,61

Электропроводность сернокислого цинка (эквивалентная в обратных омах), многократно определявшаяся при 18° в концентрированных растворах, относительно низка (табл. 16).

Таблица 16

$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	z/λ	Эквивалентная электропро- водность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
5	403,5	9,0	0,078
4	322,8	11,9	0,103
3	242,1	15,6	0,136
2	161,9	20,1	0,175
1	80,95	26,2	0,228

Чистота продажного сульфата цинка обычно бывает вполне достаточной. Из посторонних металлов в нем иногда содержатся следы железа — загрязнение более или менее безвредное. От вредных металлов (свинца и меди), как правило, он свободен.

Электролиз слабокислых растворов сернокислого цинка для получения цинка с нерастворимыми анодами был изучен весьма основательно, но, к сожалению, электролитическому цинкованию в этих растворах до сих пор было посвящено мало работ. Наши знания в этом отношении еще недостаточны и должны отчасти дополняться результатами, полученными при изучении процесса получения цинка, хотя рабочие условия в обоих случаях различны.

При получении цинка, если не считать способа Тентона, обыкновенно работают с растворами, содержащими 4—10% металлического цинка и 9—3% свободной серной кислоты. Первоначально слабокислые и богатые металлом растворы во время электролиза обедняются металлом и обогащаются кислотой. При цинковании применяют растворы, содержащие 12—100 г цинка и около 0,1 г свободной серной кислоты в литре. Выход по току, оставаясь высоким при применении средних и высоких плотностей тока, все же

заметно падает с возрастанием содержания кислоты и понижением содержания цинка¹.

Плотности тока при получении металла колеблются от 1,5 до 3,6 А/дм², при цинковании от 1 до 5 А/дм², но при энергичном перемешивании они могут быть повышены до 10 и даже до 50 А/дм².

[В настоящее время с успехом производится цинкование железных листов и проволоки и непосредственно в ваннах цинковых электролитных заводов.]

Нижеследующие данные показывают наибольшие количества загрязняющих металлов, допустимые в электролите при получении из него цинка.

Металл	Высшее допустимое содержание в 1 л, мг
As	10
Sb	0,3—1
Co + Ni	1
Ge	1
Fe	30
Cd	12
Cu	10
Mn	—

О загрязнении ванн для цинкования такими вредными металлами, как германий и сурьма, почти не стоит говорить, так как эти металлы могут оказаться лишь в свежеприготовленных ваннах и скоро удаляются электролизом, но кобальт должен отсутствовать. Кадмий осаждается вместе с цинком, однако он не обуславливает коррозию покрытия, так как и вообще и в частности по отношению к перенапряжению ведет себя подобно цинку.

М. Р. Томпсон, опубликовавший одно из немногих систематических исследований² по цинкованию в кислой ванне, рекомендует вести электролиз при величине pH от 3,5 до 4,5, при этом в качестве индикатора, как и в других растворах, например в растворе никеля, применяют бромфенолблау. Применимы также бромкрезол-пурпур и бромкрезолгрюн.

Далее им было установлено, что при низких плотностях тока кристаллическая структура цинка, как и следовало ожидать, грубее, чем при более высоких. При низких плотностях тока цинк имеет склонность осаждаться в виде отдельных кристаллитов, плохо сросшихся и поэтому обладающих незначительной кроющей способностью.

При высоком pH (6), как показал Хюге³, металл выделяется в грубокристаллической мало желательной форме. По Фрелиху⁴ Zn(OH)₂ выделяется из ZnSO₄ при pH, равном 6,2; по более позд-

¹ S. Field, Trans. Faraday Soc. XVI, 3, 1921.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. L, 193, 1926.

³ Hughes, Modern Electroplating, 1923.

⁴ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVI, 67, 1924.

ним изменениям¹ при pH от 5 до 6, по Томпсону при 6,2 (определено калориметрически) или 5,8 (определено с H_2 -электродом).

К сожалению, из цинка не так легко, как из других металлов, приготовить хороший шлиф, и это отчасти тормозит изучение влияний, оказываемых отдельными компонентами ванны.

Отдельные составные части ванны применяются для поддержания желаемой величины pH, повышения проводимости раствора и получения гладкого, блестящего или светлоокрашенного металла. Добавки, которые заметно повышали бы рассеивающую способность кислых цинковых ванн, до сих пор еще не найдены.

Рассеивающая способность всех кислых цинковых ванн незначительна. Это находится в согласии с незначительной величиной, наблюдаемой при осаждении цинка из кислых ванн катодной поляризации, и особенно с тем обстоятельством, что выход по току падает с уменьшением плотности тока.

pH цинковых ванн имеет тенденцию постепенно повышаться, потому что цинковые аноды, медленно химически растворяясь, связывают свободную кислоту. Хотя совершенно чистый цинк в чистой серной кислоте растворяется очень медленно, но одновременное воздействие кислорода воздуха несколько ускоряет процесс растворения. Однако слишком быстрое растворение анодов указывает на их загрязненность и заставляет опасаться вытекающих отсюда нарушений нормальной работы ванны.

Очень важно регулировать pH потому, что цинк, как только раствор перестает быть явственно кислым, в силу своего большого сродства с кислородом осаждается в виде хрупкой и даже губчатой массы, содержащей окислы.

Ферстер² и Гюнтер доказали³, что образование цинковой губки вызывается гидратом окиси и что воспрепятствовать можно образованию ее путем поддержания в катодной пленке соответствующей величины pH.

Таким образом опасные прежде нарушения процесса цинкования, вызываемые образованием губки, теперь легко устраняются. Недавно Зельборн⁴ показал, что образование губки начинается в тех местах, где $Zn(OH)_2$ соприкасается с осажденным металлом, например на краях прилипших газовых пузырей⁴. При этом содержание цинка в осадке падает примерно до 95% (весовых) и только 75—85% осажденного металла состоит из чистого цинка, остальное же представляет гидрат окиси.

Итак, величина pH должна быть соответственно низкой, оставаясь во всяком случае менее 5. При этом условии она, однако,

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIX, 395, 1926.

² Z. Electrochem. V, 20, 1898.

³ Trans. Faraday Soc. XXIX, 147, 825, 1933.

⁴ Очень возможно, что гидрат окиси цинка способствует прилипанию к металлу газовых пузырей, подобно тому как это происходит с гидратом окиси никеля при осаждении последнего (см. гл. Никель).

может колебаться в относительно широких границах. Держать эту величину (например применением буфера) постоянной, конечно, нелегко. Слишком низкое значение рН вследствие химического растворения анода скоро само собой повышается, кроме того опасность слишком сильного подкисления не представляется такой уж большой, так как известно, что в процессе получения цинка электролиз возможен и при относительно высоком подкислении. Но все-таки опыт показывает, что с рН меньше 3 работать не следует.

Хотя введение в электролит таких слабых кислот, как уксусная и борная, действует хорошо, но этим путем нельзя создать в растворе рН ниже 4,5, так как названные кислоты слишком слабы.

Тем не менее добавка борной кислоты, как уже давно отметил Павек¹, оказывает очень благоприятное влияние. На чем основано ее полезное действие, которое ни в коем случае не может быть только буферным (борная кислота еще слабее, чем уксусная), остается еще неясным.

Определенно выраженное буферное действие оказывает сульфат алюминия. Из последнего по Томпсону (I. c.) вследствие гидролиза при рН, равном 4, образуется белый желатинозный гидрат окиси алюминия. Сульфат алюминия, таким образом, является индикатором, указывающим на то, что значение рН ванны стало выше 4 и что дальнейшее уменьшение кислотности начинает становиться вредным.

Добавка сульфата алюминия рекомендовалась и на других основаниях — он позволяет получать более светлые и более тонкозернистые (вероятно вследствие коллоидного состояния гидрата) осадки.

Внешний вид цинкового покрытия, степень глянцеваемости, оттенки окраски и т. д. далеко не так высоки, как у большинства гальванических покрытий из других металлов. Хотя решающее преимущество цинкования — степень коррозионной защиты — определяется не вышеуказанными свойствами, все же, однако, желательно получать более светлые цинковые покрытия.

В то время как при введении в ванну таких солей, как сернокислый натрий и аммоний, хлористый цинк и аммоний, хлористый натрий, повышается проводимость раствора ванны, сернокислый магний (его действие аналогично действию солей алюминия) или сернокислый алюминий повышают проводимость раствора лишь настолько, насколько это могли бы сделать эквивалентные количества сернокислого цинка.

Томпсон установил (I. c.), что, прибавляя к 2 N раствору сульфата или хлорида цинка большие количества проводящих солей, можно приготовить ванны 2—4 N относительно хлористого натрия и 3—4 N относительно хлористого аммония. Проводимость растворов

¹ Brit. P. 1688, 1902; A. P. 745, 378.

благодаря этому возрастает примерно вдвое, что позволяет применять более высокие плотности тока, не ухудшая вместе с тем структуры цинка.

В то время как в неподвижном электролите следует применять 1,5—5 А/дм², в ванне с воздушным перемешиванием плотность тока может быть повышена до 15 А/дм².

Заметим, между прочим, что при осаждении столь легко окисляющегося металла, как цинк, воздушное перемешивание следует производить осторожно. Если мимо катода пройдет значительное количество воздуха, металл будет отлагаться содержащим окись и хрупким.

Ацетат натрия, который может быть использован в качестве слабо действующего буфера, уменьшает проводимость ванны.

Менее распространен и реже в общем применяется, несмотря на свою высокую проводимость, хлористый цинк $ZnCl_2$ (мол. вес 136,3), хотя Томпсон употреблял его так же охотно, как и сернистый цинк. Он дает хорошие, хотя и грубозернистые осадки.

В продажу $ZnCl_2$ поступает не в кристаллической

форме, как например сернистый цинк, так как он получается из расплавленного состояния, и продается в кусках или порошке. Кристаллическая форма, являющаяся некоторым образом наглядной гарантией чистоты, у него отсутствует.

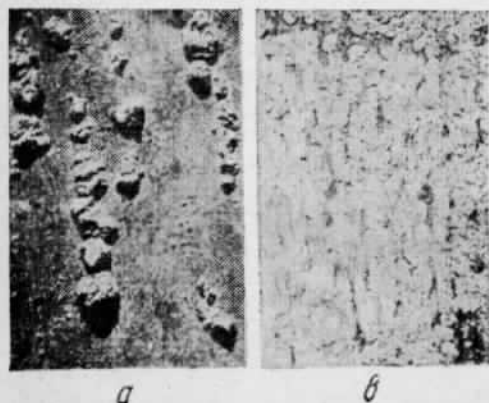
При одинаковом молярном содержании проводимость его растворов круглым числом вдвое больше, чем проводимость $ZnSO_4$, указанная на стр. 150.

Хлористый цинк доставляет некоторое неудобство, так как на ванны, содержащих его, шины и контакты быстро тускнеют.

Хотя остатки хлористых растворов отмываются от покрытых деталей быстрее и легче, чем остатки сульфатных растворов, первые, даже в ничтожных количествах, приносят несравненно больше вреда, чем последние.

Особенно нежелательно соприкосновение хлоридов с железом, т. е. во всех почти случаях цинкования железа или стали. Удерживаясь в порах, в самых незначительных количествах хлориды чрезвычайно ускоряют ржавление железа.

Эти и подобные соображения оказались настолько важными, что ванны для цинкования почти всегда составляются с сульфатом



Фиг. 66. Осадки цинка по Томпсону (I. c.):

а — из кислого раствора, б — из щелочного цианистого раствора

цинка, а в качестве проводящих солей, как правило, охотнее прибегают также к сульфатам.

Содержащиеся в растворе ионы проводящей соли, повышая проводимость электролита, одновременно понижают активность ионов цинка и обычно увеличивают мелкокристалличность структуры. Едва ли можно сомневаться в том, что как добавка сульфатов к сульфатной ванне, так и добавка хлористого натрия в ванну из хлористого цинка при прочих равных условиях придают более тонкую структуру осажденному металлу. Однако никаких прямых исследований в этой области, повидимому, не проводилось. К более тонкозернистой структуре осадка приводит также применение более высоких плотностей тока, возможное в хорошо проводящих растворах.

Дальнейшее утончающее структуру влияние оказывают добавки, придающие гладкость. В качестве таковых при получении цинка из руды путем электролиза с нерастворимыми анодами обыкновенно применяют желатину, клей или гумитрагант (по Тэйнтону) в концентрациях около 1 мг/л.

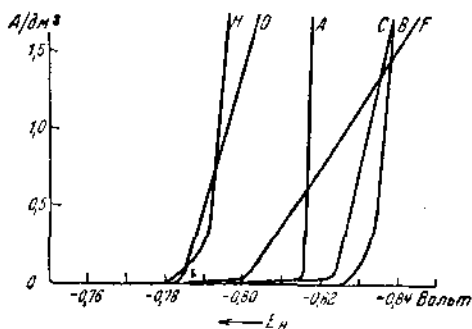
При цинковании по Томпсону для этого охотнее применяют в небольших (до 20 г/л) количествах декстрина, а также β -нафтол, глицерин, таннин, винную кислоту, лакричный

экстракт и пиридин, повышающие по Гольдбергу¹ блеск осадка; для этой же цели по английским данным применим сероуглерод.

При электролитическом осаждении цинк склонен к образованию отдельных шишковидных наростов, неравномерно покрывающих катодную поверхность. Как и следовало ожидать, эта нежелательная особенность наиболее резко выступает при низких плотностях тока и при высокой концентрации Zn^{++} , следовательно сильнее в кислых растворах, чем в дианисных (фиг. 66а и 66б). Но и из последних растворов при низких плотностях тока цинк дает более неровные осадки, чем медь или серебро.

Наиболее простым и верным средством для получения гладких осадков является повышение плотности тока, так как благодаря этому в силу общего правила избегается образование грубых кристаллов.

Осажденный из кислого раствора при средних или высоких плотностях тока цинк обнаруживает тонковолокнистую структуру.



Фиг. 67. Кривые $I-E$ цинка в различных растворах (по Томпсону, 1. с):

A—с добавкой уксуса; B—с добавкой уксуса и сульфата натрия; C—при высоком значении pH (как в растворе борной кислоты); D—с добавкой к $ZnSO_4$, $NaCl$ и $AlCl_3$; F—с добавкой декстрина; H—с добавкой β -нафтола

¹ D. R. P. 151, 336.

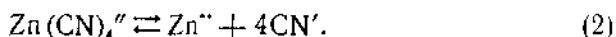
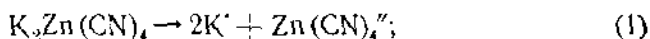
Перерывы тока приводят к образованию трещин, содержащих в большинстве случаев в незначительном количестве окисел. Тенденция к образованию губки проявляется или в случае присутствия посторонних вредных металлов или если установившееся значение рН слишком высоко для примененной плотности тока и делает возможным образование на катоде основных соединений.

2. СОСТАВ ЩЕЛОЧНОЙ ЦИНКОВОЙ ВАННЫ

Из щелочных ванн для целей цинкования в настоящее время применяются главным образом лишь цианистые.

Главную составную часть этих ванн образует открытый Гмелином цинкианистый калий, состав которого $K_2Zn(CN)_4$ был установлен Раммельсбергом. Его можно получить или вместе с цинкатом, растворяя ZnO в KCN , или свободным от цинката, растворяя $Zn(CN)_2$ в KCN . В этом растворе он (что можно констатировать с полной определенностью) образует комплексную соль, а не является смесью отдельных солей.

Диссоциация этой соли протекает по следующей схеме:



Диссоциация по первому уравнению протекает нацело, для второго процесса Эйлер установил следующее условие равновесия:

$$C_{Zn^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{-17} \frac{C_{Zn(CN)_4^{2-}}}{C_{CN^-}^4}.$$

Как и при диссоциации других двойных цианидов тяжелых металлов, концентрация образующихся ионов металла в растворе очень низка. Однако она значительно выше, чем концентрация ионов меди в аналогичных растворах, и имеет приблизительно такую же величину, как концентрация ионов серебра в соответствующих растворах.

Это имеет большое практическое значение, поскольку большая близость потенциалов меди и цинка в цианистых растворах дает возможность обоим металлам осаждаться совместно. Относительно значительная концентрация ионов цинка в цианистых растворах обнаруживается также и тем, что цинк может быть совершенно осажден сернистым натрием.

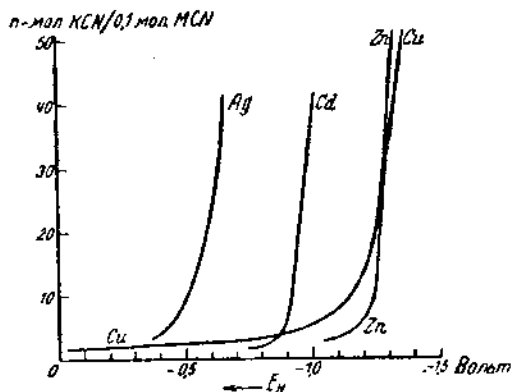
Диссоциация двойного цианида цинка по первому уравнению протекает нацело, поэтому проводимость двойного цианида, сравнительно высокая (предельное значение числа переноса для $[Zn(CN)_4]^{2-}$ равно 0,48 и близко к значениям для K^+ и Cl^-).

Вследствие гидролиза двойной цианид цинка обнаруживает слабощелочную реакцию.

Относительно большое содержание металла в растворе и относительно высокая проводимость раствора при низкой concentra-

ции ионов Zn^{++} легко приводят к осаждению очень тонкозернистого металла даже при средних плотностях тока. Сильная поляризация, обнаруживаемая на цинковых электродах в растворах цианида при возрастании плотности тока, увеличивает рассеивающую способность этой ванны до степени несравненно большей, чем наблюдаемая в кислой ванне (фиг. 68).

Равновесие диссоциации требует, чтобы концентрация Zn^{++} падала с возрастанием в растворе содержания CN' , соответственно чему потенциал цинка в присутствии повышающихся количеств избыточного цианида становится отрицательнее (фиг. 68). Но если растворы натрий- или калий-цинкцианидов, содержащих незначительный избыток KCN, разбавлять, не изменяя их взаимного количественного соотношения, то концентрация Zn^{++} вследствие прогрессирующей диссоциации $[Zn(CN)_4]^{--}$ будет вместе с разбавлением увеличиваться. Поэтому и потенциал цинка будет становиться положительнее. Соответственно имеем для:



Фиг. 68. Катодные потенциалы меди, цинка, кадмия и серебра в растворах соответствующих цианидов при различных количествах свободного KCN

$Zn/0,1 \quad N \quad ZnCu_2, 0,4 \quad N \quad KCN \quad -1,182 \quad V$

После разбавления в 4 раза:

$Zn/0,025 \quad N \quad ZnCu_2, 0,1 \quad N \quad KCN \quad -1,114 \quad V$

После разбавления еще в 10 раз:

$Zn/0,0025 \quad N \quad ZnCu_2, 0,01 \quad N \quad KCN \quad -1,029 \quad V$

Следовательно, чтобы в растворе двойного цианида цинка уменьшить концентрацию Zn^{++} , нужно не разбавлять раствор, а добавлять цианида.

Осаждение цинка из чистого раствора цианида всегда сопровождается обильным выделением водорода и никогда не приводит к таким высоким выходам по току, как при электролизе кислых растворов солей цинка. Это свидетельствует о том, что перенапряжение водорода не достигает здесь такой большой величины, как на цинке в кислом растворе.

Более высокие выходы по току достигаются в том случае, если вместе с цианидом раствор содержит также цинкат. Они повышаются также при добавлении свободного едкого кали, затрудняющего выделение водорода (увеличением концентрации OH' и, сле-

довательно, дальнейшим снижением концентрации H^+ и повышающего концентрацию Zn^{++} вследствие дополнительного образования цинката.

Содержание цинката считается в общем очень полезным; из смешанных растворов двойных цианидов и цинкатов осадки получаются лучшего качества и с более высоким выходом по току, чем из растворов чистого двойного цианида или чистого цинката. Практически выход по току в этом случае близок к 100%. Из растворов цинката металл осаждается более темным и склонен к образованию губки; металл, осажденный из раствора чистого цианида, часто бывает пористым.

Хотя уже давно наблюдали отрицательное влияние слишком большого избытка цианида или свободной щелочи, однако еще до сих пор не установилось твердого единодушного мнения относительно того, какое же отношение концентраций следует считать наиболее полезным.

Верилунд¹ считает полезным работать с незначительным содержанием едкой щелочи и высоким — цианида и применять в качестве добавок карбонаты щелочных металлов, сахара и т. п. Наоборот, Блюм² утверждает, что благоприятные результаты получаются при работе с незначительным избытком цианида и с большим избытком едкой щелочи.

Избыток $NaCN + NaOH$ по Верилунду составляет 30% и по Блуму 80% от содержащегося в растворе $Zn(CN)_2$. В других рецептах ванн, рекомендуемых различными авторами, количества свободных $NaCN + NaOH$ колеблются в границах 15—300%(!).

Недавно Кеннес Грехем³ поставил серию интересных опытов, изучил влияние относительных концентраций цианида и едкой щелочи и их избыточных количеств. Результаты его исследований привели к выводу, что при применении 1 N раствора $Zn(CN)_2$ (60 г/л) наилучшими концентрациями можно считать следующие:

$NaCN$	от 37,5 до 63,7 г/л
$NaOH$	33,8 " 75 "

Но особенно рекомендует он ванну, в которой к 1 N $Zn(CN)_2$ добавляет по 52,5 г $NaCN$ и $NaOH$ и которая, таким образом, содержит около 200% свободных $NaCN + NaOH$ по отношению к весу $Zn(CN)_2$.

Таким же неопределенным оставалось мнение по вопросу действия карбоната, который в возрастающем со временем количестве имеется во всех цианистых ваннах. В то время как одни считают его вредной примесью, другие приписывают ему такие же положительные свойства, какими он обладает, например, в медной цианистой ванне.

¹ Wernlund, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XL. 257, 1921.

² Bureau of Standard Techn. Paper, 195, 1921.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXIII, 1, reprint 15, 1933.

При введении в электролит 30 г/л углекислого натрия Кеннес Грэхем не мог установить никакого его влияния — ни вредного, ни полезного.

Последнее не так уж неожиданно: ведь основное преимущество наличия карбоната в медной ванне состоит в заметном повышении проводимости, но ванна из цинката и цианистого цинка с самого начала проводит ток настолько лучше цианистой медной ванны, что понижение удельного сопротивления при прибавлении карбоната не может быть заметным.

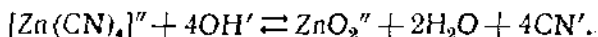
Исследование по влиянию состава ванны на структуру осажденного цинка, к сожалению, не проводилось. О результатах в своем исследовании Кеннес Грэхем судил, во-первых, по виду осадков, полученных после 22-часового электролиза при температуре 49° и плотности тока 2,2 А/дм² (следовательно имевших толщину около 0,8 мм) и, во-вторых, по выходу тока. Последний в ваннах рекомендованного им состава и на аноде и на катоде оказался практически 100%-ным.

По внешнему виду его осадки были светлые, очень ровные и тонкозернистые, в то время как осадки из ванны, предложенной Верилундом (см. выше), были более грубозернистые, а из ванны Блюма (см. выше) шероховатые на углах.

Сравнительные данные о рассеивающей способности этих ванн и коррозионной стойкости осадков не опубликовывались.

Также ничего, к сожалению, неизвестно ни об измерении в таких растворах потенциалов цинка, позволяющих судить о концентрации Zn^{++} , ни о степени поляризации, по которой можно было бы сделать заключения об отношениях, устанавливающихся в катодной пленке.

[Лишь совсем недавно были проведены исследования, которые внесли некоторую ясность в данную область. В цианистых цинковых ваннах вследствие одновременного присутствия свободного цианида и свободной щелочи имеет место равновесие:



Так как константа диссоциации (с образованием Zn^{++}) ионов $[Zn(CN)_4]^{--}$ значительно меньше, чем константа диссоциации ZnO_2^{--} , то с увеличением в растворе относительного содержания щелочи следует ожидать прежде всего уменьшения степени катодной поляризации и более положительных значений катодного потенциала.

Исследования были проведены с растворами, имеющими одну и ту же концентрацию цинка, равную 1 N, и постоянную суммарную концентрацию $[NaCN + NaOH] = 4,3 N$. Относительное же содержание NaOH менялось от 0 до 75%. Было обнаружено, что по мере увеличения относительного содержания NaOH катодные кривые $I - E$ заметно сдвигаются в сторону более положительных значений и более круто поднимаются при повышении плотности тока. Одновременно с увеличением относительного содержания NaOH

резко повышается катодный выход цинка по току, а структура осадка делается более (хотя и несильно) крупнокристаллической. Вместе с тем, чем больше относительное содержание щелочи в растворе, тем ниже та катодная плотность тока, выше которой начинает выделяться губчатый цинк. Анодная поляризация с увеличением относительного содержания щелочи изменится несильно, но снижается плотность тока, выше которой аноды пассивируются.]

В цианистых цинковых ваннах чисто химическое растворение анодов замедляется присутствием карбоната.

Но если расходятся мнения о выгоде небольших количеств карбоната, то никто не оспаривает вредного влияния его в слишком больших концентрациях (больше чем 60 г/л). Избыток его можно выкристаллизовать при охлаждении ванны до 5°.

Соли алюминия, оказавшиеся полезной добавкой в кислые ванны, также часто добавляются и в цианистые ванны, где, переходя отчасти в алюминат, отчасти в коллоидный гидрат алюминия, придают катодным покрытиям несколько более светлую окраску. Рекомендуется также добавление фторида, например NaF (см. Вернлунд, 1. с.). Вводят также в цианистые ванны сахар, например левулезу или декстрин, и такие коллоиды, как камедь или трагант и т. д., т. е. все добавки, применяемые и в кислых ваннах.

При употреблении этих добавок обычно применяемые плотности тока 1—2 А/дм² могут быть без опасений повышены до 5—6 А/дм².

Цианистая ванна работает лучше при несколько повышенной температуре, поэтому рекомендуется поддерживать температуру 40—50°. Однако дальнейшее повышение способствовало бы слишком быстрому накоплению карбонатов.

Главным преимуществом цианистой ванны является несравненно большая по сравнению с кислой рассеивающая способность и работа в глубину. Эти качества делают ее незаменимой для цинкования профилированных предметов, так как рассеивающая способность кислых ванн для этих целей слишком мала.

Осадки, получаемые из этой ванны, отличаются более равномерным распределением металла, меньшей тенденцией к образованию кристаллитов и более тонкой структурой. Последнее легко обнаруживается невооруженным глазом по матовой окраске покрытия, тонкозернистость которого близка к получаемой для серебряных покрытий, осажденных из цианистых растворов. Следует отметить, что пребывание на воздухе изделия, покрытого из цианистой ванны, быстрее ведет к потемнению светлой окраски покрытия, чем покрытия, произведенного из кислой ванны.

В цианистой ванне без прибавки или с очень незначительным содержанием щелочи катодный выход по току составляет 50—70%, при повышении же щелочности он может стать близким к 100%.

Вопрос об изменении сцепляемости при изменении отношения NaOH : NaCN, повидимому, не подвергался систематическим исследованиям, точно так же, как и вопрос об изменении пластичности осадка.

По Пфангаузеру¹ степень сцепляемости цинка с железом соответственно равна:

При цинковании в кислой ванне	33,6 кг/см ²
" " " цианистой ванне	16,1 "
" " горячим способом	18,5 "

Состав цианистой ванны и выход по току им не указываются. Незначительная степень сцепления приписывается им выделяющемуся водороду, который накапливается между цинком и железом в виде пузырьков, заметных под микроскопом.

Соответственно этому степень сцепления осадка могла быть выше, если бы выход по току мог достигнуть 100%.

Электролитный цинк всегда содержит небольшое количество водорода, делающего хрупкими нижележащие железо или сталь.

Содержание водорода Ганзенем установлено в 0,1 и Шварцем² в 0,055 вес. %. При нагревании до 150—200° в короткое время удалялась значительная часть водорода, весовая убыль которого составляла 0,025—0,04%. Одновременно удельный вес электролитического цинка падал с 6,9 до 6,1 (удельный вес дистиллированного цинка равен 7,142).

0,05—0,1 вес. % соответствует объему водорода, равному 40—80-кратному объему цинка. Такое большое содержание газа, адсорбированного электролитным цинком, делает понятным меньшую его плотность и его свойство коробиться при нагревании, пузырчатость и т. д. На катодном цинке, толщиной в несколько миллиметров, полученном электролизом с нерастворимым анодом, при лежании, сгибании и т. д. очень часто наблюдают выделение пузырей³.

Из цинковых покрытий толщиной 0,01—0,035 мм содержащийся в них водород удаляется легко, и образования пузырей не наблюдается. Так как цинк рекристаллизуется при сравнительно низкой температуре, то иногда может оказаться полезным слабое нагревание его (30 мин. — 2 час., в зависимости от толщины осадка).

По Калленбергу⁴ точно содержание водорода в цинке можно установить, растворяя последний в ртути и измеряя объем выделившегося водорода с помощью эвдиометра.

По Сеттону⁵ содержание NaOH и NaCN в цианистой ванне оказывает лишь незначительное влияние на увеличение после цинкования хрупкости стали. Она велика во всех случаях — сталь после цинкования выдерживает вдвое меньшее число изгибаний,

¹ Die electrolyt Metallniederschläge, 7 Aufl., S. 632, 1928. Шлеттер дает (Maschinenbau VIII, 542, 1929) для сцепляемости цинкового покрытия, полученного горячим способом и электролизом, соответственно 16 и 33,8 кг/см².

² Z. Electrochem. XXIX, 198, 1923; Metall. u. Erz. XXI, 499, 1924.

³ B. Ralston, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVII, 193, 1925; W. Palmer u. A. Wejnarth, Z. Electrochem. XXIX, 557, 1923.

⁴ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVII, 199, 1925.

⁵ Trans. Faraday Soc. XXI, 91, 1925.

чем до цинкования. Хрупкость несколько уменьшается при применении высоких плотностей тока и особенно при повышении температуры ванны до 60° , а следовательно при всех условиях, противодействующих поглощению водорода.

Чем тверже сталь, тем больше увеличение ее хрупкости; нагревание стали перед цинкованием не предохраняет ее от последующей хрупкости. Лангдон и Гроссман¹, кроме того, нашли, что сталь делается тем более хрупкой, чем сильнее она была деформирована в холодном состоянии. По Олларду ее звук после цинкования часто делается менее звонким.

Увеличение хрупкости всегда больше при цинковании из щелочной ванны, чем из кислой. Но, к счастью, хрупкость стали исчезает при длительном лежании или нагревании до 100° в продолжение 1—2 час. (смотря по толщине осадка), даже если хрупкость явилась следствием неосторожного травления перед цинкованием². Но она не исчезает так легко, если оцинкованный предмет был, кроме того, предварительно омеднен.

[Большой интерес представляет введение в гальванотехническую практику цинкатных ванн. До последнего времени эти попытки были бесплодны, так как осадки, получаемые из таких ванн, имеют темный вид или цинк осаждается в губчатой форме. Повидимому, причиной этого является наличие в электролите карбонатов, т. к. из чисто цинкатных растворов получают светлые мелкокристаллические осадки цинка и губкообразование начинается лишь при относительно высоких плотностях тока. Исследованиями Н. Т. Кудрявцева³ было обнаружено, что введением в раствор относительно небольших количеств олова или свинца можно нейтрализовать вредное влияние карбонатов. Из цинкатного электролита, содержащего эти металлы, можно получать светлосеребристые мелкокристаллические осадки цинка, содержащего лишь незначительное количество введенных в ванну металлов.]

3. ПРАКТИКА ЦИНКОВАНИЯ

Как горячее, так и электролитическое цинкование имеет своей целью исключительно защиту металлов и прежде всего железа от коррозии. Половина мировой продукции цинка потребляется для производства цинковых покрытий. Степень защиты, даваемая цинковым покрытием, определяет достоинства цинкования. Практикой применения цинковых покрытий и опытным изучением их образцов доказано, что при одинаковой и даже более низкой затрате цинка электролитическое покрытие лучше защищает нижележащее же-

¹ Stahl u. Eisen XXXVII, 543.

² То обстоятельство, что уже при такой низкой температуре водород может быть очень быстро удален из цинка, является следствием того, что цинк уже при этой температуре рекристаллизуется с заметной скоростью. После рекристаллизации газ выделяется по границам зерен. Водород, поглощенный сталью, при травлении удаляется медленнее.

³ Частное сообщение, любезно сделанное Н. Т. Кудрявцевым.

лезо, дает более прочно сцепленные с основным металлом и более пластичные осадки, чем покрытия, полученные другими методами, например шоопированием, шерардизацией или погружением в жидкий цинк. Испытания на разрыв показали¹ почти удвоенную прочность сцепления. Отчасти это зависит от большей равномерности распределения цинка и большей его плотности. С другой стороны, при электролитическом цинковании не происходит образования хрупкого сплава цинка с железом, образующего при горячем цинковании промежуточный слой между цинком и железом, а осаждается лишь чистый металл. Чистые же металлы обладают большей коррозионной устойчивостью и меньшей реакционной способностью.

Цинковое покрытие защищает железо от коррозии даже в том случае, если оно не совершенно сплошное, так как цинк настолько благороднее железа, что при проникновении сырости, солевых растворов и т. д., в образующихся местных элементах, он является растворимым электродом. Но если благодаря этому железо и защищается от окисления, то лишь при одновременном окислении цинка, т. е. за счет долговечности покрытия. Конечно, совершенно сплошные покрытия, если они пластичны и хорошо сцеплены с основным металлом, обладают большей долговечностью и надежнее защищают от коррозии.

Последнее особенно следует иметь в виду при осаждении цинка из ванн, содержащих ртуть, при больших добавках коллоидных веществ или осаждении из щелочных ванн и, наконец, при условиях, способствующих совместному с цинком осаждению небольших количеств окиси. Как раз незначительные включения окиси часто являются причиной увеличенной хрупкости покрытия, которая не может быть ликвидирована средствами (нагревание, длительное лежание), употребляемыми для устранения хрупкости, вызванной водородом в кислой ванне. Поэтому изделие во время цинкования не следует приводить в соприкосновение с воздухом как вдуваемым в ванну с целью ее перемешивания, так и при извлечениях его из ванны. Но и слишком большие добавки ртути причиняют больше вреда, чем пользы; будучи очень полезна в незначительных количествах, она при содержании от 2% и выше оказывает отрицательное влияние на механические свойства покрытия.

Выбор ванны и режима следует поэтому производить с большой осторожностью. Необходимо учитывать, предусматривается ли последующая механическая обработка продукции (свертывание, сгибание), при которой большое значение имеет пластичность и хорошее сцепление покрытия с основным металлом. Покрытие листов и проволоки, подвергающихся в дальнейшем такой обработке, являющееся основной областью применения электролитического цинкования, предпочитают вести из кислых ванн. Они позволяют применять более высокие плотности тока и дают в общем пластич-

¹ Schwartz, Z. Electrochem. XXIX, 198, 1923.

В кислой ванне приращение толщины осадка при затрате 1 Ач/дм² равно 0,017 мм, в цианистой приблизительно 0,012 мм.

Чтобы при плотности тока 5—10 А/дм² получить толщину покрытия, равную 0,035 мм, нужно 24—12 мин. и для толщины в 0,017 мм 12—6 мин.

Электролитическое цинкование по сравнению с горячим требует большей затраты времени, однако этот небольшой недостаток целиком компенсируется большей пластичностью и лучшим защитным свойством покрытия.

Большой недостаток сульфатной ванны — незначительная рассеивающая способность — при цинковании листов и проволоки не имеет большого значения. Для цинкования же профилированных объектов могут быть использованы лишь цианистые ванны.

Павек и Зейзер¹ показали, что при энергичной циркуляции кислого электролита можно с успехом применять плотности тока от 10 до 50 А/дм², т. е. настолько ускорить процесс электролитического цинкования, что по скорости он не будет уступать горячему методу.

Цинковые ванны

При составлении вани концентрации веществ могут меняться в довольно широких границах. Природа проводящих солей играет при этом только подчиненную роль. В качестве последних обычно выбирают дешевые соли натрия, так же хорошо отвечающие предъявляемым требованиям, как и соли аммония и т. п.; в небольших количествах добавляют также соли алюминия, коллоиды или сахара.

В зависимости от того, что взять для составления электролита — сульфат или хлорид цинка, можно воспользоваться ваннами следующего состава (в г/л):

Сернокислый цинк 7Н ₂ О	280—400	Например 400 или 250
„ натрий	30—75	„ 75
Сернокислый или хлористый алюминий	30—70	„ 25 или 50
Декстрин	20	„ 20
Борная кислота	—	„ или 10
Хлористый цинк	136 (2N)	
„ натрий	230 (4N)	
„ алюминий	20	

Предлагались также смешанные сульфатхлоридные ванны (в г/л):

Сернокислый цинк	360	300
Хлористый аммоний	30	—
„ натрий	—	160
Сернокислый алюминий	—	30
Уксуснокислый натрий	15	—
Глюкоза	120	—

¹ Zentralblatt d. Hütten- u. Walzwerke XXXI, 23 и 24.

Заслуживает внимания ванна следующего состава (в г/л):

Сернокислый цинк	300
" алюминий	30
Хлористый натрий	120
Борная кислота	35
Добавки, повышающие блеск	

Следующие соотношения концентраций оказываются особенно выгодными для щелочной ванны (см. стр. 182):

	г/л	г/л
Zn(CN) ₂	60	60
NaCN	50	—
NaOH	50	—
KCN	—	60
KOH	—	65

Поведение цинковых анодов

Получить цинк высокой степени чистоты не представляет затруднений. Нетрудно также произвести отливку цинковых анодов, устраняя вредные загрязнения, которые затруднили бы электролиз. В кислой ванне чистый металлический цинк без затруднения переходит с анода в раствор, вызывая поляризацию, не превышающую 0,02—0,04 В. Анодный выход по току несколько больше катодного, а при параллельно протекающем химическом растворении анодов поднимается даже выше 100%. Цинк анодов растворяется и во время перерывов в работе ванны. Поэтому электролит, хотя и медленно, но постоянно обогащается металлом. Большие затруднения создает то обстоятельство, что аноды со временем покрываются тонким темным слоем порошкообразного металла, который, частично отпадая, накапливается в ванне в виде очень тонкого и чрезвычайно подвижного шлама. Это может явиться причиной шероховатости катодных осадков.

Недостаток этот частично устраняется, если аноды заключить в чехлы. Однако еще более можно обезопасить себя с этой стороны, употребляя не чисто цинковые аноды, а содержащие небольшое количество ртути и алюминия.

По новейшим исследованиям Хогабума и Грэхема¹, как это видно из табл. 18, 0,3% Hg и 0,5% Al — наиболее выгодное содержание этих металлов в аноде. Состав электролита следующий: ZnSO₄ · 7H₂O — 40 г/л; Al₂(SO₄)₃ — 30 г/л; NH₄Cl — 15 г/л. Плотность тока при электролизе 2,15 А/дм².

В то время как при чистых цинковых анодах pH раствора довольно быстро растет и должно часто корректироваться добавкой кислоты, при употреблении Zn-анодов, содержащих 0,3% Hg и 0,5% Al, pH, напротив, возрастает очень медленно. Заметное на чисто цинковых анодах газовыделение исчезает при употребле-

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXII, 49, 1932.

Таблица 18

Содержание в цинковых анодах, %		Выход по току		Анодная поляризация V	Поверхность анодов	Анодный шлам
Hg	Al	анодный	катодный			
0	0	106,9	101,7	0,021	Черная	Очень много
0	0,27	106,9	101,0	0,023	"	"
0	0,37	104,7	—	0,022	"	Мало
0	0,74	101,5	—	0,022	"	"
0,3	0	100,8	99,7	0,030	Никакого отложения	Никакого
0,3	0,50	99,3	99,96	0,025	То же	"
0,2	1,00	98,4	—	0,030	" "	Следы

нии Zn-Hg-Al-анодов. Растворения анодов во время перерывов в работе ванны в этом случае не происходит. Повидимому, ртуть после выключения тока осаждается на анодах тонкой защитной пленкой, препятствующей их растворению.

При введении в электролит соединений ртути или при употреблении содержащих ртуть анодов следы ртути всегда попадают в катодный цинк.

В цианистых растворах чистые цинковые аноды ведут себя иначе постольку, поскольку они обнаруживают очень высокую поляризацию и переходят в раствор с низким выходом по току. Таким образом в противоложность кислотным ваннам, которые обогащаются металлом и обедняются кислотой, в цианистой ванне наблюдается уменьшение содержания металла.

Но и в цианистых ваннах при перерывах работы или при очень малой плотности тока чистые цинковые аноды дают очень много шлама. Во время работы ванны порошкообразный слой удерживается на аноде, но при выключении тока видно, как он отпадает, обнажая металлическую поверхность анода.

Таблица 19

Содержание в цинковых анодах, %		Выход по току		Плотность тока A/дм ²	Анодная поляризация, V	Шлам
Hg	Al	анодный	катодный			
0	0	88,5	98,4	1,6	3,8	Очень много
0	0,27	89,4	100,6	1,6	2,88	Мало
0,27	0	89,4	99,8	1,6	3,0	Очень мало
0	0	102,1	103,5	1,3	3,2	" много
0,3	0,25	95,4	101,0	1,3	3,17	Следы
0,18	0,42	91,5	99,4	1,3	3,2	Никакого

И здесь добавление ртути и алюминия позволяет устранить оба недостатка, как это видно из табл. 19, где представлено поведение анодов при электролизе в следующей цианистой ванне: $\text{Zn}(\text{CN})_2$ — 60 г/л; NaCN — 15 г/л; NaOH — 52,5 г/л.

При работе с анодами, содержащими 0,2—0,5% Al, покрытия получают более гладкими и ровными, чем при работе с анодами из чистого цинка. С анода алюминий переходит в раствор, очевидно, с образованием алюмината и благодаря дальнейшему переходу в коллоидальную форму влияет на качество катодного осадка, делая его гладким.

ГЛАВА VII

КАДМИЙ

Кадмий, родственный по своим свойствам цинку, только с недавнего времени получил широкое применение. Это объясняется тем, что, несмотря на большое распространение в земной коре, он очень редко встречается в рудах в высоких концентрациях. Поэтому же он все еще остается относительно дорогим металлом, цена которого начала падать лишь тогда, когда его стали получать в больших количествах в качестве побочного продукта при гидро-электрометаллургической переработке цинковых руд.

Кадмий плавится при 321° (цинк при 418°) и кипит при 778° (цинк только при 930°). В твердом состоянии он ясно пластичен. Спринг¹ сплавлял пластинки кадмия при 295° при очень легком давлении (цинк только при 385°); Тамманн² измерял давление истечения его при температурах между 100 — 250° . По цвету кадмий красивее цинка, он больше похож на олово или серебро, хотя через некоторое время тускнеет. В химическом отношении кадмий обладает стойкостью несколько большей, чем цинк; в противоположность последнему он не растворяется в щелочах, так как не образует соединений, аналогичных цинкатам, и медленнее, чем цинк, растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах (в азотной быстрее).

Его плотность (8,6—8,67) немного превышает плотность цинка (6,9—7,2). Электрохимический эквивалент кадмия почти вдвое больше электрохимического эквивалента цинка, потому что он, как и цинк, образует только двухвалентные ионы с атомным весом 112,4 (против 65,4 для цинка). Теоретическое количество кадмия, осаждаемого 1 Ah, равно 2,096 г (для цинка соответственно 1,219 г). Одинаковые по весу осадки кадмия при одинаковой плотности тока получаются, следовательно, немного больше, чем за половину времени, необходимого для цинка.

Большой эластичности кадмиевых покрытий соответствует бо́льшая, чем у цинковых покрытий, стойкость по отношению к сгибанию. С другой стороны, их значительная мягкость обуславливает скорую механическую изнашиваемость и высокую неустойчивость по отношению к механическим повреждениям.

¹ Z. Physik. Chem. XV, 70, 1894.

² Drudes Ann. Physik. X, 647, 1903.

Более благородный, чем цинк, находящийся в ряду напряжений очень близко от железа кадмий, однако, в контакте с последним дает растворимый электрод и защищает железо от ржавления и, насколько можно судить по произведенным до сих пор опытам, лучше, чем это делает цинк¹.

В противоположность цинковым покрытиям, которые помимо электролитического способа могут быть нанесены погружением листового металла в расплавленный цинк, кадмиевые покрытия никогда не получают этим путем, так как легко испаряющийся кадмий уже при 400° выделяет вредные для здоровья пары.

Как и цинк, кадмий осаждается из кислых и щелочных, точнее, цианистых растворов с высокими выходами по току. В первых он проявляет стремление к образованию грубокристаллических осадков еще более, чем цинк, и гладкие осадки в этом случае получаются только с помощью специальных добавок, в особенности коллоидов. Из цианистых ванн, чаще применяемых вследствие их более высокой рассеивающей способности, кадмий, как и цинк, осаждается при относительно высокой плотности тока в виде покрытий с высокой степенью сцепления с основным металлом и чрезвычайно тонкозернистой структурой. Покрытия, полученные из кислых ванн, по внешнему виду более похожи на цинк, полученные же из цианистых — на серебро.

1. СОСТАВ КИСЛЫХ КАДМИЕВЫХ ВАНН

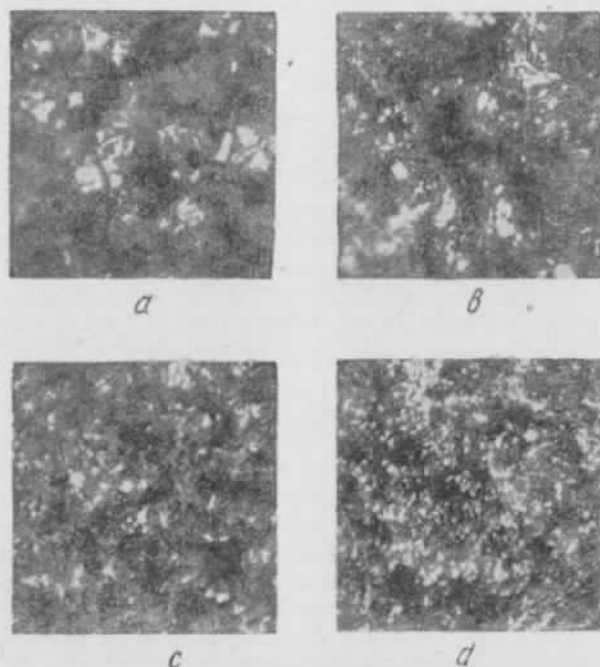
Главной составной частью ванны обычно является серноокислый, реже хлористый кадмий; в последнее время стал также применяться и хлорноокислый кадмий. Серноокислый кадмий дает несколько гидратов, важнейший из которых имеет не совсем обычный состав: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Из расплавленного криогидрата $\text{CdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выделяется $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в виде крупных кристаллов. Из концентрированного раствора безводный серноокислый кадмий может быть осажден добавкой большого количества серной кислоты.

Проводимость серноокислого кадмия очень близка к значениям, наблюдаемым для соответствующей соли цинка.

Из примесей в кадмиевых кислых ваннах по Вестбруку² имеют значение: 1) никель, кобальт, медь; 2) алюминий, цинк, железо и, наконец, 3) серебро, свинец, олово, сурьма, мышьяк. Металлы первой группы в малых количествах действуют повышающим образом на блеск, второй — безвредны, третьей — вредны. Три первых металла этой последней группы в количествах, превосходящих 0,05 г/л, способствуют осаждению грубокристаллических (до губчатых) плохо пристающих осадков; однако они могут быть осаждены металлическим кадмием. Но наиболее вредными являются мышьяк и

¹ Hoff, Trans. Amer. Electrochem. Soc. L, 301, 1926; Rawdon, ibid. XLIX, 339, 1926; Wernick, J. Electroplater and Depositors Soc. (London) II, 84, 1927, IV, 100, 1929; VI, 129, 1931; Dobbs, ibid. I, 1926; Patterson, ibid. V, 91, 1930.
² Metal Ind. (London) XXXV, 136, 1929.

сурьма, которые удаляются из раствора с трудом лишь через большой промежуток времени и уже в количествах от 0,005 г/л ведут к образованию темных, шероховатых, плохо пристающих осадков. Их вредность уменьшается, если раствор содержит никель. Во время электролиза металл при высоком рН (6 и выше) осаждается в зернистой, темной, плохо пристающей форме, при низком рН — в крупнокристаллической форме. Наиболее благоприятное для оса-



Фиг. 69. Осадки кадмия по Вернику при рН, возрастающем от *a* к *d* с 5 до 5,7. Возрастающая тонкозернистость структуры с повышением рН ($\times 350$)

ждения кадмия значение рН по Вернику¹ лежит в пределах 5—5,7. Чтобы поддерживать рН в этом интервале, в раствор приходится добавлять буферные вещества, из которых наиболее часто применяются сернокислый алюминий, уксуснокислый натрий, борная кислота и т. п.

По Вернику наилучшим буферным действием обладает смесь борной кислоты и хлористого натрия. Сернокислый алюминий также оказывает хорошее буферное действие, но только при относительно высоком рН (фиг. 69).

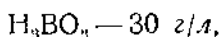
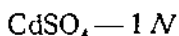
Согласно общему правилу при высоких плотностях тока металл имеет тонкокристаллическую структуру, при низких он склонен

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXII, 27, 1932.

к образованию грубых, хуже пристающих осадков. Напротив, выход по току с возрастанием плотности тока изменяется немного, составляя при 1 А/дм^2 98,3% и поднимаясь приблизительно до 99% при более значительных плотностях тока, если концентрация кадмия остается достаточной. При слишком малой концентрации Cd^{++} выход при повышении силы тока падает вследствие обеднения раствора ионами кадмия.

Это согласуется с положением кадмия в ряде напряжений и перенапряжением водорода на кадмии.

Верник рекомендует ванну состава:



из которой (l. с.) при температуре 18° и плотности тока в $3-4,5 \text{ А/дм}^2$ получают плотно сидящие светлые покрытия. При более низких плотностях тока осадки, получаемые из этой ванны, приобретают более темную и более грубокристаллическую структуру; при высоких же они становятся слишком неровными — склонность, которая начинает появляться уже при $4,5 \text{ А/дм}^2$.

При температурах выше $40-50^\circ$ металл получается слишком грубым.

Но и при комнатной или немного повышенной температуре получать хорошо кроющиеся достаточно тонкозернистые осадки удается только при введении коллоидных добавок. Добавка 1% фенола уже достаточно уменьшает тенденцию металла осаждаться в форме непрочных кристаллических скоплений или в форме плохо покрывающейся сетки. Более или менее пригодными для этой же цели являются различные органические добавки коллоидного характера (желатина, декстрин, пептон, сапонины¹ и т. д.)², которые находят применение и в цианистой ванне (см. ниже).

Данные Верника не совсем совпадают с сообщением Бархмана и Мюллера³ об осаждении кадмия из раствора 1 N CdSO_4 , $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, которые наблюдали, что тонкозернистость именно возрастает с повышением температуры. Они получали:

При 0° плотные средней тонкозернистости осадки с 95,8% выхода по току

При 20° плотные довольно тонкозернистые осадки с 98,7% " " "

При 55° плотные светлые тонкозернистые осадки с 99,2% " " "

Как и при электролизе цинка, выход по току растет с повышением температуры. Кажущееся парадоксальным увеличение тонкозернистости при повышении температуры авторы пытались приписать изменению скорости диффузии.

¹ Amer. Smelting & Refining Co. A. Pat. 1,993, 854, 1933.

² Millia n, Bull. Soc. Chem. Belg. XXXII, 143, 1923; см. также Desch u. Vei-
l a n, Trans. Faraday Soc. XXI.

³ Z. Electrochem. XXXIX, 341, 1933.

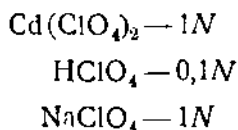
Добавками, повышающими блеск, служит прежде всего никель в количестве 0,4 г/л; подобное, но более слабое действие производят также кобальт и медь, которые, как и никель, несколько повышают незначительную по Макнотену и Хозерсолу (см. стр. 300) твердость кадмия (по Бринеллю около 12).

Как при осаждении никеля, меди и т. д. малые добавки кадмия повышают блеск, так и, наоборот, малые добавки никеля, меди и т. д. и даже приблизительно в равномолярных концентрациях тоже повышают блеск кадмия. Это обоюдное влияние позволяет заключить о взаимодействии, природа которого еще не установлена. Присутствие повышающих блеск металлов в осадках еще не доказано, а кроме того концентрация ионов этих металлов в растворе со временем убывает едва заметно.

Хотя по Вернику получение кадмиевых покрытий из серно-кислых растворов не представляет трудностей, тем не менее эти ванны не нашли широкого применения и поэтому изучены еще не достаточно.

Это же можно сказать и относительно получения кадмиевых покрытий из хлористых, кремнефтористоводородных, перхлоратных, борофтористоводородных и других растворов, которые хотя и были исследованы, но еще не получили практического применения. Однако некоторые из этих растворов (особенно последний) привели к многообещающим результатам.

Последнее время Мюллер и Бархман (1. с.) показали, что из хлорнокислых растворов можно получать осадки толщиной в несколько миллиметров хорошего по внешнему виду качества. Это находится в соответствии с результатом их наблюдений, что кривые $I-E$ в последовательности: перхлорат, сульфат, бромид, хлорид, поднимаются все более и более круто. Хлорнокислые щелочи, добавляемые в ванну, сначала, вероятно, вследствие понижения концентрации Cd^{++} , делают осадок более гладким, но затем при слишком большой их концентрации (с подъемом кривой $I-E$) осадок становится грубым. Рекомендуется ванна состава:



при катодной плотности тока 2 А/дм² и с добавкой желатины. Последняя повышает перенапряжение и тем сильнее, чем выше оно было без желатины.

2. СОСТАВ ЩЕЛОЧНЫХ КАДМИЕВЫХ ВАНН

Главной составной частью щелочных кадмиевых ванн является натровый или калиевый кадмий-цианид: $NaCd(CN)_3$ или $KCd(CN)_3$, которые получают при растворении цианистого кадмия $Cd(CN)_2$

или окиси кадмия CdO в растворе цианистого натрия или калия. Если исходят из окиси кадмия, то по уравнению



$\text{NaCd}(\text{CN})_3$ образуется¹ наряду со свободной щелочью, которая, однако, не вступает, как уже было сказано выше, во взаимодействие с кадмием (как это имеет место в случае цинка).

Присутствие щелочи следует рассматривать как благоприятный фактор, так как она, особенно при низких плотностях тока, повышает блеск осаждающегося металла. Подобное же влияние оказывает свободный цианид.

По имеющемуся в настоящее время небольшому литературному материалу и недостаточно исчерпывающим опытным данным концентрацию кадмия следует варьировать в границах 15—30 г/л Cd , что соответствует приблизительно 0,25—0,8 N Cd .

По Вестбруку² катодный выход по току с падением концентрации кадмия убывает в последовательности, представленной в табл. 20.

Таблица 20

Концентрация кадмия		Катодный выход по току (в %) при	
нормальность	г/л	2,15 А/дм ²	3,23 А/дм ²
0,80	45,00	98	96
0,53	30,00	94	88
0,40	22,50	85	80
0,20	11,25	72	70
0,13	7,36	65	60

По Вернику³ наилучшим является содержание кадмия в количестве 30—40 г/л, при катодных плотностях тока 1—2,2 А/дм².

¹ По Эйлеру константа диссоциации комплексного иона

$$K = \frac{C_{\text{Cy}}^3 \cdot C_{\text{Cd}^{++}}}{C_{\text{Cd Cy}_3}} = 1,4 \cdot 10^{-17}.$$

Вальден установил для эквивалентной электропроводности $1/2 \text{ KCd}(\text{CN})_3$ при 25° следующие значения:

V	32	64	128	256	512	1024
λ	110	114,1	116,7	118,4	120,8	125,1

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 15,1$, соответственно для цинка 14,9, но для ртути 21,7. Таким образом устойчивость комплексного кадмиевого иона хотя и близка к таковой для соответствующей соли цинка, но значительно меньше, чем у соли ртути.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. LV, 333, 1929.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LX, 129, 1931.

Однако по Вестбруку¹ при применении более высоких концентраций кадмия плотность тока может быть повышена до $3,3 \text{ А/дм}^2$, если введено одновременно достаточное количество избыточного цианида и сделаны добавки капиллярно-активных веществ.

Под избытком цианида следует понимать количество его, превышающее необходимое для образования соединения $\text{NaCd}(\text{CN})_2$. Согласно опыту, повидимому, можно рекомендовать соотношение, при котором на 1 грамм-эквивалент $\text{NaCd}(\text{CN})_2$ содержится 1 грамм-эквивалент избыточного NaCN или KCN .

При недостаточном содержании свободного цианида наблюдается окрашивание анодов, а при очень малом и катодных осадков в темный цвет. При правильном же соотношении количеств (хотя величина этого соотношения, как было уже отмечено, находится в зависимости от применяемой плотности тока) осадки остаются светлыми.

Далее, рекомендуется добавка едкой щелочи, которая, особенно при низких плотностях тока, ведет к осаждению светлого и пластичного металла. Ее концентрацию следует поддерживать в границах $0,4\text{—}0,6 \text{ N}$.

Для получения совершенно гладких и ровных покрытий необходима добавка коллоидов (клея, казеина, сульфитного щелока, ализаринового масла и т. д.) в количестве до 1%. В качестве добавки, повышающей блеск, служит никель в количестве приблизительно $0,4 \text{ г/л}$ наряду с едкой щелочью или аммиаком.

Электролиз ведется при комнатной или умеренно повышенной температуре. Повышение ее за 35° вредно, так как ведет к осаждению губчатого металла (см. Верник, *л. с.*).

Таким образом можно считать пригодным следующий состав ванны:

$\text{Cd}(\text{CN})_2$	44—66 г/л	(что соответствует 30—40 г/л Cd)
NaCN	49—80 "	(или эквивалентное количество KCN)
NaOH	15—40 "	
Ni	0,4 "	
Ализаринового масла 12 г		

Вместо $\text{Cd}(\text{CN})_2$ и NaOH можно исходить из эквивалентного количества CdO , растворяя его в KCN . Обычно применяют плотность тока $1\text{—}3 \text{ А/дм}^2$, хотя можно, если содержание свободного цианида приближается к верхней границе, повысить ее до 5 А/дм^2 .

Выход по току составляет 94—96%; чистые кадмиевые аноды в присутствии свободного цианида без осложнений переходят в раствор, но так как анодный выход по току превосходит катодный, то ванна обогащается кадмием и обедняется цианидом.

Для поддержания более постоянного состава ванны иногда употребляют дополнительные аноды из простой или нержавеющей стали, которые составляют 25—75% анодной поверхности.

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LX, 129, 1931, LX, 140, 1931.

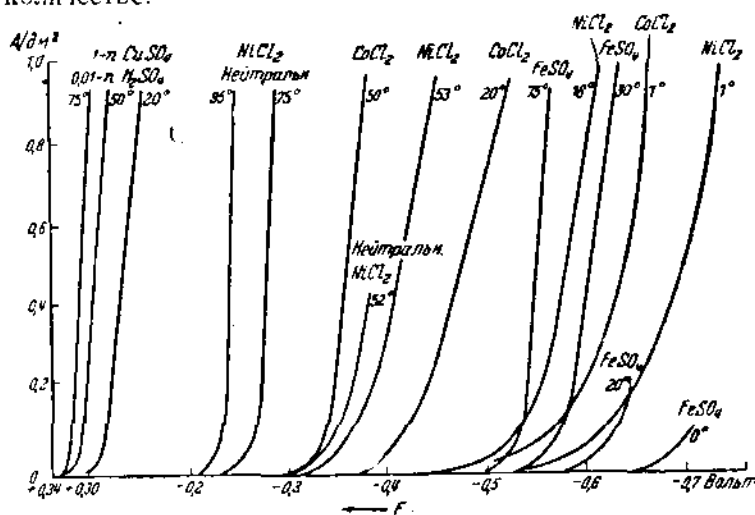
Каждый $\text{Ah}/\text{дм}^2$ осаждает слой толщиной 0,023 мм. Считают, что при воздействии сильно агрессивных агентов кадмиевый слой может служить надежной защитой при толщине 0,025 мм, а в слабокоррозионных средах достаточно толщина 0,01—0,015 мм. Соответствующая первому случаю толщина слоя достигается при затрате 1 $\text{Ah}/\text{дм}^2$ (для второго 24—36 $\text{A мин}/\text{дм}^2$). При применении плотности тока в 2—3 $\text{A}/\text{дм}^2$ время электролиза соответственно сокращается до 20—30 мин. (для тонких покрытий соответственно меньше).

Кадмий, осажденный из цианистых растворов, при хранении в условиях недостаточной циркуляции воздуха, теряет свой красивый цвет. Причина этого, повидимому, лежит в разложении удержанных покрытием цианистых растворов, ускоряющемся в присутствии азотсодержащих кислот, например азотной кислоты. По Содербергу¹ изменение цвета покрытия может быть предотвращено кратковременным погружением изделия в смесь хромовой и серной кислот (в отношении 1 : 1 — 50 : 1).

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXII, 1932,

МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Железо, никель и кобальт, родственные в химическом отношении, обнаруживают много общего и в своем поведении при электролитическом осаждении. Все три металла дают твердые, плотные, но часто хрупкие осадки от волокнистой до весьма тонкой структуры, почти совсем незаметной при рассмотрении шлифа под микроскопом. Гладкие, часто блестящие осадки этих металлов всегда имеют тонкие поры — иногда в незначительном, чаще в большом количестве.



Фиг. 70

Все три металла при определенных условиях дают pitting. В зависимости от принятого режима покрытия из этих металлов имеют в одних случаях большую сцепляемость с основанием, в других, при неблагоприятных условиях, отслаиваются от основного металла.

Замедленный подъем кривых $I - E$ этих металлов (фиг. 70) по данным Ферстера показывает, что при их осаждении имеет место довольно значительная поляризация, большая при низких температурах, чем при высоких.

Выход по току при осаждении металлов группы железа ниже, чем при цинке и кадмии; хотя последние металлы значительно

более неблагородны, но осаждаются из 0,1 *N* по отношению к серной кислоте раствора с выходом по току, близким к теоретическому, в то время как выход по току при электролизе растворов металлов группы железа с таким же содержанием серной кислоты при плотности тока 0,9 А/дм² по Ферстеру имеет значения, представленные в табл. 21.

Таблица 21

Металл	Концентрация свободной H ₂ SO ₄	Выходы тока в процентах при t°				
		1	20	50	75	95
Никель . . .	0,01 <i>N</i>	21	40 (16°)	80	84	87
Кобальт . . .	0,03 <i>N</i>	76	73	94	—	—
Железо . . .	0,0075 <i>N</i>	—	55	60	80	86

Хотя перенапряжение водорода на цинке и кадмии больше, чем на этих трех металлах, однако одно оно не в состоянии объяснить такую разницу в выходе по току. Так, на никеле перенапряжение при высокой температуре меньше, чем при низкой, однако выход по току для этого металла с повышением температуры растет от 21% при 1° до 87% при 95° (!). Только малая скорость процесса разряда Ni⁺⁺ при низкой температуре, увеличивающаяся с повышением ее, может объяснить, почему так незначителен выход по току при низких температурах. Эта малая скорость процесса проявляется в сильной поляризации, обнаруживаемой при электроосаждении никеля при низких температурах.

Для кобальта следует принимать более высокую скорость процесса разряда ионов (а тем самым более низкую поляризацию), так как кобальт при погружении в раствор сернистой меди сразу покрывается медью, тогда как никель — спустя продолжительное время. Железо неблагородно значительно более, чем никель и кобальт; несмотря на меньшую кислотность раствора, оно обнаруживает сравнительно низкий выход по току.

Выход по току можно увеличить, если понизить концентрацию H⁺ до значения рН=5—6.

Если растворы солей металлов группы железа приготовлены без добавления кислоты и, следовательно, имеют концентрацию водородных ионов, близкую к величине, соответствующей нейтральному раствору (рН=7), то при потенциале более отрицательном, чем —0,41 V (равновесный потенциал водорода в нейтральном растворе), наряду с металлом происходит разряд ионов водорода. В результате убыли H⁺ раствор становится щелочным, и совместно с металлом осаждается его гидроксид. Осадок становится темным, рыхлым и мало привлекательным. Так как вслед-

ствие высокой поляризации при осаждении металлов группы железа столь отрицательный потенциал достигается очень легко, то хорошие осадки металла из раствора его соли, даже при низких температурах, получаются только при pH ниже 6,5.

Интересно отметить, что менее благородный цинк осаждается в виде гидроокиси только из очень разбавленных растворов и при высокой температуре, тогда как металлы группы железа сильно склонны к этому уже в концентрированных растворах и особенно при низких температурах.

Для объяснения этой особенности необходимо принять во внимание большое изменение потенциала разряда ионов в зависимости от температуры и значительную поляризацию металлов группы железа при низких температурах.

Металлы группы железа дают соли, подверженные заметному гидролитическому расщеплению с образованием трудно растворимых гидроокисей, которые в нейтральном и слабокислом растворах представляют собой довольно устойчивый коллоид, перемещающийся к катоду. Влиянию этого коллоида следует приписать как тонкость структуры осажденного металла, так и затруднения, возникающие при разряде ионов последнего. Известно, что положительно заряженные коллоиды оказывают подобное влияние. Достаточно вспомнить, что, например, присутствие желатины и т. п. при осаждении меди обуславливает более отрицательный катодный потенциал (см. стр. 80) и тонкозернистость покрытия, что коллоиды в малых количествах включаются в катодный осадок, а также, что и при осаждении цинка они повышают катодный потенциал (фиг. 63).

Предположение, что часть коллоидальных гидратов при осаждении металлов группы железа попадает в катодный осадок, правдоподобно потому, что никогда не удается получить на катоде осадок этих металлов, совершенно не содержащий кислород¹.

Правда, количества осажденных коллоидов слишком малы, чтобы их можно было определить аналитическим путем. Весьма вероятно, что во время электролиза они в значительной части восстанавливаются до металла, обладающего рыхлой структурой. Часть же их, не испытавшая изменения, обнаруживается на шлифе в виде темных включений, располагающихся по границе зерен при рекристаллизации металла. Они препятствуют образованию больших кристаллов и прежде всего росту кристаллов в ширину. Залегая между отдельными столбчатыми кристаллами, они делают более заметной волокнистую структуру, образование которой они обуславливают. Это явление при аналогичных обстоятельствах иногда имеет место и при осаждении других металлов, например цинка. При некоторых условиях коллоид может распределяться в металле так, что последний кажется бесструктурным; примером такого случая является медь, осажденная из ванны, содержащей желатину.

¹ O'Sullivan, Trans. Faraday Soc. XXVI, 89, 1930.

Эти коллоидальные гидроокиси, неизбежно возникающие во время электролиза при соответствующей величине pH, определяют прежде всего тонкозернистость и даже самый характер структуры металла, а следовательно и связанную с ними твердость осадка. Факторы, препятствующие коагуляции коллоидов (например добавки, ведущие к образованию растворимых комплексов, стабилизирующие катионы и т. д.) и повышающие концентрацию коллоида в катодной пленке, увеличивают мелкозернистость структуры и повышают твердость металла. Напротив, изменение рабочих условий, способствующее коагуляции коллоидов (хотя бы только в катодной пленке), благоприятствует появлению pitting'a.

Так как степень устойчивости коллоидальных гидроокисей металла определяется прежде всего значением pH, то соблюдение постоянства определенного pH имеет решающее значение как для твердости, так и для возникновения pitting'a. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ коагулирует при значении $\text{pH} = 6,5$ (гидрат окиси кобальта при более низком, гидрат окиси железа при более высоком значении pH). Конечно, решающим является pH, господствующее в катодной пленке, не поддающееся непосредственному измерению, но стоящее в известной зависимости от pH внутри электролита.

Только по рассмотрении всех этих факторов и их изменений во время электролиза стало возможным установление связи между происходящими при электролизе очень сложными явлениями. Для развития наших взглядов в этой области больше всего сделали сначала классические исследования Ферстера, а за последнее время в особенности работы Д. Макнотена и его сотрудников¹. Исследования эти позволяют ожидать в недалеком будущем выяснения некоторых, пока еще неразрешенных, вопросов.

Из всех металлов группы железа наибольшее значение для гальванотехники имеет никель, изученный поэтому более полно; менее изучено электроосаждение железа и совсем мало исследовалось покрытие кобальтом, как не имеющее пока большого практического значения.

При электролизе водных растворов солей металлов этой группы последние никогда не осаждаются в совершенно чистом виде. Они содержат кроме следов окислов (как уже было замечено) поглощенные газы: водород, CO и CO_2 , которые могут быть удалены или длительной выдержкой металла в вакууме на холоду, или кратковременной — при нагревании (см. стр. 104). Загрязнение окислами углерода объясняется тем, что применяемые аноды обычно содержат углерод, который, попадая в электролит и находясь во взвешенном состоянии, переносится к катоду. Количество водорода, поглощенного металлами группы железа, уменьшается

¹ Macnaughtan a. Hotherhall, *Trans. Faraday Soc.* XXIV, 497, 1928, 387, 1928; Macnaughtan a. Hammond, *ibid.* XXVII, 633, 1931; XXVI, 481, 1930; Macnaughtan, Gardam u. Hammond, *ibid.* XXIX, 729, 1933; Gardam a. Macnaughtan, *ibid.*, XXIX, 755, 1933.

от железа через кобальт к никелю¹. При прочих равных условиях поглощение водорода происходит сильнее при низких температурах и убывает сначала быстро, а затем медленно в продолжение электролиза при неизменности электролита и режима процесса осаждения металла.

Благодаря этому плотность металла в различных слоях становится неодинаковой, появляются внутренние напряжения, иногда вызывающие отслаивание.

До недавнего времени существовало мнение, согласно которому особая твердость, обнаруживаемая электролитически осажденными металлами группы железа, приписывалась содержащемуся в них водороду. По новейшим исследованиям Гюишара, Клаузмана, Биллона и Лантони² весь поглощенный металлом при электролизе водород может быть удален достаточно продолжительным умеренным нагреванием в вакууме без уменьшения твердости металла. Хотя возможно, что выделяющийся с металлом водород влияет на структуру осажденного металла, а следовательно и повышает его твердость (уменьшая и выравнивая структурные элементы, благоприятствуя образованию волокон и т. д.), однако упомянутые опыты доказывают, что примеси водорода или гидридов металла сами по себе не являются причиной особой твердости электролитного металла.

1. НИКЕЛЬ

В растворе своих устойчивых простых солей никель образует двухвалентный элементарный Ni^{++} ; простые соли трехвалентного никеля в водных растворах очень непостоянны и поэтому не имеют значения. Никель может входить также и в комплексные ионы, однако склонность к комплексообразованию проявляется у него не в такой сильной степени, как у родственного ему кобальта.

Ион никеля отличается своим характерным красивым изумрудно-зеленым цветом, переходящим в зеленовато-голубой или голубой при переходе части ионов в комплексные $[Ni(NH_3)_4]^{++}$ или $[Ni(NH_3)_6]^{++}$.

Щелочами из растворов никелевых солей осаждается бледно-зеленый $Ni(OH)_2$, остающийся при благоприятных условиях растворенным в коллоидальной форме и играющий важную, часто решающую роль в катодной пленке. При нагревании $Ni(OH)_2$ теряет воду и переходит в серого цвета окись NiO , не растворимую в щелочах и растворимую в аммиаке с лазурно-голубой окраской и с образованием вышеуказанных комплексных ионов.

Цианистый калий осаждает из растворов зеленоватый цианистый никель, растворяющийся в избытке цианистого калия с жел-

¹ Foerster, Abh. d. Bunsen-Ges. II, 1909; Raessler, Diss., Dresden, 1913; Roemmler, Diss., Dresden, 1908.

² Compt. rend. CXC, 1417, 1930; CXCI, 623, 1096, 1931; CXCI, 1084, 1931; CXCVI, 1660, 1933.

товатым, вследствие образования $\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$, окрашиванием раствора. При выпаривании раствора получается желтая кристаллическая соль $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При добавлении небольшого количества соляной кислоты из раствора этой соли выделяется синильная кислота и осаждается зеленоватый цианистый никель.

Зеленоватый цвет имеет также и углекислый никель, применяемый для нейтрализации свободной кислоты в никелевой ванне.

Важнейшей для составления ванн никелевой солью является сернокислый никель, образующий или кристаллогидрат с шестью молекулами воды, или никелевый купорос с семью молекулами кристаллизационной воды.

Сульфат в настоящее время является основой всех никелевых ванн. Это было не всегда так. Прежде чаще употребляли двойную сернокислую никельаммониевую соль $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, потому что эта двойная соль тогда была дешевле и легче получалась в чистом виде. Ныне предпочитают составлять ванны, в том числе и содержащие сульфат аммония, раздельным растворением отдельных составных частей для облегчения контроля их состава.

Для этих целей можно также применять хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который, однако, менее распространен, так как образует менее тонкозернистые, хуже кроющиеся катодные осадки, легко дающие точечность, а также, вероятно, потому, что он реже встречается в продаже. В противоположность сульфату он имеет большую растворимость и обладает способностью препятствовать пассивированию никелевых анодов, затрудняя последнее даже в том случае, если он был прибавлен к раствору сульфата в небольшом количестве. Из последних соображений при составлении ванны к раствору сернокислого никеля на практике всегда прибавляют немного хлорида, причем вместо хлористого никеля часто употребляют хлориды щелочных металлов. Ионы щелочных металлов повышают, а хлор-ионы, наоборот, понижают устойчивость коллоидальной гидроокиси никеля.

Так как часто самые незначительные количества загрязняющих примесей вредно отзываются на качестве катодного осадка, то всегда рекомендуется применять чистые исходные вещества. Степень чистоты продажного сульфата никеля, оставшаяся ранее желать многого, очень возросла за последнее десятилетие, в котором сульфат никеля стал важнейшим побочным продуктом медно-аффинажных производств, особенно американских. Среди загрязнений имеют значение следующие: медь, железо, цинк, свободная кислота, нерастворимые примеси.

Нерастворимые примеси, не остающиеся суспендированными после растворения соли, а легко отделяющиеся от прозрачного раствора, безвредны. Безобидным является и присутствие свободной серной кислоты, так как необходимая кислотность ванны независимо от этого достигается добавлением H_2SO_4 ; однако это загрязнение сигнализирует о невнимательно проведенной кристаллизации и делает вероятным присутствие других загрязнений.

В нормальном водном растворе чистого сульфата никеля значение pH близко к 6,3. Примесь свободной серной кислоты никогда не должна быть больше 0,1%, и pH нормального раствора ни в коем случае не должно быть ниже 5,5. Продажный сульфат никеля отнюдь не всегда отвечает этому требованию.

Серноокислый никель должен содержать не меньше 21,4% металлического никеля. Среди загрязнений из солей посторонних металлов чаще других встречаются соли железа. Присутствие в ванне железа в количествах до 0,1% считается безвредным, хотя его влияние во многом зависит от режима работы ванны. Если работают с относительно высокими pH, то большая часть железа переводится в трудно растворимую форму и осаждается из ванны тем легче, чем полнее было проведено предварительное его окисление.

От условий работы зависит как степень вреда, причиняемого этим загрязнением получаемому покрытию, так и скорость и полнота удаления железа из раствора. Незначительные количества железа могут попасть в раствор вместе с добавками уксусной, лимонной, винной и плавиковой кислот.

Совместное с никелем осаждение малых количеств железа делает осадок более тонкозернистым¹, но одновременно и более хрупким (предполагается, что здесь его влияние сходно с влиянием коллоида). Часто это является причиной отслаивания или коробления краев осадка. Для получения эластичного никелевого покрытия железо должно быть безусловно удалено. Легкий переход закиси железа в гидрат окиси и, наоборот, часто имеет следствием в присутствии солей железа быстрые трудноконтролируемые изменения pH раствора.

Вполне избежать загрязнения ванны железом практически никогда не удастся, так как употребляемые никелевые аноды почти всегда содержат малые количества железа, анодно переходящего в раствор; с другой стороны, вследствие местной коррозии происходит растворение железного катода (основным металлом обычно является железо) и образование небольших количеств гидроокиси железа. При высоком pH (5—6,3) железо практически нерастворимо и его удаление из ванны представляет чисто механическую проблему. При низком pH (2—4) оно растворяется, давая ионы, и, если не предотвратить этого, попадает в катодный осадок (см. ниже).

Загрязнение ванны медью, если концентрация ее превышает 5 мг/л, очень вредно. Соответственно этому употребляемый серноокислый никель не должен содержать больше 0,02% Cu (или 0,08% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Если работают с анодами, не содержащими меди, то ее вредное действие может сказаться только в первых стадиях электролиза; как более благородный металл медь выделяется, включаясь в катодный осадок даже при очень высоких

¹ Thompson, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIV, 359, 1923.

разбавлениях. Ванна скоро очищается от меди, поскольку при прохождении тока раствор не пополняется ею из анодов. Так как никель из содержащей медь ванны осаждается темным, то тщательная очистка раствора от меди необходима.

Цинк в сульфате никеля и в анодах встречается реже. Он менее вреден, чем медь, но его вредное действие продолжается дольше, так как он как неблагородный металл медленнее удаляется из ванны. Пределом допустимого загрязнения ванны цинком должно считаться 10 мг/л; употребляемый никелевый купорос может содержать не больше 0,05% Zn (или соответственно 0,22% $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). В противном случае никель осаждается полосатым и темным, выделение водорода становится более энергичным, усиливается пористость и pitting.

Если загрязнения сульфата никеля превышают указанные границы, то медь и цинк можно удалить обработкой раствора углекислым кальцием, известковым молоком или аммиаком. Последние реагенты действуют быстрее, но первый имеет то преимущество, что никель при нем выпадает труднее. Раствор обрабатывают при $pH = 6,2-6,5$, затем нейтрализованному таким образом и помутневшему раствору дают отстояться, фильтруют или декантируют его и, наконец, добавлением требуемого количества кислоты доводят до нужного pH .

Заметные количества свинца могут находиться в серноокислом растворе только в присутствии Cl^- , NO_3^- и т. п. О действии этой примеси мнения расходятся; одни считают ее вредной, другие полезной. Автором часто без заметного вреда применялись ванны, выложенные свинцом, для предохранения их от износа¹.

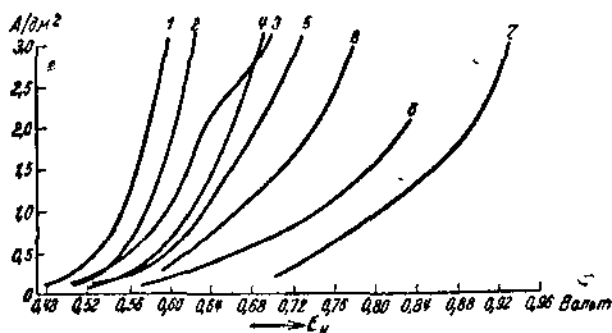
Состав ванн

Серноокислый никель, являющийся в настоящее время исходным веществом для составления ванн, всегда применяется в них совместно со многими другими веществами. Доказано, что катодное покрытие лишь тогда получается тонкозернистым и гладким из электролита с высокой электропроводностью, когда активность разряжающихся ионов в катодной пленке мала, а концентрация соли высока. Если электролит содержит лишь соль осаждаемого металла (например раствор серноокислого никеля), то он не может одновременно удовлетворять двум требованиям, — хорошо проводить ток и иметь низкую активность ионов металла.

¹ Для более полной очистки сульфата никеля Макнотен и Хозерсол (Trans. Faraday Soc. XXIV, 387, 1929) рекомендуют сначала обрабатывать раствор достаточным количеством перекиси водорода и затем, нагревая с углекислым никелем до осаждения железа. После фильтрования фильтрат, подкисленный до $pH = 2,5$ и содержащий только медь, цинк и другие примеси, пропусканием сероводорода и последующим фильтрованием освобождается от них. Раствор упаривается, и серноокислый никель выкристаллизовывается. Очищенный таким образом сульфат никеля содержит: 0,005% Fe; 0,001% Cu; следы цинка; 0,001% Mn; 0,005% Pb и 0,005% Co.

Практично поэтому в электролит вводят сульфат неблагородного металла, так как он, увеличивая электропроводность, одновременно уменьшает активность иона никеля вследствие повышения общей концентрации ионов в растворе. Это понижает активность Ni^{++} в катодной пленке еще и потому, что на положительной стороне ее будут преобладать неблагородные катионы добавленной соли (см. стр. 67).

В качестве таких проводящих солей применяют обычно сульфаты натрия, магния или аммония, в исключительных случаях — сульфат калия. Различные катионы стабилизируют коллоидальный $Ni(OH)_2$ в различной степени.



Фиг. 71. Кривые $I-E$ при осаждении никеля. $pH = 5,7-5,9$ и $t = 35^\circ$ по Макиотену и Хозерсолу:

1—240 г $NiSO_4$, 30 г H_2BO_3 , 19 г KCl в 1 л; 2—120 г $NiSO_4$, 30 г H_2BO_3 , 19 г KCl в 1 л; 3—70 г $NiSO_4$, 30 г H_2BO_3 , 19 г KCl в 1 л; 4—120 г $NiSO_4$, 21 г $(NH_4)_2SO_4$, 8 г KCl в 1 л; 5—70 г $NiSO_4$, 21 г $(NH_4)_2SO_4$, 8 г KCl в 1 л; 6—70 г $NiSO_4$, 30 г H_2BO_3 , 19 г KCl , 213 г Na_2SO_4 в 1 л; 7—120 г $NiSO_4$, 21 г $(NH_4)_2SO_4$, 10,7 г NaF в 1 л.

Понижение активности Ni^{++} особенно велико в присутствии сульфата аммония, способного давать комплексные ионы и комплексные основания с $Ni(OH)_2$. Другие сульфаты также повышают катодную поляризацию (фиг. 71), что указывает на понижение активности Ni^{++} при введении их в раствор. Это совершенно понятно с точки зрения закона действия масс, но активность ионов никеля, к сожалению, не поддается прямому измерению из-за пассивирования никелевых электродов¹.

На повышение проводимости оказывает благоприятное влияние добавка сернокислого натрия, который хорошо проводит и обладает хорошей растворимостью. Но влияние, оказываемое проводящей солью, участвующей в процессе, не поддается контролю. Поэтому почти всякая индифферентная добавка оказывает ярко выраженное специфическое действие, сказывающееся, например, в отмеченном выше влиянии на стабильность коллоидов, появле-

¹ Несмотря на то, что поляризация согласно кривой 6 значительно сильнее, чем для кривой 4 (фиг. 71), наиболее тонкозернистые и твердые покрытия получаются из ванны, содержащих аммонийные соли.

нии внутренних напряжений в металле и т. д. На рассеивающую способность каждая соль также влияет различно. Аммонийная соль повышает твердость осажденного никеля и затрудняет загорание осадка при высоких плотностях тока. Некоторые же добавляемые соли не так индифферентны, как можно было бы предположить. Таков, например, серноокислый магний, который по Коэну¹, присутствуя в растворе, обуславливает осаждение на катоде никеля, содержащего до 2% Mg (вследствие катафореза и включения в осадок в виде коллоида).

Ванны, содержащие лишь серноокислый никель и указанные выше сульфаты, работают не совсем удовлетворительно: аноды в них растворяются медленно и неравномерно и pH раствора, оказывающее столь сильное влияние на стабильность коллоидального $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и на форму осаждающегося металла, обнаруживает заметное колебание, если работать в области значений $\text{pH} = 5-6,5$. Для устранения этих недостатков вводят еще, как правило, хлорид, чтобы противодействовать пассивированию анодов, и вещества с буферными свойствами, чтобы обусловить постоянную величину pH.

Пассивирование никелевых анодов представляет одно из многих явлений, еще ожидающих подробного исследования. Оно наблюдается на чистых никелевых анодах (содержащих больше 97% Ni) и выражается в том, что только часть тока на аноде используется для перевода никеля в раствор. Это ведет к частичному разряду аниона OH^- и последующему выделению кислорода, тем временем ванна обогащается кислотой (падает pH) и обедняется никелем. Предполагают, что пассивирование вызывается образованием на аноде тонкой окисной или кислородной пленки. Простейшим средством борьбы с этим является добавление к раствору хлоридов. Применение никелевых анодов, содержащих окислы, также может быть использовано для этой цели.

Добавка хлоридов в должных количествах облегчает растворение анодов, но она должна быть согласована с концентрацией сульфата. Опыт доказывает, что для понижения пассивирования анодов выгодна добавка хлорида в количестве 8—10% от веса сульфатов. Наряду с хлористым натрием и калием применяют хлористый аммоний и никель. Но катион хлорида безразличен для свойств осадка. Присутствие иона аммония ведет к осаждению твердого металла; ионы калия, повидимому, наиболее затрудняют образование пятен, вероятно вследствие стабилизации коллоидальной гидроксиды никеля².

Фториды также иногда добавляются в ванну, но не столько для уменьшения пассивирования анодов, сколько потому, что они

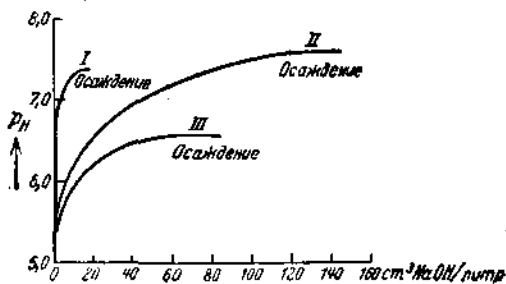
¹ Z. Elektrochem., VIII, 593, 1902. Но большинство авторов придерживается того мнения, что здесь магний выделяется совместно с никелем, образуя сплав (см. стр. 283, примечание 3).

² Tower, J. Physic. Chem. XXVIII, 176, 1924.

делают осадок более тонкокристаллическим и твердым. Однако в этом отношении они действуют не сильнее аммонийных солей. По Макнотену ионы фтора в присутствии ионов аммония не вызывают заметного повышения твердости осадков.

В качестве вещества с буферными свойствами служит обычно борная кислота в количестве 15—30 г/л; до известной степени буфером являются аммонийные соли, а также соли органических кислот¹, например тартраты, цитраты и ацетаты (как соли слабых кислот), и, наконец, фторобораты, образующиеся при введении в электролит фторидов и борной кислоты.

Буферное действие таких добавок устанавливается экспериментально, путем изучения изменения рН раствора при прибавле-



Фиг. 72

I — 120 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 л;
 II — 70 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8 г KCl на 1 л;
 III — 240 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 г H_3BO_3 , 19 г KCl на 1 л

нии кислоты или щелочи. На фиг. 72 показано поведение типичных по составу никелевых электролитов при введении в них едкого натрия (измерения Макнотена)².

Если кривая I рН раствора чистого сернокислого никеля (120 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) почти скачкообразно падает даже при прибавлении нескольких капель кислоты, то при тех же условиях после введения в раствор 21 г сернокислого аммония (кривая II) или 30 г борной кислоты (кривая III) рН понижается много медленнее. Повышение рН раствора при приливании NaOH замедляется после добавления к нему борной кислоты или, лучше, смеси ее с фтористым натрием. Буферное действие здесь менее заметно и это объясняется тем, что уже при $\text{pH} = 6,3$ осаждается гидроокись никеля, а при ее образовании связываются OH^- . Следовательно,

¹ Введение в раствор органических веществ может принести и вред — анодно окисляясь с образованием коллоидальных продуктов разложения, они могут способствовать развитию плесени. Осадки при этом получаются хотя светлые и блестящие, но хрупкие.

² Macnaughtan, J. Iron a. Steel Inst. CIX, 409, 1924; Macnaughtan a. Hotherhall, Trans. Faraday Soc. XXIV, 387, 1928, см. также Blum, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXXIX, 472, 1921; Thomas a. Blum, ibid. XLVIII, 84, 1925.

по достижении $pH = 6,3$, при котором начинает выпадать гидроксид никеля, нужна очень большая добавка щелочи, чтобы заставить его далее повышаться. Но так как особенно важно поддерживать возможно более низкое pH , при котором не происходит осаждения гидроксид никеля, то для успеха электролиза особое значение имеет то обстоятельство, что буферные добавки замедляют повышение pH в пределах между 5,5 и 6,5 (что видно из фиг. 72). Сказанное относится к борной кислоте или смеси борной кислоты с хлористой щелочью, которые почти не замедляют понижения pH при прибавлении кислоты¹.

В области значений $pH = 5,5-6,5$ и $pH = 2,0-3,5$ буферность растворов, содержащих фториды, лишь незначительно выше буферности растворов, содержащих только одну борную кислоту. Но так как это именно обычные рабочие области, то добавки фторидов только в качестве буфера не имеют большого смысла.

Буферное действие борной кислоты в пределах 5—6,5 становится неоспоримым, лишь если раствор содержит не менее 15 г/л (0,25-моль)². Поэтому при работе в указанной области значений pH добавляют не менее 20, а лучше 30 г (что отвечает 0,5-моль) борной кислоты. При низких pH , если действие борной кислоты ограничивается только регулированием pH , такая добавка излишня. Несмотря на это, и в сильно кислых растворах борную кислоту применяют, так как благоприятное действие ее на характер осадка, вероятно, не ограничивается только этим³.

Конечно, решающее значение имеет величина pH не в массе раствора, а в катодной пленке. Определить последнюю до сих пор не удалось.

Хотя pH катодной пленки всегда больше, чем pH раствора, однако разница между ними приблизительно постоянна при данной плотности тока. При увеличении плотности тока разница возрастает до тех пор, пока усилившееся выделение H_2 и связанное

¹ Блум и Беккедель (Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LVI, 261, 1929) установили, что корометрическое определение pH в никелевых электролитах дает результаты, отклоняющиеся от результатов, полученных с хингидронным электродом, которые, со своей стороны, несколько отличаются от полученных с водородным электродом. Последние наиболее надежны, однако этот метод измерения pH , к сожалению, самый неудобный.

Известно, что в концентрированных растворах (ванны же представляют 1—2 *N* растворы солей) измерения с хингидронным электродом дают не совсем точные результаты. Высокая концентрация солей влияет на точку перехода индикатора и создает при корометрическим измерении pH значительную солевую ошибку. Если определяются только сравнительные величины, что имеет место при контроле электролитического процесса, то подобного рода неточность в растворе относительно постоянного состава имеет второстепенное значение. Все же следует иметь в виду, что данные корометрического определения pH в никелевых электролитах дают результаты выше полученных с хингидронным электродом на 0,3—0,6, а последний дает значения, превышающие таковые, определенные с водородным электродом, на 0,05.

² B. Hammond, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XXX, 103, 1916.

³ Colin Fink, Trans. Amer. Elektrochem. Soc.

с этим улучшенное перемешивание электролита снова ее не уменьшат. Таким образом можно считать, что чем меньше pH раствора, тем большие плотности тока можно применять, не опасаясь осаждения на катоде гидроокиси никеля.

Добавки веществ, о которых здесь говорилось, употребляются с целью:

1) повысить проводимость и рассеивающую способность (сульфаты);

2) регулировать величину pH (борная, слабые органические кислоты или их соли);

3) понизить активность ионов никеля в катодной пленке (сульфаты, катионы сильно электроотрицательных металлов, аммонийные соли и т. п.);

4) облегчить растворение анодов (хлориды).

Иногда к электролитам добавляются и другие вещества с целью: 1) понизить содержание водорода в никелевом покрытии или затруднить образование прочно прилипающих газовых пузырей, 2) повысить блеск покрытия, 3) влиять на твердость осадка, 4) разрушать органические вещества в электролите, 5) влиять на цвет осадка.

Никель в состоянии поглотить большое количество водорода (около $1 \text{ см}^3/\text{г Ni}$), который при последующем нагревании может уменьшить плотность металла от 8,9 до 8,1. Количество поглощенного водорода изменяется от слоя к слою, уменьшаясь в направлении от нижних слоев к верхним. Именно этому различию в количестве поглощенного разными слоями покрытия водорода и следует приписать возникновение коробления и напряжений, имеющих место в катодном осадке¹, уменьшающих сцепление и вызывающих даже отслаивания покрытия от основного металла. Наиболее действительным средством для уменьшения количества поглощенного металлом водорода является повышение температуры и катодной плотности тока. В случае недостаточности этого для той же цели может служить введение в электролит окислителей.

Окислители до известной степени препятствуют образованию прочно прилипающих к катодной поверхности пузырьков водорода и возникновению pitting'a, ямок, неровностей, пор, обусловленных экранирующим действием этих пузырьков.

Особенно полезны такие добавки при осаждении толстых слоев металла, однако применять их следует с осторожностью, потому что каждый окислитель действует как деполяризатор, понижающий выход по току. Кроме того, слишком большие количества окислителей вредно влияют на качество осадка металла (загорание) и понижают рассеивающую способность электролита.

¹ По Bozorth (Physiologic. Rev. XXIV, 764, 1924) коробление, а следовательно и внутренние напряжения обнаруживаются в покрытиях толщиной даже менее 0,002 мм.

В качестве окислителей вводятся обычно нитраты (калия и натрия)¹ или по предложению Мадсена перекись водорода². Другие добавки (перекись натрия, перборат натрия, перманганат калия) применяются реже.

Никель и Уатт³ установили, что введение 40 г азотнокислого натрия в никелевую ванну настолько понижает выход по току (приблизительно до 0,5%), что практически вообще нельзя говорить об осаждении никеля, но добавленный в ограниченном количестве он не вызывает сильного уменьшения выхода по току. Так, при введении 0,05 г/л NaNO_3 выход по току падает приблизительно до 90% в неподвижном и до 76% в перемешиваемом электролите. Такая добавка приводит таким образом к желаемому результату. Подобное же действие оказывают следы хромовой кислоты, которая, с тех пор как никелированные изделия стали хромировать, часто неумышленно попадает в ванну. Точный текущий контроль содержания нитрата затруднителен. В этом отношении удобнее работать с перекисью водорода, так как избыток ее, несмотря на высокий окислительный потенциал, менее вреден. Хорошее действие окислителей обусловлено отчасти окислением ими железа и последующим его выпадением в виде гидрата окиси (I. с.).

Мадсен предлагает уже при составлении электролита прибавлять 8 см³ 3%-ной перекиси водорода на 1 л и покрывать расход ее добавкой 4 см³ после 24-час. электролиза.

По наблюдениям автора, это предложение заслуживает внимания, хотя не следует ожидать, что затруднения, вызываемые прилипанием газовых пузырей, будут благодаря этому полностью преодолены.

Газовые пузыри прилипают настолько сильно, что при осаждении толстых слоев никеля (0,5—6 мм) они могут быть удалены только механическим путем⁴. Без подобных мероприятий при высоких плотностях тока едва ли возможно получить совершенно гладкие и плотные осадки большой толщины.

Хотя известно, что при введении органических коллоидов могут получаться зеркальногладкие катодные осадки, однако такие добавки, как уже указывалось (см. стр. 84, 108, 187), должны применяться с большой осторожностью и только при наращивании тонких покрытий.

Некоторыми авторами рекомендуется для никелевых ванн добавки гумми или траганта в очень маленьких дозах; клей и декстрин действуют вредно. Аналогичное действие при полной или частичной замене серьнокислого никеля этилсерьнокислым никелем

¹ B. Ballay, Trans. Amer. Chem. Soc. LXIII.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 31, 1925.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 31, 1925.

⁴ Удаления газовых пузырей с поверхности катода можно, конечно, достигнуть временным извлечением его из ванны; однако тогда осадок получается слоистым, т. е. состоящим из плохо сцепленных друг с другом слоев.

или другими сульфоновокислыми солями, согласно предложению Пфангаузера и других¹, может быть объяснено отчасти содержанием в этих органических кислотах коллоидов или веществ, действующих подобно коллоидам.

Присутствие органических соединений в растворе приводит к загрязнению катодного металла углеродом, обуславливающим часто желтоватый цвет покрытия.

К коллоидам, помимо намеренно добавляемых в ванну, относятся также те, которые могут возникать в процессе электролиза, — $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и гидроокись железа. То, что никель осаждается в относительно гладкой и чрезвычайно тонкозернистой форме, приписывается именно соосаждению малых количеств гидроокиси никеля или железа, включающихся, хотя бы в виде следов, в катодный осадок (см. стр. 85); и действительно, осадки почти всегда содержат следы кислорода. Повидимому, эти же гидроокиси в силу своих капиллярных свойств являются причиной упорного прилипания пузырьков водорода к никелю.

Цитраты, тартраты, ацетаты, кроме присущего им буферного действия, переводят гидроокись железа и никеля в растворимые комплексные соединения, очищая ванны от мути, и могут благодаря такому двойному действию влиять на качество поверхности отлагающегося никеля; фторобораты также способны к образованию комплексных соединений и этим можно объяснить их действие, мало выясненное до сих пор.

Бензойная и молочная кислоты (Иордис и Шлоттер) придают равномерность и тонкозернистость осажденному металлу. При осаждении никеля, так же как и других металлов, некоторые металлические катионы действуют, повышая блеск осадка; к ним относятся прежде всего цинк и кадмий.

Проктор и Уайт рекомендуют для этого добавлять 0,07 г/л CdCl_2 ; небольшое превышение этого количества не приносит улучшения, значительное превышение вредно. По Херингу² действия Zn^{++} и Cd^{++} весьма сходны; при плотности тока 40 А/дм² первый применяется в концентрации 0,032 г/л, последний 0,056 г/л. Следовательно, действие Zn^{++} , повидимому, значительнее.

Так как цинк и кадмий менее благородны, чем никель, то при высокой плотности тока они должны осаждаться вместе с никелем в несколько большем количестве (но все же очень ограниченном), чем при низкой. Но наблюдение показывает, что не только слишком высокие концентрации цинка или кадмия в ванне, но также и слишком низкие плотности тока ведут к образованию темных осадков. Чем объясняется большая равномерность осадка в присутствии Zn^{++} и Cd^{++} , еще не выяснено; но так как при кадмии осадки чаще получаются темнее, чем при цинке, и так как

¹ Galvanotechnik 7 Aufl., S. 382, 1928.

² Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XLVI, 107, 1924.

применяемые концентрации при последнем выше, то ему должно быть отдано предпочтение. Едва ли нужно вторично отмечать, что тщательная подировка катода при нанесении тонких покрытий или механическое выравнивание катода при нанесении толстых слоев металла повышают блеск покрытия (см. стр. 87).

Твердость получаемого электролитного никеля имеет большое значение. Далее будет указано, как на нее влияет наблюдаемый при электролизе режим процесса, здесь же можно только кратко отметить, какие составные части электролита оказывают влияние на твердость покрытия. Прежде всего надо указать, что магниевые соли вызывают образование мягкого осадка. Напротив, в результате добавки сульфата натрия и при замене KCl в содержащих борную кислоту ваннах эквивалентным количеством NaF твердость осадка повышается. Но твердость покрытия никогда не бывает так велика, как в присутствии аммонийных солей. Отчасти поэтому в ваннах, содержащих сульфат аммония, замена KCl на NaF мало сказывается на увеличении твердости покрытия¹.

Механизм осаждения никеля

Для понимания взаимодействия отдельных составных частей ванны и влияния их на качество осажденного металла нужно всегда иметь в виду, что катодная пленка представляет слой электролита, в котором концентрация Ni^{2+} (особенно при высоких плотностях тока) много ниже, а величина pH (так как катодный выход по току никогда не достигает 100%) выше, чем в остальном электролите.

В положительной стороне двойного электрического слоя, непосредственно прилегающей к катоду, накапливаются неблагородные посторонние катионы; это прежде всего добавленные ионы щелочных металлов, а также те ионы, потенциал разряда которых сам по себе хотя и низок, но разряд их затруднен ионами водорода, и, наконец, накапливаются положительно заряженные коллоиды, например коллоидальный $Ni(OH)_2$.

За этим положительным слоем следует слой, в котором преобладают анионы, находящиеся в силу электростатического отталкивания на некотором расстоянии от катода. Последнее тем больше, чем больше электростатическое отталкивание. Поэтому можно предположить, что одновалентные анионы могут ближе подходить к катоду, чем анионы, имеющие два или три отрицательных заряда.

Следуя общему правилу, степень тонкозернистости осажденного металла растет с уменьшением концентрации соответствующей

¹ См. Blum, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XXXIX, 472, 1921; Thomas a. Blum, ibid., XLVIII, 84, 1925; Macnaughtan, J. Iron and Steel Inst. CIX, 409, 1924; Macnaughtan a. Hotherhall, Trans. Faraday Soc. XXIV, 397, 1928

щих металл-ионов в катодной пленке и особенно сильно в присутствии положительно заряженных коллоидов. Из коллоидной химии известно, что анионы, особенно многовалентные, осаждают положительно заряженные коллоиды, стабилизируемые катионами. Поэтому коллоидальная гидроокись никеля устойчивее в присутствии хлористых щелочей, которые обогащают катодную пленку катионами, чем в присутствии хлористого никеля, катионы которого непрерывно удаляются из катодной пленки, на что впервые указали Макнотен, Гардам и Гаммонд. Если в катодной пленке pH имеет значение, при котором эти коллоиды могут существовать (приблизительно 4—5,5), то из электролитов, содержащих щелочные хлориды, получаются более твердые осадки, чем из растворов, содержащих только хлористый никель.

Если же наступает коагуляция коллоидов, то образуется гель, который как таковой не имеет заряда. Однако гель обладает различной в отношении отдельных ионов адсорбционной способностью, благодаря чему он может приобрести небольшой положительный заряд, который или заставляет его двигаться по направлению к катоду, или по меньшей мере удерживает его вблизи от катода. У катода он отчасти восстанавливается, давая рыхлый металл, отчасти же включается в осаждающийся металл. Прежде чем произойдет последнее, гель может вызвать местную неоднородность в составе катодной пленки вследствие нарушения им равномерности движения жидкости и т. п., что поведет к образованию pitting'a.

Как уже было замечено, хлор-ионы, повидимому, находятся ближе к катоду, чем SO_4^{--} , а поэтому они могут произвести коагуляцию коллоида в непосредственной близости от катода, — как только будет превзойдена граница его стабильности. Макнотен, Гордам и Гаммонд при своих исследованиях наблюдали появление pitting'a, обусловленное хлор-ионами.

При отсутствии ионов, ведущих к образованию прочных комплексов (ионы аммония, лимонной и уксусной кислот), граница устойчивости коллоидальной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ простирается лишь до значения pH, равного 6,36; если pH в катодной пленке повысится до этой величины, то обнаруживается pitting и в осадке появляются грубые включения. Благоприятное действие буферов (борной кислоты и др.) объясняется тем, что они затрудняют повышение значения pH катодной пленки до этой предельной величины. Выше подняться pH может разве только в отдельных точках, так как в результате постепенного выпадения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ионы OH' связываются непрерывно.

Хотя pH катодной пленки не может быть определено прямыми измерениями, однако Макнотен, Гордам и Гаммонд пытались на основании тщательных измерений выходов по току приблизительно вычислить уменьшение содержания кислоты у катода (или, что то же самое, повышение щелочности) при различных значениях

pH раствора. Так можно приблизительно определить относительное изменение pH в катодной пленке.

Вычисление основывается на следующей предпосылке: удаление X -молей H^+ из катодной пленки соответствует (по его действию на величину pH) удалению из нее X -молей одноосновной сильной кислоты или, что одно и то же, прибавлению эквивалентного количества основания. Ток, расходуемый на разряд H^+ (но не Ni^{++}), вызывает повышение pH в катодной пленке (при исключении перемешивания электролита), и влияние его на величину pH аналогично влиянию эквивалентного количества щелочи. Иначе говоря, чем далее выход по току от 100%, тем больше кислоты нейтрализуется в катодной пленке.

Если в электролите с борной кислотой при различных значениях pH в катодной пленке проследить изменение той части тока, которая расходуется на выделение водорода (на нейтрализацию кислоты), и сопоставить с изменением твердости осаждаемого металла, а следовательно с его тонкозернистостью, то согласно ука-

Таблица 22

Кислотность катодной пленки	При понижении pH раствора				Твердость электролитического никеля H_B	
	свободного от Cl'		содержа- щего Cl'		в растворе	
	от pH	до pH	от pH	до pH	свободном от Cl'	содержащем Cl'
Быстро умень- шается . . .	> 6	6	> 6	6	Быстро уменьшается	
Уменьшается медленно . .	~ 6	5	~ 6	5,5	Быстро уменьшается от 230 до 180	от 230 до 130
Изменяется не- много . . .	5	~ 3,5	5,5	~ 3	Быстро растет от 180 до ~260	Изменяется мало
Быстро возра- стает	3,5	~ 2	3	~ 2	Быстро падает от 260 до ~170	Повышается от 130 до 140

заниям авторов (1. с.) (см. также фиг. 75, стр. 204) будет иметь место зависимость, приведенная в табл. 22.

Следовательно, в растворах, буферированных борной кислотой, как содержащих хлориды, так и свободных от них, твердость (в единицах Бринеля) осаждаемого металла быстро падает при понижении pH с 6 до 5, в не содержащих хлориды — с 230 до 180, в содержащих хлориды — с 230 до 130. Таким образом в этой области наблюдается параллелизм изменений кривой ней-

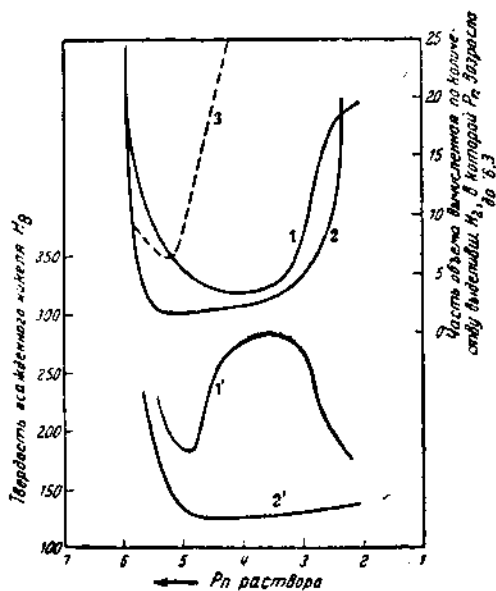
трализации кислоты и кривой повышения твердости металла (фиг. 73); последнее тем больше, чем больше нейтрализуется кислота и, следовательно, чем выше содержание коллоидального $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в катодной пленке.

Если pH раствора, содержащего хлор-ионы, упадет еще ниже (с 5 до 2), то твердость осажденного металла изменится очень немного; она весьма медленно повысится со 130 до 140 H_V , (фиг. 73). Кривая 2' в этой области также изменяется параллельно кривой 2. Иное наблюдается в растворах, не содержащих хлориды: здесь при падении pH с 5 до 4 твердость быстро возрастает со 180 до 260 H_V , достигает максимума при pH между 4 и 3 и затем спадает при уменьшении pH от 3 до 2 с 260 до 170 H_V (см. фиг. 73, кривая 1').

Трудно точно объяснить такое необычайное поведение кривых, но можно предположить, что в растворах, не содержащих хлор ионов, в катодной пленке присутствует больше коллоидального $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Авторы объясняют это тем, что pH в этой области в катодной пленке изменяется не так, как это наблюдается при добавке щелочи к тому же раствору, потому что катодная пленка состоит из более разбавленного

и хуже буферированного (вследствие электростатического отталкивания анионов борной кислоты) раствора. Исходя из вышеуказанных наблюдений, они вычислили степень нейтрализации кислоты в катодной пленке и получили кривую 3, нанесенную на фиг. 73 пунктиром, которая при уменьшении pH с 5 до 4 идет параллельно кривой увеличения твердости (см. кривую 1') и объясняет наличие максимума твердости.

Быстрое уменьшение твердости металла при падении pH раствора ниже 3 очень естественно — именно при столь низком pH происходит очень быстрое уменьшение катодного выхода по току, благодаря чему выделение водорода становится настолько энергичным, что перемешиванием охватывается почти весь электролит. И хотя при низком выходе металла по току в катодной пленке нейтрализуется кислоты больше, pH в ней не должен обязательно расти; этому может препятствовать перемешивание, производимое

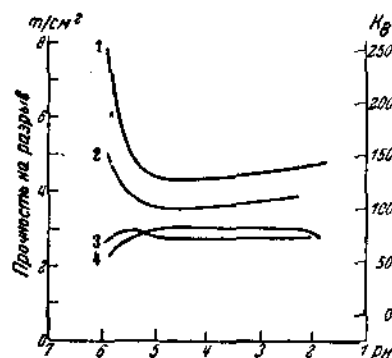


Фиг. 73

энергично выделяющимся водородом, постоянно подводящим свежие порции кислого электролита.

Медленное возрастание твердости в растворе, содержащем хлориды, вполне соответствует ожидаемому ходу кривой (фиг. 74).

Если повышение pH или другие воздействия (например Cl^-) приводят к коагуляции коллоидов, то образующиеся хлопья, как и всякие плотные инородные тела, нарушают равномерность движения жидкости. Повышения тонкозернистости коагулированные коллоиды не вызывают. У вертикального катода как обеднение электролита, так и выделение водорода вызывает движение соседних с катодом слоев раствора, направленный вверх. Это явление имеет общий характер. Пузырьки водорода, выделенные током и прилипающие к катоду, или твердые вещества (муть, суспендированная в электролите, хлопья, возникающие при коагуляции коллоидов, находящиеся вблизи катода и попадающие на него в результате катафореза), препятствуют на отдельных участках катода перемешиванию электролита, вызывающему подведение свежих слоев его изнутри раствора. Благодаря этому местами происходит дальнейшая нейтрализация кислоты, а следовательно и дальнейшее осаждение гидроокисей, ведущее к усилению расстройству работы ванны.



Фиг. 74. Твердость и прочность на разрыв осадка электролитного никеля, полученного при различных значениях pH раствора (измеренного с хингидронным электродом):

1 — твердость до нагрева; 2 — твердость после нагрева; 3 — прочность на разрыв до нагрева; 4 — прочность на разрыв после нагрева

Коагулированные гидроокиси вызывают более прочное прилипание пузырьков водорода к катоду. Газовые пузырьки и твердые частички, прилипающие к вертикальному катоду, мешают движению жидкости, направленному вверх, особенно с нижнего и верхнего краев его. Действительно, после электролиза именно на этих местах особенно часто обнаруживаются посторонние включения и заметные изменения металлического осадка. Обыкновенно последний состоит из слоев черного рыхлого металла, возникшего, по видимому, вследствие катодного восстановления прилипшей гидроокиси.

Итак, коагулированные гидроокиси металла ведут к образованию шишек (pits) или слоев хрупкого металла, так же как и суспендированные частицы металла (анодный шлам). Как здесь, так и там причину возникновения шишек можно открыть микроскопическим исследованием.

С этим связано по Макнотену, Гардаму и Гаммонду также и то, что осадки из раствора сернистого никеля, содержащего борную кислоту при $pH = 4,2 - 3,4$, обнаруживают максимум твердости.

В то же время при наличии в растворе Cl^- в этой области значений pH твердость сколько-нибудь заметно не повышается, но зато может наблюдаться развитие особенно сильного pitting'a. В обоих случаях около катода возникает большое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — в первом случае — в коллоидально-растворенной, во втором — в коагулированной форме, но не оказывающей никакого влияния на твердость. В небуферированных растворах сернокислого никеля максимум твердости достигается при значениях pH, лежащих между 3,3 и 2,6 (в этой же области в присутствии хлора наблюдается и максимум pitting'a).

Еще Ферстер и Крейгер¹ наблюдали, что при высоком pH появляются пленки, обволакивающие пузырьки газа, и указали на связь между pitting'ом и значением pH. Макнотен, Гардам и Гаммонд также наблюдали появление мембран в растворе, не содержащем борной кислоты, отделявшихся от катода в виде листиков; они полагали, что причиной упорного прилипания пузырьков газа является коагулированное вещество, которое не всегда видно.

Вблизи больших количеств коагулянта, действующего как задерживающая диафрагма и вызывающего уменьшение выхода по току, сохраняется высокое pH. Действительно, выходы по току в чистых сернокислых растворах выше, чем в растворах, содержащих хлориды. Чем толще катодная пленка, тем больше образуется веществ основного характера.

Эти наблюдения ведут между прочим к неожиданному выводу, что при известных обстоятельствах величина pH в катодной пленке при электролизе сильнокислых растворов (низкое pH) может быть выше, чем при электролизе слабокислых растворов. Изменение pH раствора, следовательно, не всегда дает представление о величине pH в катодной пленке. С другой стороны, согласно их исследованию при работе с относительно низкими pH (ниже 3) введение в раствор буферирующей борной кислоты件 полезно.

Следует заметить, что pH Макнотеном измерялось исключительно с хингидронным электродом, который дает (см. выше) значения, меньшие, чем получаемые колориметрическим методом, приблизительно на 0,5.

При оценке результатов его работы нельзя упускать из виду, что явления, происходящие внутри электролита, могут до известной степени зависеть от условий опыта, например от того, насколько энергично раствор перемешивается во время электролиза, от плоской или профилированной формы катодов и т. п., и что эти исследования проводились при 35° и только при одной плотности тока, так что результаты эти (что особенно касается твердости) не могут быть непосредственно перенесены на высокие температуры и плотности тока².

¹ Z. Electrochem. XXXIII, 406, 1927.

² Кроме того, Макнотен и его сотрудники применяли сосуды, в которых распределение тока могло быть неравномерным.

При никеле влияние высокой температуры особенно сильно. Сопротивления, возникающие при осаждении никеля, природа которых пока недостаточно выяснена, но которые связаны с действием коллоидальной гидроокиси, особенно сильно убывают с возрастанием температуры. Это следует уже из значительного увеличения выхода по току при повышении температуры (см. стр. 178), а также из того, что при высоких температурах устойчивость коллоидов также должна быть иной.

Если работы Макнотена и его сотрудников и нуждаются еще в дополнении, чтобы можно было считать исследованной всю область электролитического никелирования, то все же они больше, чем чьи-либо другие исследования, способствовали пониманию механизма образования осадка, осуществлению контроля его и выработке целесообразных приемов изменения качества осаждающегося металла варьированием режима осаждения. Предположение, что коллоидальная гидроокись металла, содержащаяся в катодной пленке, играет решающую роль в образовании особых форм осадков никеля (как и других металлов группы железа), до сих пор являлось лишь более или менее вероятным. Благодаря этим исследованиям правильность такого предположения может считаться доказанной. Измерения твердости оказались очень плодотворными для изучения изменений тонкозернистости осажденного металла. Тщательность и точность, с которыми измерялись и учитывались в каждом отдельном случае изменения отдельных величин и свойств, позволили сделать обобщение и определить роль отдельных факторов, влияющих положительно или отрицательно на ход процесса. Методика их исследований является образцовой, и следует надеяться, что в аналогичных случаях она найдет применение и в будущем.

Не всегда легко объяснить причину возникновения внутренних напряжений, иногда настолько значительных, что они вызывают отслаивание металла. Правда, прекрасными исследованиями Ферстера¹, продолженными Кольшюттером² и другими, доказано, что главную роль при этом играет поглощение водорода осадком. Водород вызывает сжатие, растущее с уменьшением концентрации никеля в растворе и увеличением плотности тока и уменьшающееся с повышением температуры. Содержание водорода в следующих друг за другом слоях никеля неодинаково; поглощение сильнее всего происходит в начале электролиза, затем оно падает сначала быстро, потом медленно и, наконец, становится довольно постоянным. С падением поглощения водорода наблюдается также понижение поляризации. Обычно считается, что разница напряжений (которые могут иногда повлечь за собой отслаивание покрытия) в различных слоях никеля вызывается изменением содержания водорода (см. стр. 181). Влияние совместного осаждения основных

¹ Z. Elektrochem. IV, 160, 1897; Elektrochem. 4 Aufl., 377 и сл.

² Kohnschütter u. Vuilleumier, ibid. XXIV, 300, 1918.

соединений никеля изучено еще недостаточно. Наличие этого влияния, вероятно, имеет место потому, что отслаивание металла редко наблюдается при значении pH ниже 2—3.

Величина сжатия не всегда изменяется параллельно тенденции к отслаиванию. Так, Макнотен установил, что сжатие увеличивается в растворе сернокислого никеля, содержащем борную кислоту при добавлении сернокислого натрия или замене KCl эквивалентным количеством NaF. Но, с другой стороны, известно, что добавка сернокислого натрия затрудняет отслаивание покрытия.

Кольшоттер и Вьюллемир наблюдали, что сжатие увеличивается с возрастанием плотности тока и уменьшением концентрации никеля в растворе; оно мало в нейтральном (больше всего в слабокислом) и уменьшается при падении pH одновременно с падением выхода по току. Повышение температуры и наложение переменного тока уменьшают сжатие; при одновременном выделении водорода оно меньше, чем в его отсутствии, и, наконец, по данным указанных авторов оно меньше при более тонкой структуре осаждающегося никеля¹.

Особенно способствует отслаиванию никелевого покрытия железо, присутствующее в электролите (см. стр. 183). Это загрязнение тем более неприятно, что оно почти всегда попадает в ванну из анодов. Такое действие железа может быть объяснено отчасти образованием железных сплавов непостоянного состава, отчасти осаждением основных соединений железа. При продолжительном электролизе железосодержащего раствора постоянного состава содержание железа в образующихся сплавах никель-железо падает сначала быстро, затем медленно и, наконец, становится постоянным². Разница в составе последовательно отлагающихся слоев при низких температурах больше, чем при высоких. Присутствие железа ухудшает механические свойства осаждающегося металла и ведет к значительным внутренним напряжениям. В этом отношении может принести пользу добавка окислителей (например перекиси водорода), которые при $\text{pH} = 6\text{--}6,5$ переводят вредные соединения железа в трудно растворимую окисную форму, в виде которой оно осаждается из раствора и может быть удалено.

Если в ванне обнаружено слишком много железа, то лучше всего его осадить из нейтрализованного раствора кипячением с окислителями (например с перхлоратом аммония) и, дав раствору отстояться, отфильтровать.

В отсутствии железа отслаивание наступает в горячих растворах, при средних или высоких плотностях тока и при pH ниже 3. Наибольшим в таких растворах оно становится, если условия осаждения были непостоянными, например если резко колебалась

¹ Автор этого последнего указания не подтверждает.

² Förster, I. c., Engemann, Z. Elektrochem. XVII, 910, 1911, u. Diss., Dresden; Kreman, Suchy u. Maas, Wien. Akad. CXXII, 999, 1913.

плотность тока (во времени или на различных участках катода), нарушалась циркуляция, была загрязнена катодная поверхность и т. д. Оно не всегда наступает в процессе электролиза, но иногда по прошествии некоторого времени. В последнем случае оно, как правило, может быть приписано неправильной подготовке или недостаточной очистке катода.

Отслаивание является признаком непригодности покрытия, однако и хорошо приставшие гладкие покрытия тоже должны считаться неполноценными, если они содержат большое количество маленьких отверстий и пор и, следовательно, несовершенно покрывают основной металл. Причиной возникновения этих пор являются пузырьки газа, прилипающие к катоду во время электролиза и некоторое время препятствующие осаждению металла на нижележащих местах. Почти всегда это пузырьки водорода, и только в исключительных случаях воздуха, выделяющегося из электролита, где он содержится в растворенном состоянии, или кислорода, попадающего сюда с анодов.

Качество катода тоже оказывает влияние на пористость; так, на местах включений окислов и на загрязненных местах пузырьки прилипают легче и имеют большую величину.

Никель, осажденный на меди, обладает меньшей пористостью; это обыкновенно и, быть может, правильно приписывается большому перенапряжению водорода на этом металле. Однако, по нашему мнению, большее значение может иметь то обстоятельство, что на медной поверхности не так легко осаждаются вещества основного характера, как это имеет место на более неблагородном железе или стали, на которых наблюдается особенно упорное прилипание пузырьков. Слой меди в 0,006—0,008 мм для этой цели вполне пригоден, меньшая его толщина недостаточна.

Каждому практику хорошо известно, что покрытие, образованное поочередно осажденными слоями меди и никеля, является лучшей защитой, чем покрытие, одинаковое по толщине, но одним из этих металлов. С одной стороны, это объясняется тем, что медь легче покрывает мелкие поры (см. фиг. 53 и 54), с другой — тем, что первый осажденный на меди слой никеля обладает меньшим числом мелких пор, чем слой этого металла, следующий за первым и отложенный уже на никеле (так как на никеле опять образуются основные соединения). Тонкие, осажденные на меди слои никеля, таким образом, получаются более плотными, чем осажденные на никеле.

Абсолютно беспористых никелевых покрытий получить электролитическим путем пока не удавалось, поэтому для достаточной защиты основного металла осажденный слой никеля должен быть относительно толстым. Покрытие считается хорошим, если на 1 см² его поверхности при ферроксидовой пробе (см. гл. Испытания покрытий) невооруженным глазом можно обнаружить не больше одного посинения. Обыкновенно это бывает при толщине покрытия около 0,025 мм.

Практика электролитического никелирования

Применяемые в настоящее время методы работы можно разделить на три главные группы: 1) ванна работает при высоком рН и комнатной температуре, 2) работа ведется при высоком рН и повышенной температуре, 3) электролиз проводится при низком рН и преимущественно при высокой температуре.

Первый из этих методов наиболее старый, два других в настоящее время получают все большее распространение.

1. Работа при комнатной или умеренно повышенной температуре (около 35°) рекомендуется преимущественно при электролитах, содержащих двойную никельаммонийную соль. Соответствующие типы ванн просты в обращении, их рН сравнительно постоянно и не требует частого корректирования. Осажденный металл плотен и обнаруживает особенно большую твердость. Электролиз легко выполняем, если довольствоваться работой с током относительно низкой плотности.

Для составления электролита первоначально применялся двойной сульфат никеля и аммония, однако его растворимость незначительна (от 60 до 75 г/л в зависимости от температуры), соль в холодное время года склонна к осаждению в виде кристаллов и опять переходит в раствор только с большим трудом. Раствор двойного сульфата никеля и аммония содержит около 10 г/л Ni и позволяет применять плотность тока в пределах 0,2—0,3 А/дм². Стремление работать с более высокими плотностями тока, повело к употреблению ванн с повышенным содержанием сульфата никеля и, наконец, к применению ванн из сернокислого никеля с добавкой соли аммония. Увеличение содержания соли никеля до 250 г/л дает возможность повысить плотности тока до 0,5—0,8 А/дм².

Ион аммония почти не повышает стабильности коллоидального гидрата окиси никеля. Во всяком случае его действие слабее, чем действие иона калия и сравнительно более слабого иона натрия. Однако ион аммония способен образовывать комплексные ионы никельаммония и благодаря этому предотвращать коагуляцию гидрата окиси никеля даже при относительно высоком рН. В то время как в свободном от аммония, буферированном борной кислотой растворе помутнение наступает уже при рН = 6,6, из раствора, содержащего аммоний, основная соль выпадает только при рН = 7,6¹.

На этом основывается способность иона аммония в высокой степени (до 350 Нн) повышать твердость осадка и облегчать осаждение чистого и плотного металла при рН не выше 6.

При слишком низких температурах (ниже 20°) в осадках появляются большие внутренние напряжения, часто ведущие к отслаиванию или короблению их, особенно если катодный металл,

¹ Макнотен (1. с.) полагает, что NH_4^+ уменьшает концентрацию OH^- вследствие понижения степени диссоциации.

который в этом случае должен иметь большую сцепляемость с покрытием, не был подвергнут соответствующей тщательной предварительной обработке. Но даже и при выполнении последнего условия покрытие все же обнаруживает волосные и более крупные трещины. При повышении температуры до 35° осадки становятся несколько менее твердыми (около 300 Н), но в то же время значительно понижается внутреннее напряжение и вместе с ним и тенденция к короблению. Последнюю понижают также добавки сернокислого натрия и особенно калия; соль калия может быть введена только в умеренных количествах вследствие ограниченной растворимости двойной соли, которую она образует с никелем.

Добавка хлоридов необходима, так как иначе аноды будут растворяться слишком медленно. В этих ваннах обычно предпочитают хлористый аммоний, но могут применяться также хлористые натрий, калий или никель. Хотя соль аммония и обладает буферными свойствами, однако рекомендуется добавлять в электролит и борную кислоту.

Следующий состав ванн является типичным (в г/л):

	I	II
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \sim 75 (\sim 0,4 \text{ N})$	75	50
NiSO_4	—	100
NH_4Cl	15 ($\sim 0,25 \text{ N}$)	15
H_3BO_3	15 ($\sim 0,25 \text{ N}$)	15

В настоящее время обычно предпочитают ванну II и применяют ванну I только в исключительных случаях (например в холодной гальванопластике по восковым формам), так как при $20\text{--}30^\circ$ эти ванны работают с плотностью тока в пределах $0,3\text{--}0,6 \text{ А/дм}^2$. В то же время в более богатых солями никеля ваннах плотность тока может быть повышена до $1\text{--}1,2 \text{ А/дм}^2$. pH (измеренное колориметрически) поддерживается приблизительно на уровне 5,5.

Металл, осажденный из этих ванн, обнаруживает особенно тонкую, почти неразличимую в микроскоп кристаллическую структуру. Осадок содержит неравномерно распределенные включения, имеющие под микроскопом вид маленьких темных пятнышек, которые при рекристаллизации металла при температуре 800° и выше отселяются к границам зерен, где они скапливаются в виде относительно крупных частиц неправильной формы. Эти пятнышки представляют включения веществ основного характера, отчасти восстановленных до металла.

2. Несколько лет назад предпочтением пользовался электролиз при высоком pH (около 5,5 при колориметрическом определении) и температурах $50\text{--}75^\circ$. Употребление концентрированных растворов допускает (в зависимости от температуры) применение катодных плотностей тока $5\text{--}8 \text{ А/дм}^2$ при достаточной циркуляции и $3\text{--}4 \text{ А/дм}^2$ в неподвижном электролите.

Внутренние напряжения в осадке, очень значительные в холодной ванне, с повышением температуры с 10 до 35° сначала быстро,

а затем (с 35 до 60°) медленно убывают, оставаясь при дальнейшем повышении температуры почти неизменными.

Напротив, проводимость растворов с повышением температуры с 25 до 75° растет почти линейно, что дает возможность применять высокие плотности тока. Однако температурой выше 70° пользуются редко из-за быстрого испарения раствора и большого расхода тепла на его подогрев.

Аноды в этих ваннах легко пассивируются, и тем легче, чем они чище; небольшая добавка хлорида является поэтому необходимой; большой избыток хлорида усиливает pitting. Для поддержания постоянства pH следует добавлять буферные вещества, в качестве которых обыкновенно, особенно в ваннах, не содержащих солей аммония, применяют борную кислоту.

Концентрацию сульфата никеля можно изменять в широких границах — 180—400 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (т. е. 100—240 г/л NiSO_4 или 38—80 г/л Ni), причем проводимость электролита изменяется в очень незначительной степени, так как в концентрированных растворах сульфат никеля имеет сравнительно слабую диссоциацию. Высокое содержание никеля в растворе служит, таким образом, как резерв против обеднения ванны. Если желательно повысить электропроводность раствора, то следует добавлять проводящие соли, например сульфаты натрия, магния и т. п. (см. выше).

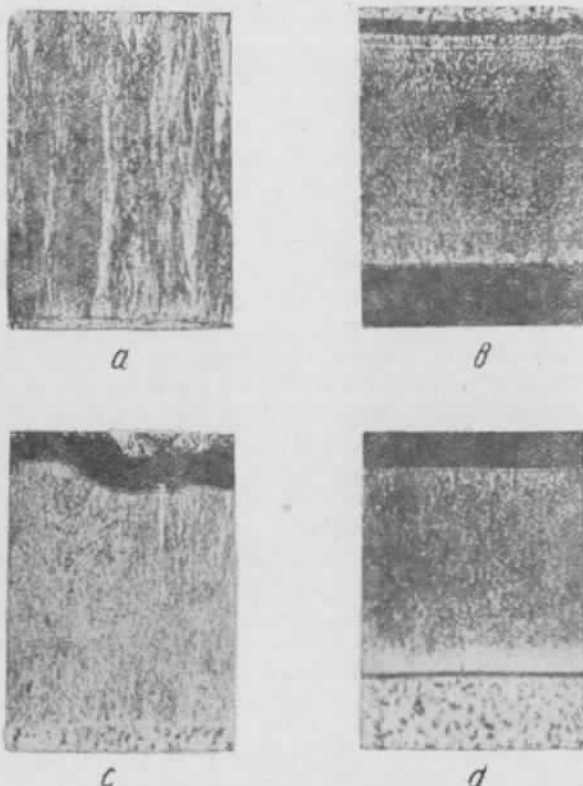
Добавка нейтральных солей особенно необходима при применении наиболее высоких плотностей тока. Сульфат натрия повышает катодную поляризацию, что объясняется главным образом преобладанием в катодной пленке ионов натрия и понижением в ней концентрации ионов никеля (см. стр. 56). Соответственно этому добавка сульфата натрия повышает тонкозернистость структуры и твердость, а также (в соответствии с большой поляризацией и более медленным подъемом поляризационных кривых, см. фиг. 71) рассеивающую способность ванн. Повышение внутренних напряжений при введении Na_2SO_4 и высоких температурах незначительно.

Сходное действие производит также добавка фторида, особенно рекомендуемого Блюмом¹ для получения твердых никелевых осадков, или замена обыкновенно добавляемого хлорида эквивалентным количеством щелочного фторида. Однако в ваннах, содержащих фторид, аноды растворяются хуже, вследствие чего фториды применяются только в виде исключения. Если необходимо получать особенно твердые покрытия, то предпочитают пользоваться описанными в предыдущем разделе ваннами, содержащими аммоний.

Введение цитратов, тартратов, ацетатов и фосфатов повышает катодную поляризацию, вызывая более медленный рост поляризационных кривых. Причину этого следует искать в понижении концентрации ионов никеля вследствие образования комплексов. Перечисленные выше органические соли поэтому часто добавляются

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXXIX, 472.

при никелировании неблагородных металлов вроде цинка. При электролизе они отчасти разрушаются вследствие анодного окисления; продукты разложения, образующиеся из них под действием плесневого грибка, способствуют отслаиванию и отставанию металла.



Фиг. 75. Шлифы (Макнотен и Хозерсол¹) никелевых осадков толщиной в 0,27 мм, полученных на стальном катоде при 25° и катодной плотности тока 0,12 А/дм²; $\times 100$:

a—из раствора, содержащего 70 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 19 г KCl , 30 г H_3BO_3 на 1 л, pH=5,75–6,02; *b*—из раствора, содержащего 70 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8 г KCl , 21 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1 л, pH=5,5–6,2; *c*—из раствора, содержащего 120 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 19 г KCl , 30 г H_3BO_3 , 213 г Na_2SO_4 на 1 л, pH=5,7–6,0; *d*—из раствора, содержащего 240 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10,7 г NaF , 30 г H_3BO_3 на 1 л, pH=6,0–4,9

Твердость осадка никеля по Бринеллю:

a—171, *b*—293, *c*—222, *d*—250

Наиболее светлые никелевые покрытия получаются при добавке солей магния, вероятно вследствие включения незначительных ко-

¹ Trans. Faraday Soc. XXIV, 387, 1928.

личеств основных соединений магния (см. стр. 186). Из электролитов, содержащих органические соли, особенно из цитратных ванн, осаждается металл, имеющий несколько желтоватый цвет, вызываемый, повидимому, соосажденными следами углерода.

При прочих постоянных условиях твердость осажденного металла падает, а пластичность растет с возрастанием температуры ванны. Типичные составы ванны следующие (в г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240	240	400
NiCl_2	—	20	—
KCl или NH_4Cl	24	—	30
H_2BO_3	20	30	30
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	240	240
Цитрат натрия (смотря по обстоятельствам)			10 до 40
CdCl_2 (для блеска)			0,07
$\text{pH} = 5,5$ (колориметрически)			

Металл, полученный при таких условиях, обнаруживает тонкую волокнистую структуру. Микроскопическое исследование позволяет различать включения, которые не пронизывают весь металл, как в условиях, описанных в предыдущем разделе, но залегают между волокнами, ограничивая их и, следовательно, располагаясь перпендикулярно к катодной поверхности. При рекристаллизации металла включения оттесняются к границам зерен и окружают кристаллические зерна равномернее, чем это происходит при рекристаллизации, описанной в начале этой главы (фиг. 76, 77 и 78).

3. Только несколько лет тому назад были введены сильно-кислые ванны со значением $\text{pH} = 2$ и даже 1, которые в настоящее время становятся наиболее распространенными. По Филлипсу¹ такие ванны дают никелевые осадки большой кроющей способности, позволяют применять очень высокие плотности тока, не вызывая отслаивания покрытий и растрескивания и загорания углов и краев. Аноды легко растворяются, и поэтому постоянная концентрация никеля в электролите поддерживается легче.

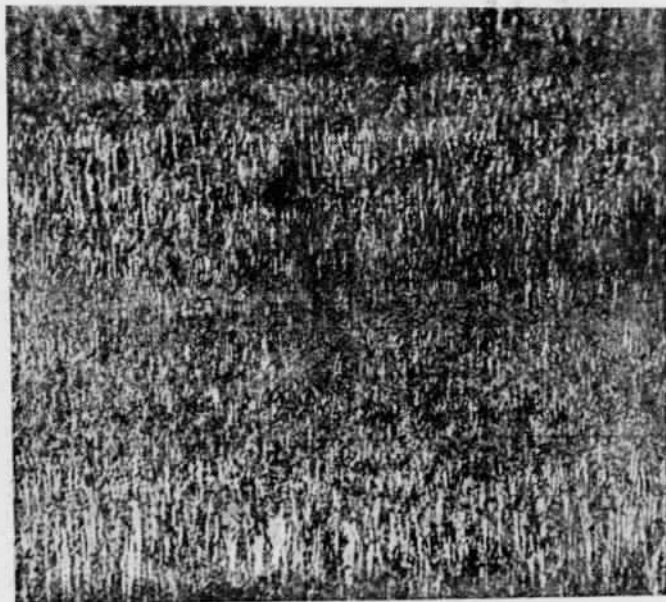
Уменьшение pH в этой области лишь незначительно влияет на твердость осадка (фиг. 73). Последняя в ваннах, содержащих хлориды, при уменьшении pH ниже 5 медленно возрастает. Сильнее влияет на твердость осадка повышение температуры. Оно в сочетании с низкими pH приводит к осаждению более мягкого грубокристаллического металла.

Проводимость раствора при понижении pH от 6 до 2 почти не изменяется; напротив, рассеивающая способность ванн при малых и средних плотностях тока заметно уменьшается. Однако при переходе к очень большим плотностям тока этот недостаток (даже при никелировании сильно профилированных объектов) теряет свою остроту, так как распределение тока при этом становится значительно более равномерным. Применение ванн с низким pH имеет

¹ W. M. Phillips, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LVIII, 387, 1930; LIX, 393, 1931.

целью работу при высоких плотностях тока. Незначительная рассеивающая способность при средних и малых плотностях тока на практике не играет почти никакой роли.

С падением величины рН ниже 3 падает также катодный выход по току — быстрее при средних, медленнее при высоких плотностях тока. Энергичное выделение водорода, сопровождающее осаждение никеля при высоких плотностях тока и выходе по току в 80—90%, повидимому, благоприятствует осаждению твердого



Фиг. 76

Осадок никеля, полученный при электролизе с перерывами, во время которых осадок проглаживался. Осаждение велось при $\text{pH} = 5,4\text{--}5,7$, плотности тока равной 8 А/дм^2 и $t = 49\text{--}57^\circ$. В перерывах осадок подвергался действию воздуха. Хорошо заметны линии раздела и водонистая структура, пересекающая эти линии; $\times 200$

металла. Оно затрудняет прилипание вызывающих образование пор газовых пузырьков и обуславливает сильное перемешивание в непосредственной близости к катоду, благодаря чему отрываются и уносятся газовые пузырьки и затрудняется осаждение основных соединений. По сравнению с этими преимуществами более высокое потребление тока не представляется большим недостатком, тем более что при очень высоких плотностях тока (по нашим опытам при энергичном перемешивании электролита они могут быть повышены до 20 А/дм^2) возможно более рациональное использование установки.

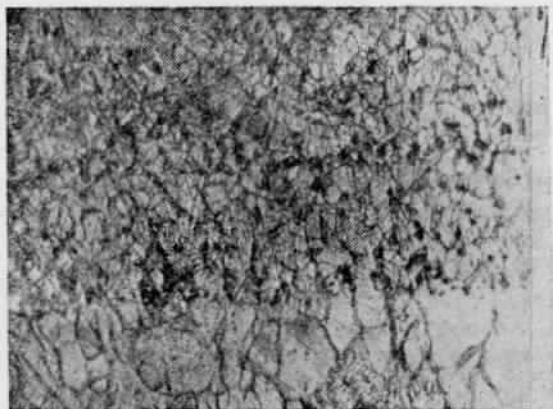
Другое существенное отличие работы с низкой рН состоит в том, что ванны более продолжительное время остаются прозрач-

ными благодаря тому, что загрязнения (особенно железом) могут достигнуть высоких концентраций, оставаясь в растворе. Поэтому при работе с анодами, содержащими железо, приходится часто очищать электролит, осаждая прежде всего железо.



Фиг. 77

Осадок, представленный фиг. 76, после нагревания в продолжение часа при 800°. Заметно, что линии раздела выступают более резко; $\times 100$



Фиг. 78

Осадок, представленный фиг. 76, после нагревания в продолжение часа при 800°. Заметно распадение линий раздела на отдельные пузырьки и рекристаллизацию; $\times 500$

Большинство неудач, возникающих при работе с низким рН, объясняется, как правило, тем, что выбор режима ванны не соответствует изменившимся условиям. При правильном ведении электро-

лиза осадки получают по меньшей мере такие же хорошие, как и из ванн, работающих при высоком pH. Обычно они характеризуются несколько более темным цветом и более грубой структурой.

Как ни парадоксально это звучит, $\text{pH} = 3$ оказывается менее устойчивым, чем $\text{pH} = 5,5$, и поэтому в ваннах, работающих при этой кислотности, вследствие уменьшения катодного выхода по току pH должно часто контролироваться и исправляться. pH от 2 и ниже продолжительное время остается неизменным, так как для заметного повышения его должно накопиться значительное количество веществ основного характера. Корректирование ванны производится по мере надобности, лучше всего добавлением серной кислоты, но не соляной, чтобы бесцельно не повышать содержание хлорида, легко вызывающего pitting (см. выше).

Совершенно отказаться от хлоридов можно только при применении анодов особого состава или из прокатанного никеля. Так как в эти ванны обычно добавляется борная кислота, то они по составу почти не отличаются от предыдущих.

Металл, осажденный из этих ванн, под микроскопом обнаруживает волокнистую, почти столбчатую структуру. Тенденция к коническому росту отдельных структурных составляющих с увеличением толщины осадка становится более заметной (хотя и не в такой высокой степени, как при меди). Повышение плотности тока утончает структуру. В осажденном металле всегда присутствуют флюкционеры. Они залегают между волокнистыми структурными элементами металла и при рекристаллизации обычно отщепляются к границам зерен, образуя относительно тонкие, равномерно распределенные оболочки.

Аноды

Природа анодов в любом из трех описанных методов получения никелевых покрытий играет важную роль. Их растворение никогда не происходит количественно и совершенно равномерно, но всегда сопровождается образованием малых количеств шлама¹, поэтому их принято заключать в чехлы из фильтровального сукна (которое не должно содержать анипиретирующих веществ). Прочность этих чехлов ограничена.

Очевидно, что аноды не должны содержать посторонних неблагоприятных металлов. Безвредны олово и кремний, переходящие в анодный шлак. Для анодов употребляется литой, прокатанный или электролитный никель. Характер растворения анодов зависит не только от степени их чистоты, но и от полученной ими механической обработки. Структура прокатанных анодов равномернее, чем структура литых. Первые труднее, зато несколько равномернее переходят в раствор, но распадаются на чешуйки; вторые дают

¹ Пфангаузер (Z. Elektrochem. VII, 700, 1901) доказал, что в чистых растворах сульфатов на аноде сначала образуется бисульфит, а затем гидрат перекиси никеля, представляющий собой темный порошкообразный продукт.

больше шлама и часто становятся рыхлыми. Электролитный никель при растворении дает много отпадающих частиц шлама. Способ отливки также имеет значение. Если при отливке применялся графит, то его частицы, попадая в анод, способствуют растворению¹.

Разница в растворимости анодов особенно заметна в ваннах, работающих при небольшом содержании Ni^{++} , низких температурах и высоком pH. Литые аноды легко повышают pH, применение прокатанных ведет к более быстрому обеднению ванны никелем и понижению pH, причем около катода pH может получить очень высокое значение.

Так как ни литые ни прокатанные аноды не дают достаточно удовлетворительных результатов и обладают противоположными недостатками, в течение долгого времени изготовлялись комбинированные аноды, в которых наряду с литым применялсякатаный никель. Но это являлось только временной мерой, которая, не устраняя причины неравномерного растворения, пыталась обойти возникающие затруднения; радикальным решением вопроса является изготовление анодов, не пассивирующихся в применяемых растворах. Сначала пытались достичь этой цели дополнительной механической обработкой литого никеля², например проковкой, однако лучшее решение проблемы было, наконец, найдено в прибавлении к металлу окислов, устраняющих его пассивность и способствующих равномерному растворению. Для этого недостаточно просто ввести окислы в металл, но необходимо, чтобы металл после этого еще имел и гомогенную структуру. Каждое кристаллическое зерно должно быть со всех сторон окружено небольшим количеством окислов.

International Nickel Co³ достигает этого тем, что добавляет к никелю такое количество окислов (например окислов Ni, Co, Cr, Mn, Ag, V, Zn и т. д.), чтобы содержание кислорода в сплаве составляло 0,05—0,025%. После основательно проведенной рекристаллизации, достигаемой термической и механической обработкой (например проковкой при температуре в пределах 920—1300°), прежние границы зерен исчезают, и создается новая более равномерная структура. Это достигается, если механическая обработка продолжается до создания равномерной структуры во всем объеме металла. Внешние размеры при этом должны измениться по меньшей мере в отношении 3:1 (лучше, если в еще большей степени); только тогда эвтектика оказывается распределенной в металле так, что структура становится неясной и границы зерен на шлифе с трудом распознаются под микроскопом, так как каждое зерно равномерно окружено тонкой оболочкой эвтектики. Изготовленные таким образом аноды (к сожалению, они изготовляются только

¹ Thomas a. Blum, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XLV, 193, 1924; ср. также по вопросу об анодах Dorrance a. Gardiner, ibid. LIV, 303, 1928.

² См., например, Frankenschwert, D. R. P. 461300.

³ E. P. 314667, О. Р. 123835.

определенных размеров с овальным поперечным сечением) растворяются очень легко и равномерно и используются во всех больших производствах Англии и США.

Последние патенты International Nickel Co (изобретатель Гейгер) говорят, что прокатанные или литые Ni-аноды с 0,002—0,0095% S и соответствующим содержанием кислорода легко и без образования шлама переходят в раствор¹.

Методы работы на крупных установках

Плотности тока, применяемые в различных установках, неодинаковы; колеблясь при обычной температуре в границах 0,5—1,2 А/дм², они повышаются при 50—60° до 2—4 А/дм², а в некоторых французских и бельгийских установках до 10 А/дм² (обычно при работе с низким рН).

Большинство крупных установок работает при рН = 5—6 и температурах 35—60°. Однако на ряде очень больших предприятий (например General Motors Corporation) перешли к понижению рН до 1—2 и повышению температуры до 44—55°. Во Франции при интенсивном способе применяют концентрированный раствор сернокислого никеля (400—450 г/л) с 22 г NiCl₂·6H₂O, 22 г борной кислоты и добавкой 1 см³ 20%-ного раствора азотоникелевой соли и работают при плотности тока в 10 А/дм². При этом необходима большая осторожность, так как избыток нитрата не только снижает выходы по току, но и ведет к загоранию на краях и появлению хрупкости осадков.

рН обычно определяется колориметрически с помощью бромкрезолпурпура или бромкрезолблау, а при низких рН (1—2,5) просто титрованием².

Толщина осадков определяется их назначением. На листовом железе, предварительно покрытом тончайшим слоем меди, можно довольствоваться слоем никеля толщиной 0,0028 мм (что соответствует 25 г/м²), но в более прочных и плотных покрытиях толщина может достигать 0,025 мм. Очень часто изготавливают покрытия Cu-Ni или Ni-Cu-Ni. В первом случае легкое омеднение производят только в цианистой ванне, во втором медный слой может осаждаться и из кислой ванны.

Ванны в производствах устарелого типа обычно изготовлены из дерева с облицовкой из ролного свинца (внутренней облицовки не имеют только ванны из кипариса); новейшие установки имеют преимущественно стальные ванны, оцинкованные или гуммированные.

Обогрев производится с помощью свинцовых змеевиков, расположенных или в самой ванне или по новейшим предложениям — в сообщающемся с ванной вспомогательном отделении, служащем одновременно термостатом и термосифоном.

¹ A. Pat. 1941257 а. 1941256, 1933.

² См., например, L. C. Pan, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LIX, 385, 1931.

Большие американские, французские и немецкие заводы вводят автоматическое оборудование и ванны с подвижными катодами, конструкция которых хорошо известна из литературы. Это существенно упрощает их обслуживание и повышает однородность продукции.

Для непрерывной очистки растворов от содержащейся в них мути в США и Франции часто применяются специальные центрифуги, достаточно долговечные и дающие хорошие результаты, несмотря на высокое число оборотов.

Возвращенный в ванну прозрачный раствор, насыщенный мельчайшими пузырьками воздуха, способствует перемешиванию электролита.

Особенное внимание обращается на тщательную очистку покрываемых предметов. Для обезжиривания часто применяют аппараты различных конструкций, где изделия подвергаются действию органических растворителей, как, например, трихлорэтилена. В моечных машинах изделие энергично обрабатывается сильной струей горячих щелочных или содовых растворов. Электролитическое обезжиривание в щелочных ваннах, обычно содержащих жидкое стекло, реже цианистую медь, получает все более широкое распространение. Сталь и железо после промывки сильными струями горячей воды, как правило, перед никелированием анодно поляризуются в серной кислоте. Сплавы меди погружаются на несколько минут в 10%-ную соляную кислоту или очищаются на катоде в щелочной ванне, содержащей кремненатриевую соль, промываются и непосредственно или после непродолжительного травления соляной кислотой завешиваются в никелевую ванну.

Цинк и алюминий требуют особой обработки. Некоторыми авторами рекомендуется предварительная катодная обработка цинка в растворе трифосфата натрия с добавкой небольшого количества NaCl и затем короткая обработка 1—2%-ным раствором плавиковой или 5—10%-ным раствором соляной кислоты¹.

В США алюминий обычно обрабатывают погружением в горячий содовый раствор трифосфата натрия, а затем для удаления кремния вносят на 10—15 сек. в 10%-ную плавиковую кислоту и, наконец, в солянокислый раствор хлористого никеля. Вместо последнего для дуралюмина применяют солянокислый раствор сернокислой закиси марганца, для алюминиевого литья — смесь азотной и плавиковой кислот.

Баллей² успешно применял для алюминия и его сплавов траву из одного объема HCl (уд. вес 1,18), трех объемов раствора

¹ М. Р. Томпсон рекомендует (Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVII, 193, 1925) никелировать цинк в растворе 140 г сернокислого никеля, 13 г сульфата аммония, 16 г борной кислоты и 109—213 г сульфата натрия при $\text{pH} = 5,5$ —5,8 и плотности тока 1,5 А/дм². По Уорку никелирование алюминия следует производить в растворе, содержащем 140 г сульфата никеля, 75 г сульфата магния и по 15 г хлористого аммония и борной кислоты (там же, LIII, 361, 1928).

² Compt. rend., CXC, 305, 1930.

хлорного железа (45°Вэ) и 100 объемов воды при температуре, близкой к точке кипения. Для цинка рекомендуется протрава¹ из 30 г сернокислого цинка и 50 г едкого натрия на 1 л.

Здесь следует упомянуть об искусственном приеме, хотя и редко применяющемся в больших установках, при покрытии неблагородных металлов, при котором в начале электролиза, создавая особо высокие плотности тока (Deckstrom), быстро наносят тонкий слой металла².

Со времени введения хромирования никелевые покрытия несколько вышли из моды вследствие своей меньшей твердости, а также потому, что их блеск сохраняется в течение более короткого времени, чем у хромовых покрытий. Несмотря на это, применение никелирования не только не сократилось, но приобретает все возрастающее значение, если не в качестве наружных покрытий, то в качестве промежуточной прослойки.

Анализ ванн

Содержание в растворе никеля лучше всего определять электролитическим путем. Для этого к 25 см³ раствора электролита добавляют большой избыток раствора аммиака, а также сульфат аммония, разбавляют до 150—200 см³ и полученный раствор подвергают электролизу с вращающимся катодом при 2 А/дм² или в перемешиваемом растворе при 0,4—0,5 А/дм² до полного выделения никеля, которое узнается по обесцвечиванию раствора и проверяется капельной пробой.

NH₄ определяется вытеснением едкой щелочью NH₃ и улавливанием газа титрованным раствором HCl. K⁺ осаждается в виде хлорплатината калия. Mg²⁺ после осаждения никеля и железа осаждается обычным способом в виде двойной фосфорноаммонийно-магниевой соли и взвешивается в виде пирофосфата магния. Cl⁻ в отсутствии F⁻ осаждается в виде AgCl. F⁻ в отсутствии Cl⁻ — в виде AgF или PbFCl. SO₄²⁻ почти никогда не определяется весовым методом, но вычисляется по содержанию металлов.

По вопросу об определении в никелевых ваннах борной и лимонной кислот см. Винке³.

2. КОБАЛЬТ

Из сернокислых и хлористых растворов кобальт осаждается еще легче и с лучшими выходами по току, чем никель. Электрохимические эквиваленты обоих металлов приблизительно одинаковы, а проводимость растворов солей кобальта мало отличается от проводимости соответствующих солей никеля. Кобальт пассивируется

¹ См., например, La Revue du Nickel, 1930, April.

² Cf. для этого Graham, Trans. Amer. Electrochem. Soc XLIV, 347, 1923; Thompson, ibid. XLVII, 163, 1925.

³ Chem.-Ztg., LVII, 695, 1933.

менее, чем никель, допускает применение высоких плотностей тока и при незначительной анодной поляризации и напряжении на клеммах осаждается в виде красивых тонкозернистых покрытий. Полученные при этих условиях, они обладают несколько большей твердостью по сравнению с никелевыми покрытиями. Однако очень высокая цена кобальта, большая скорость, с которой он соответственно своей большой активности окисляется, растворяется кислотами, реагирует с солевыми растворами, менее красивый цвет электролитического покрытия и т. п. привели к тому, что в качестве металла для покрытий кобальт до сих пор не нашел практического применения. Тем не менее покрытия из него могут быть легко получены из раствора двойной аммонийнокобальтовой сернокислой соли, содержащего, например, 175 г/л $\text{CoSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при катодной плотности тока в 4 А/дм², или из раствора, соответствующего по составу никелевой ванне¹:

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . .	504 г/л
NaCl	17 "
H_3BO_3	45 "

При таком же значении pH, как для никелевой ванны, и катодной плотности тока в 17,5 А/дм² можно достигнуть почти стопроцентного выхода по току.

Получение кобальтовых покрытий имело бы большое значение, если бы удалось получать совершенно беспористые осадки. Однако, насколько мы можем судить по своим опытам, возможность осуществления этого требования имеет небольшие перспективы. Вследствие большой твердости и легкости, с которой покрытия из кобальта растворяются разбавленными кислотами, они могут, вероятно, иметь некоторое применение в полиграфической промышленности.

Кобальт может осаждаться одновременно с никелем, влияя на его цвет, и неоднократно предлагался в качестве добавки к никелевой ванне для получения кобальтотоникелевых сплавов².

3. ЖЕЛЕЗО

Железо в силу своих свойств совершенно не может служить материалом для защитных покрытий. Со времени распространения никелирования и хромирования оно стало быстро вытесняться и из области, в которой играло большую роль, — из полиграфической промышленности, в которой железное покрытие применялось для придания твердости клише и т. п. В современной гальванотехнике железо, таким образом, занимает очень скромное место. В основном оно используется гальванопластикой, например, для наращивания изношенных железных и стальных деталей и т. п.³

¹ См. Kaimus, Harper, Saveff, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XXVII, 1915; Montillon a. Cassel, Ibid. XLV, 259, 1924.

² См. Fink a. Lah, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LVIII, 373, 1927.

³ См., например, D. R. Kellog, The Electric J. XIX, 249, 1922.

Из многочисленных растворов, предложенных для осаждения железа, лучшими оказались те, основной частью которых является сульфат, хлорид или перхлорат железа и в которых железо двухвалентно.

Процесс электролиза в общем сходен с процессом осаждения никеля и кобальта, хотя и отличается от них способностью железа легко переходить в трехвалентную форму и уже при низкой pH (5) давать нерастворимые гидроокиси, если против этого не были приняты предупредительные меры в виде добавок, образующих комплексы.

По давности применения самыми старыми являются ванны из сульфата железа или из двойной железоаммониевосернокислой соли. Электролиз в них проводится при обыкновенной температуре, что дает возможность использовать матрицы из легкоплавкого материала (воск и т. п.). Однако плотность тока в этих ваннах не может быть поднята выше 2 А/дм^2 .

Ванны из хлористого железа или перхлората железа работают при $90\text{—}110^\circ$ или при $75\text{—}80^\circ$ и допускают применение очень высоких плотностей тока.

Электролитное железо во всех случаях имеет очень тонкое, иногда волокнистое кристаллическое строение, и наиболее тонкая структура получается у металла, осажденного из растворов двойного сульфата железа и аммония или двойного оксалата.

При соответствующем режиме удается получать довольно гладкие и плотные железные осадки толщиной до нескольких миллиметров, причем несоблюдение соответствующего значения pH приводит к образованию хрупкого или губчатого металла.

Наибольшей кислотностью обладает перхлоратная ванна; ванна из хлористого железа имеет $\text{pH} = 2$, из двойного сульфата железа и аммония $\text{pH} = 3\text{—}4,5$.

Ванна, приготовленная растворением $350 \text{ г FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25 г серной кислоты в литре, может при комнатной температуре работать при катодной плотности тока в 2 А/дм^2 и применяться для производства клише, гальванических снимков с восковых матриц и т. п. и работает удовлетворительно при условии постоянного контроля и исправления. Она дает довольно твердый (150 НВ) тонкозернистый металл. Многими рекомендуется периодическая добавка 3 г азотнокислого натрия, а в качестве проводящей соли хлористый аммоний.

Чтобы устранить вред, причиняемый загрязнениями анодного металла (прежде всего углеродом, затем серой, фосфором, кремнием и т. д.), аноды во всех железных ваннах следует заключать в диафрагмы (из кислотоупорной глины, алундума, кизельгура и т. п.).

Хорошая ванна была предложена Шлеттером¹: 250 г/л перхлората железа и 2 г/л свободной хлорной кислоты. Ею можно пользоваться при 75° (при этой температуре хлорная кислота еще не улетучивается) и при катодной плотности тока до 12 А/дм^2 .

¹ D. R. P. 305156.

Полученный из этой ванны железный слой обладает чрезвычайно тонкозернистой структурой, едва различимой даже при сильном увеличении.

Часто применяются предложенные Фишером хлоридные ванны с большими добавками хлористого кальция, который может быть заменен хлористым натрием, хлористым магнием и т. п.

Фишер¹ предлагает следующий состав ванн (в г/л):

Хлористого железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	450 или 300
Хлористого кальция CaCl_2 безводного	500 . 333
Воды	750

Введение большого количества хлористого кальция, с одной стороны, позволяет иметь температуру ванны выше 100° , а с другой — замедляет испарение, понижает концентрацию ионов железа и улучшает проводимость раствора.

Эта ванна допускает применение плотности тока в $10\text{—}20 \text{ А/дм}^2$; при $10\text{—}12 \text{ А/дм}^2$ катодный выход по току около 95%.

По Хьюгсу² при 35° покрытие получается темным, но блестящим и твердым; при дальнейшем повышении температуры — более светлым, мягким и матовым. Он рекомендует температуры $90\text{—}110^\circ$ при плотности тока $10\text{—}13 \text{ А/дм}^2$, с применением циркуляции или, еще лучше, с движением катода.

Испарившуюся воду следует постоянно возмещать дистиллированной и частой фильтрацией поддерживать прозрачность раствора.

Известная склонность железа к pitting'у, а также к осаждению растрескавшихся, отслаивающихся или губчатых осадков может быть приписана причинам, подобным тем, которые имеют место при осаждении никеля. Общее систематическое исследование процесса осаждения железа еще не проводилось. Содержание водорода в электролитном железе в сильной степени зависит от условий, при которых производился электролиз; оно колеблется между 0,003 и 0,07 вес. % (см. стр. 19). Металл, содержащий много водорода, отнюдь не является наиболее твердым; повидимому, как и при никеле, наиболее твердый металл осаждается из ванн, содержащих аммоний (без нагревания).

В вакууме весь водород может быть удален при температуре ниже 250° , без уменьшения твердости; быстрее, но при одновременном понижении твердости он может быть удален при более высоких температурах, при которых из металла удаляются также СО и CO_2 . Последние возникают в результате взаимодействия углерода, попадающего на катод вследствие катафореза, и всегда присутствующих следов окислов. Нагревание в вакууме означает вместе с тем и очистку металла, однако надежды получить этим путем металл наибольшей степени чистоты и наилучших

¹ D. R. P. 212994.

² Hughes, Electrodeposition of iron, Dept. Science and Res. London. Bull. VI, 373, 1922; Modern Electroplating; в немецком переводе Leipzig, Akad. Verlagsges, 1927.

магнитных свойств на практике не оправдались. Недостатком, особенно отличающим железо, полученное из хлористых растворов, является его большая склонность к ржавлению. Ржавление быстро развивается в присутствии включений хлоридов, частично связанных с гидроокисью железа.

Этот недостаток и чувствительность, с которой металл отзывается на малейшие изменения режима работы ванны изменением качества осадка, уменьшили надежды на электролитическое получение тонкого листового и мелкосортного железа и железных труб гальваническим путем, не исключая их, однако, совершенно. Окончательное решение этого вопроса может быть сделано только после систематического исследования электролитического процесса.

ГЛАВА IX

ХРОМ

Среди других металлов хром выделяется своей высокой твердостью, жароустойчивостью и особенно большой склонностью к пассивированию, причем возвращение его в активное состояние чрезвычайно затруднительно. Последним объясняется его свойство сохранять на воздухе без изменения свой внешний вид. Еще медленнее, чем никель, он теряет в соприкосновении с водными растворами полученный на воздухе благородный потенциал и обнаруживает протекающую отсюда химическую инертность. В силу этих же причин до сих пор с достоверностью не установлено положение хрома в ряде напряжений. На свежей поверхности излома или после электролитической обработки, сопряженной с поглощением водорода, хром обнаруживает свойства неблагородного металла и довольно постоянный при изоляции от воздуха потенциал $e_h = -0,48$ V. Он должен бы, следовательно, в ряде напряжений стоять после железа, однако электролитически осаждается гораздо труднее последнего.

Как исходные вещества для электролитического осаждения хрома имеют значения соли двухвалентного хрома (хромосоли), соли трехвалентного хрома (хромисоли) и, наконец, хромовый ангидрид и производные от него хромовые кислоты $H_2Cr_2O_7$ и H_2CrO_4 .

В 1854 г. Бунзен первый электролитически осадил металлический хром из раствора хлористого хрома ($CrCl_2$), загрязненного хлорным хромом, однако полученный таким путем металл не был свободен от основных соединений и поэтому оказался хрупким и имел плохой внешний вид. Склонность хромоиона переходить в трехвалентный хромиион настолько сильна, что это препятствует хромосолям стать исходным продуктом для технического получения хрома. При известных условиях они могут даже разлагать воду с выделением водорода. Из простых солей трехвалентного хрома уже при низком pH (около 5,3) осаждаются нерастворимые основные соединения, вследствие чего катодные осадки получаются плохого качества.

Чтобы создать благоприятные для осаждения чистого плотного металла условия, рекомендуется прибегать к комплексным соединениям; соли уксусной, щавелевой и винной кислот затрудняют выпадение основных соединений хрома и повышают то значение pH, при котором в 2—3 N растворе они начинают выде-

ляться, до 6—7. Однако, несмотря на это, из подобных растворов нельзя получить хороших осадков.

Наиболее действительной оказывается добавка оксалатов, наименее — ацетатов. Из растворов аммонийхромйоксалата Манцукелли получал хорошие блестящие осадки при плотностях тока 25—150 А/дм². Однако выход по току не превышал 4%¹.

Г. Бриттон и Весткотт подтвердили это² и установили исключительное влияние иона аммония. При замене последнего ионом натрия осаждения металла вообще не происходит; напротив, по-видимому, безразлично — исходить ли при осаждении хрома из хромисульфата или из хромхлорида. Исследование показало, что даже лучшие осадки были загрязнены окислами, которые при снятии металлического хрома соляной кислотой обнаруживались в виде прилипших остатков на никелевом или медном катодах и которые, по-видимому, возникли в первой стадии электролиза. Повышение температуры или активной кислотности электролита понижает выход по току; повышение концентрации (применялся раствор 0,5 N относительно хромисульфата и 2,0 N относительно оксалата аммония), плотности тока, применение диафрагмы оказывали благоприятные влияния. Суточным электролизом при плотности тока 50 А/дм² удавалось изготовить толстые покрытия, которые, за исключением того, что они обнаруживали склонность к образованию трещин и шероховатости на углах, оказывались по внешнему виду не хуже более тонких покрытий. На катоде наблюдалось выделение углеводов.

Несмотря на плохие результаты этих опытов, не исключена возможность дальнейшей работы в этом направлении. Эти электролиты не получили пока никакого практического применения потому, что растворы хромовой кислоты представляют электролит, дающий значительно лучшие результаты.

Первым пытался осадить хром из растворов хромовой кислоты А. Гейзер (1856); очень блестящие хромовые покрытия из таких же растворов в 1883 г. изготовили Бруни и Папазогли. Варвес и Карри впервые смогли осадить хром³ с высоким выходом по току (14,28%). Они применяли в качестве электролита раствор хромовой кислоты, загрязненной серной кислотой. Попытки применить электролиты, содержавшие, помимо хромовой кислоты, хлориды, нитраты и борную кислоту, были также впервые предприняты этими авторами. Еще раньше Ризе (1899)⁴ наблюдал, что хром из растворов хромовой кислоты может выделяться электролитически только при введении малого количества SO₄²⁻, из растворов же чистой кислоты осаждения металла вообще не происходит.

¹ Atti Acad. Naz. Lincei XII, 587, 1930.

² Trans. Faraday Soc. XXVII, 809, 1931; J. Electrodepos. Techn. Soc. VII, 33, 1932; VIII, 5—1, 1933.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. VII, 115, 1905; IX, 327, 1906.

⁴ Amer. Chem. J. XXII, 158, 1899.

Аскенази и Ривей¹ подтвердили это в 1913 г.

Уже в работах, проведенных Зальцером² (1906), ставились технические задачи. Несколькими годами позднее Баум³ дал описание электролиза 10%-ного раствора хромовой кислоты с добавкой 0,5—1,0% борной или винной кислоты, намечавшее путь⁴ для дальнейшего изучения вопроса. Однако действительный технический успех имели только работы Сарджента и Либрейха (1920).

Последние из названных авторов одновременно и независимо друг от друга установили условия, при которых осаждаются блестящие и прочно пристающие хромовые покрытия, и изучили влияние изменения отдельных факторов. Проследив течение электролиза, оба пришли к выводу, что осаждению хрома предшествует образование Cr^{+++} ионов, образующихся во время электролиза вследствие частичного восстановления хромовой кислоты и всегда обнаруживаемых в незначительном количестве в электролите⁵. Э. Мюллер и его сотрудники, исследовавшие этот вопрос позднее⁶, предположили, напротив, что хромовая кислота на катоде восстанавливается непосредственно до металла, который, таким образом, образуется непосредственно из шестивалентных ионов Cr^{VI} .

Вопрос о том, чья точка зрения более отвечает действительности, не разрешен до сих пор. Особенности электролитического осаждения хрома как из растворов хромовой кислоты, так и из растворов хромисолей изучены еще недостаточно. Однако применение этих веществ для составления ванн и проведения с ними электролиза имеет некоторые общие черты, а именно: низкие выходы по току, необходимость поддержания низкой концентрации Cr^{+++} и высокой плотности тока для получения блестящих хорошо пристающих осадков. В обоих растворах на катоде может происходить осаждение плотных слоев основных окислов хрома, однако осаждение металла удовлетворительного качества достигается только в том случае, если эта окисная пленка остается тонкой и в дальнейшем может быть легко отмыта и только при одновременном обильном выделении водорода. Лучшие осадки всегда получаются при употреблении растворов, в которых хром-ионы содержатся в комплексных анионах (оксалат аммония или хромовая кислота).

¹ Z. Electrochem. XIX, 341, 1913.

² D. R. P. 22147 (1910); F. P. 386258 (1908).

³ E. P. 16865, v. 17, IV, 1913.

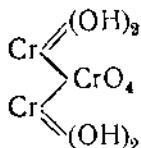
⁴ Шнейдевинд подтвердил указанную в работе Баума возможность получения при благоприятных условиях блестящих хромовых осадков (Bull. Eng. Res. Univ. Michigan., № 8, p. 29, 1927).

⁵ Sargent, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXXVII, 479, 1920; E. Liebreich, Z. Elektrochem. XXVII, 94, 452, 1920; XXX, 186, 1924; D. R. P. 357866, 390271, 398054, 401779; E. Liebreich u. Duffek, Ber. LXII, 2527, 1929.

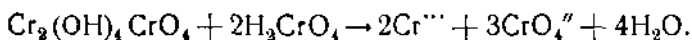
⁶ Müller, Z. Electrochem. XXXII, 399, 1926; Müller u. Essin, ibid. XXXVI, 2, 1930; Ekwall, ibid., XXXV, 84, 1929.

потенциала — больший при низких и меньший при высоких температурах¹, вызываемый, повидимому, переходным сопротивлением, связанным с наличием окисной пленки на катоде.

Давно известно, что при электролизе нейтральных и слабокислых растворов хромовых солей имеет место образование основного окисла хрома, осаждающегося на катоде в виде мембраны. Образование мембраны, препятствующей катодному восстановлению продуктов электролиза, может быть во многих случаях использовано, например при получении гипохлорита, хлората и пербората. По своему составу она может быть принята за соединение окиси или гидроокиси трехвалентного хрома с хромовой кислотой, окрашенное в краснобурый до коричневого или желтый цвет и имеющее коллоидальный характер. Для подобных соединений Гейзер предлагает формулу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ ², Траубе — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CrO}_3$ ³, Манс — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ ⁴. Мюллер и Эквал приписывают катодной пленке состав:



и предполагают, что она может реагировать с раствором хромовой кислоты с образованием растворимых соединений хрома по уравнению:



При электролизе чистого раствора хромовой кислоты на катоде сначала происходит только восстановление, а затем образование мембраны из желатинозных соединений хрома, содержащей окись или гидроокись и создающей переходное сопротивление. Повышение плотности тока всегда делает катодный потенциал более отрицательным и обычно (но не всегда) ведет к более энергичному выделению водорода. Иногда можно наблюдать, как при уменьшении плотности тока выделение водорода заметно сокращается или вовсе прекращается. В таких сменяющих друг друга фазах электролиза значительная часть тока затрачивается на образование толстой мембраны, после чего наступает бурное выделение водорода и при дальнейшем повышении плотности тока, как правило, начинает выделяться металл.

При достаточно высоких катодных плотностях тока осаждение металлического хрома может быть произведено и из растворов чистой хромовой кислоты; однако достигаемые при этом выходы

¹ См. Pianhauser u. Elsner, Z. Elektrochem. XXXVII, 881, 1932.

² Geuther u. Merz, Jahresber. S. 870, 1864.

³ Ann. Chem. LXVI, 692.

⁴ Ann. Chem. LIV, 586.

по току очень незначительны, металл, как правило, загрязнен и поэтому имеет очень неприглядный вид, к тому же результаты опыта воспроизводимы с трудом. Если после опыта извлечь из ванны катоды, то они оказываются покрытыми густой, липкой, студенистой, почти непрозрачной красно-бурой оболочкой, с трудом смываемой водой.

Действие посторонних анионов, особенно SO_4'' , выражается прежде всего в том, что электролиз начинает давать осадки удовлетворительного качества уже при очень низких катодных плотностях тока, а также в том, что результаты опыта становятся воспроизводимыми, катоды после электролиза оказываются покрытыми коричневой или желто-коричневой тонкой, прозрачной пленкой, легко отмываемой водой.

Вероятно, ни в ком не вызывает сомнения, что на форму осаждения хрома оказывает определенное влияние присутствие в непосредственной близости к катоду коллоидальных соединений хрома, их характер и консистенция. Это подтверждается большим числом аналогичных примеров хорошо известных процессов электроосаждения других металлов. Структура хромовых покрытий принадлежит к числу самых тонких, что указывает на участие в ее образовании коллоидальных веществ.

Влияние посторонних анионов на поведение положительно заряженных коллоидов и тем самым на характер осаждения металла обстоятельно изучено в случае никеля. При электролизе никеля (см. выше) прежде всего имеет значение влияние анионов на коагуляцию коллоидальной гидроокиси. Заметный катафорез коллоидальных соединений хрома, наступающий при электролизе хромовой кислоты или солей трехвалентного хрома, не допускает сомнения в том, что они несут положительные заряды. Остается до сих пор неисследованным вопрос, коагулируются ли они (может быть, на некотором расстоянии от катода) посторонними анионами и вследствие энергичного перемешивания электролита (в результате сильного выделения водорода), быстро приходя во взаимодействие со свежими порциями электролита, опять переводятся в растворимые соединения, или растворяются непосредственно благодаря действию SO_4'' и других ионов с образованием Cr^{+++} . Разъяснение этого вопроса было бы очень важно для понимания процесса электролиза хрома. Достоверно только то, что пристающая при получении блестящих покрытий мембрана оказывается более тонкой и легче удаляется водой, чем мембрана, образующаяся при выделении плохих осадков хрома, или если хром совсем не осаждается на катоде. Таким образом для получения блестящих покрытий, повидимому, необходимо, чтобы коллоидальные соединения хрома на катоде были легко текучими и не переходили в пектинозную или желатинозную форму. Так как блестящие покрытия получаются только при энергичном выделении водорода, то становится вероятным, что постоянное подведение к катоду свежих порций электролита, вступающего во взаимодей-

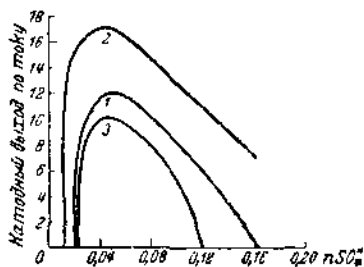
ствие с катодной мембраной, и есть причина того, что оболочка остается тонкой.

Степень влияния посторонних анионов на консистенцию коллоидов есть функция концентрации их в растворе. Установлено, что особенно важным при электроосаждении хрома является отношение: $\frac{\text{концентрация посторонних анионов}}{\text{концентрация хромовой кислоты}}$, что сказывается прежде

всего на изменении выхода по току при изменении этого отношения. Характер этого изменения иллюстрируется фиг. 79, полученной по данным Херинга и Барроу¹. На оси ординат здесь нанесен выход по току при электролизе растворов, содержащих 250 г/л хромового ангидрида, и переменное количество серной кислоты. Концентрация SO_4^{--} в эквивалентах нанесена на оси абсцисс. Кривая 2 была получена при плотности тока в 10 А/дм^2 и 33° , кривая 1 при той же плотности тока и 45° , кривая 3 при 5 А/дм^2 и 38° .

С возрастанием концентрации серной кислоты выход по току сначала возрастает, а затем, достигнув максимума, резко падает почти до нуля. Максимальный выход по току достигается при $0,05 \text{ N SO}_4^{--}$ или $2,5 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$, т. е. при отношении концентраций:

$$\begin{aligned} &\text{хромовая кислота : серная кислота} = 100 \\ &(\text{или в молях } \text{Cr}^{++++} : \text{SO}_4^{--} = 50), \end{aligned}$$



Фиг. 79

которое большинством авторов считается наиболее благоприятным.

Как только концентрация SO_4^{--} становится слишком низкой, на катоде появляются очень плотные желатинозные пленки, и или вовсе не осаждается, или осаждается коричнево-пятнистый металл. Но при чрезмерном повышении концентрации SO_4^{--} осаждение металла прекращается, повидимому, вследствие невозможности образования необходимой для этого мембраны.

Наличие коллоидальной мембраны является, повидимому, необходимым условием для осаждения металла.

Но условия, при которых достигается наилучший выход по току, не совпадают с условиями, при которых осаждается блестящий и твердый металл. Последние обычно находятся в области, в которой выход по току с увеличением отношения концентраций $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ убывает. По Шнейдевинду, Урбану и Адамсу² выход по току составляет при этом около 13%. Это очень интересно, потому что, как показывает фиг. 80, на выход по току сильно влияет

¹ Bureau of Standards 346, v. 10, VI, 1927.

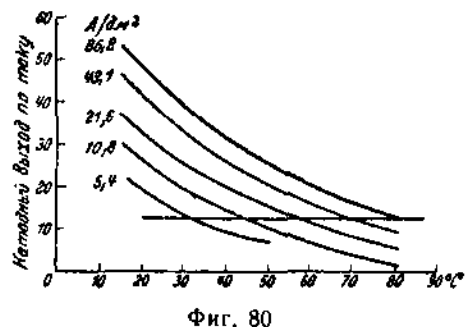
² Bull. Eng. Res. Univ. of Michigan № 10, 1928; Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LIII, 499, 1928.

температура и применяемая плотность тока — он правильно и непрерывно растет с возрастанием плотности тока¹ и быстро падает с повышением температуры. Следовательно, чтобы получить одинаково высокий выход по току, высокой температуре должна отвечать достаточно высокая плотность тока.

Наиболее благоприятные условия для получения твердого и блестящего хромового покрытия по данным названных авторов (фиг. 80) лежат на одной прямой, параллельной оси абсцисс и проходящей на высоте, соответствующей выходу по току в 13% при электролите, содержащем 243 г/л CrO_3 и при отношении концентраций



Это заставляет предположить, что условия для осаждения блестящего хромового покрытия наиболее благоприятны в том случае, если количества разряжаемого водорода и одновременно осаждаемого металла находятся в определенном отношении.



Фиг. 80

Диаграмма (фиг. 80) наглядно представляет результат большого числа наблюдений и может оказаться полезной при практическом выборе условий для осаждения хрома.

Интервал, внутри которого при варьировании плотности тока можно получать блестящие осадки, всегда относительно узок. Из подробных

исследований Шнейдевинда (1. с.), Маччия² и других следует, что интервал этот расширяется с возрастанием температуры. При 20—30° он наиболее узок, при 40—50° несколько расширяется, достигая наибольшей величины при 60° (фиг. 81а, б, с, заимствованные из работы Маччия). Одновременно из приведенных фигур видно, что ширина интервала есть функция отношения $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ и что благоприятные отношения концентраций выше при высоких температурах, чем при низких.

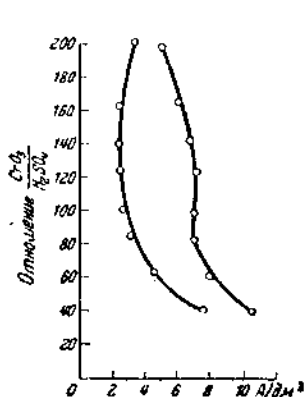
Для получения блестящего хромового покрытия на всей поверхности детали при неравномерном распределении на ней тока имеет большое практическое значение выбор условий работы, при которых плотности тока могут меняться в возможно более широких пределах без потери осадком блеска. Поэтому казалось бы выгодным применение наиболее высоких температур. К сожалению, при возрастании температуры выходы по току (фиг. 80),

¹ Выход по току по данным указанных авторов находится в логарифмической зависимости от плотности тока (см. также Z. Elektrochem. XXXIV, 265, 1928).

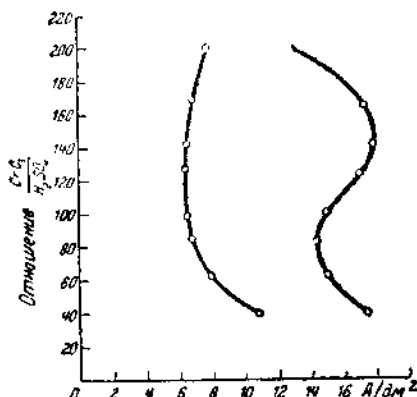
² L'Elettrotecnica XVII, 625, 1930.

а также и рассеивающая способность падают так быстро, что едва ли возможно практически применять температуры выше 50—60°.

Положение и ширина интервалов плотности тока, при которых получают хорошие осадки, зависят также и от природы катодного металла. Это не кажется удивительным, если исходить из



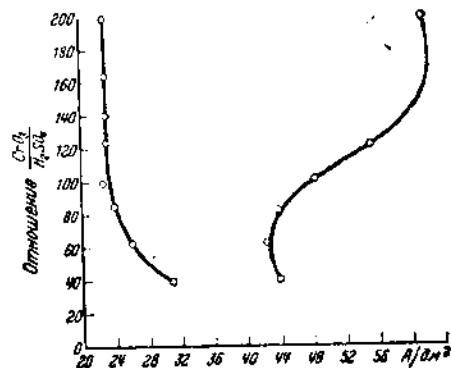
Фиг. 81а



Фиг. 81б

предположения, что консистенция коллоидного слоя на катоде играет решающую роль. На медных и латунных катодах по Херингу и Барроу (I. c.) они шире, чем на никеле и стали (фиг. 82). Разница наряду с высоким перенапряжением может быть обусловлена высокой адсорбционной способностью металла по отношению к коллоидам.

Если SO_4^{2-} заменить другими анионами, то оказывается, что хотя их действие одинаково по существу, интенсивность их действия различна. Херинг и Барроу нашли, что, например, фторид действует совершенно аналогично сульфатному, но если последний дает ожидаемый эффект при концентрациях 0,002—0,15 N SO_4^{2-} , концентрация F' должна быть равной 0,05—1,6 N. Разница



Фиг. 81с

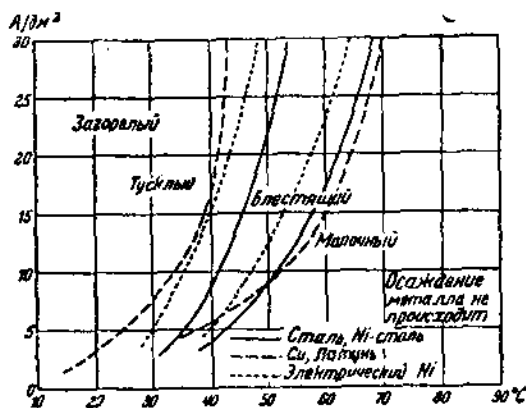
объясняется меньшей степенью диссоциации фторидов; эквивалентные концентрации ионов SO_4^{2-} и F' должны производить одинаковое по силе действие.

Отсутствие какого-либо действия при введении борной кислоты следует приписать чрезвычайно незначительной степени диссоциации ее в присутствии сильной хромовой кислоты.

Э. Мюллер и Есин (1. с.) сравнили влияние 0,0008 эквивалента солей Na_3PO_4 , NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaF , NaNO_3 , NaClO_3 и NaCl , введенных в 30%-ный раствор хромовой кислоты. В то время как Na_3PO_4 и NaClO_4 действуют только как деполаризаторы на выделение водорода, все другие соли ведут к осаждению металлического хрома. Прохождение тока начинается в последовательности Na_2SO_4 , NaF , NaNO_3 , NaClO_3 и, наконец, NaCl при все более отрицательном катодном потенциале¹.

Рассов и Вольф наблюдали², что хромовые покрытия, осажденные в присутствии комплексного фторида, в некоторых отношениях отличались по своим свойствам от покрытий, полученных в присутствии SO_4^{2-} , вторые, в противоположность первым, например, легко образуют сплавы с цинком и другими металлами.

Разница в действии различных анионов при электроосаждении хрома может быть приписана причинам, объясняющим специфичность влияния анионов на процесс никелирования (см. стр. 192). Как и там, природа катиона может обусловить некоторую разницу, хотя последняя так незначительна, что в настоящее



Фиг. 82

время начинает преобладать мнение, что катионы не оказывают какого-либо влияния на течение электролиза. Решающая роль приписывается постороннему аниону независимо от того, вводится ли он в виде соли хрома, свободной кислоты или соли какого-либо иного катиона.

Что это не совсем так, говорит уже то обстоятельство, что рассеивающая способность, как здесь можно предварительно упомянуть, повышается при замене серной кислоты эквивалентными количествами сульфатов никеля, кобальта, цинка или кадмия в указанной последовательности³. Наилучшее действие наблюдается при соотношении количеств $\text{CrO}_3 : \text{MeSO}_4$, находящихся в пределах 150—200.

Так как перечисленные металлы не осаждаются вместе с хромом (этого против ожидания не замечается даже для весьма благородной меди), то их действие проявляется, повидимому, в изменении консистенции коллоидов, вероятно, в их стабилизирующем

¹ См. также E. Müller u. J. Stscherbakow, Z. Elektrochem. XXXV, 222.

² Z. angew. Chem. XLVI, 142, 1933.

³ E. Stouf a. J. Carol, Industr. a. Eng. Chem. XXII, 1325, 1930.

действии. Подобное предположение подкрепляется тем обстоятельством, что хромовые покрытия, полученные из ванн, содержащих такие добавки, обнаруживают особенную стойкость против воздействия соляной кислоты. Во многих случаях они растворяются в ней только через несколько часов, тогда как осадки, полученные с добавкой серной кислоты, чрезвычайно быстро переходят в раствор. Это указывает на плотную форму осажденного металла или на незначительное содержание окисла, трудно измеримая твердость которого, к сожалению, еще не определялась. Вероятно также, что подобный эффект может быть достигнут добавлениями катионов, стабилизирующих коллоиды.

Очень многие наблюдения заставляют приписать коллоидальным соединениям хрома главную роль в процессе его электроосаждения. Принимая пектинозную или желатинозную форму, они затрудняют осаждение хрома на катоде и способствуют осаждению только в том случае, если находятся в растворе в какой-то другой консистенции. Можно предположить, что они, находясь в подходящей консистенции, образуют в непосредственной близости к катоду тонкую мембрану, защищающую катодную пленку от воздействия остального электролита, пока из него может осаждаться металл. Без такого защитного действия взаимодействие между катодной пленкой и постоянно подводимыми вследствие энергичного газоразделения порциями свежего электролита происходит настолько быстро, что восстановление идет не до металла. Повидимому, перед нами не стационарный процесс с мембраной, сохраняющейся в течение электролиза неизменной, но находящейся в непрерывном возникновении и растворении. Что посторонний анион при этом может способствовать образованию Cr^{+++} , считается Саргентом¹ доказанным.

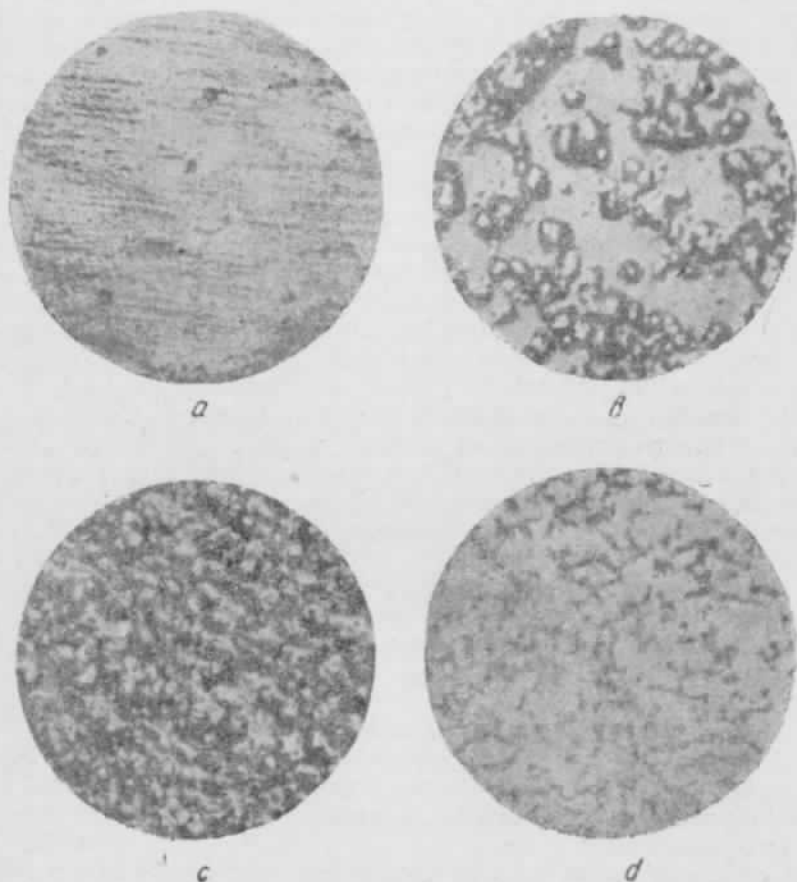
Наличие в катодном осадке следов окислов, а также его чрезвычайная тонкозернистость указывают на то, что коллоидальные соединения, содержащие кислород, включаются, хотя бы в следах, в катодно осажденный металл, как это имеет место и при никелировании.

Пока не установлен характер изменения, испытываемого соответствующими коллоидами, и поскольку это предположение опирается лишь на очень ненадежные аналогии, постольку оно может рассматриваться только как рабочая гипотеза.

Тонкозернистость осажденного хрома объясняется также и тем, что Cr^{+++} и Cr^{++} в катодной пленке содержатся в исчезающе малом количестве (фиг. 83). Хотя ионы трехвалентного хрома всегда содержатся в электролите вследствие частичного восстановления хромовой кислоты, однако их концентрация не поднимается выше

¹ Но этим еще нельзя объяснить, почему действие SO_4^{--} ограничено такими узкими пределами отношения концентрации $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{--}$. К. Флик говорит также о каталитическом действии постороннего аниона, но не указывает, что понимать под катализом.

3 г/л. Концентрация их в катодной пленке при высоких плотностях тока, применяемых при хромировании (где самые низкие плотности равняются самым высоким при электроосаждении других



Фиг. 83

Осадок хрома: а — зеркально-блестящий хром. Шлиф обнаруживает лишь несколько пузырьков. Увеличение их числа, как на б, делает металл молочного-белым, хотя все еще блестящим. Если пузырьки покрывают всю поверхность, как, например, на в, то металл становится матовым, но после полировки согласно д может снова приобрести блестящий вид; $\times 2000$ ¹

металлов), почти исчезающе мала. Можно предположить, что хром поставляется анионами, находящимися в обкладке двойного электрического слоя (который находится в большем, повидимому, отдалении, чем коллоидный слой).

¹ Согласно Portevin et Cymboliste, Revue de Metallurgie XXX, 335, 1933.

Нет никаких экспериментальных данных, опровергающих изложенную гипотезу о механизме осаждения хрома, но если этот механизм именно таков, то он в известном отношении сходен с осаждением металлов из растворов цианистых комплексов (см. стр. 43).

Небезынтересно отметить, что при условиях, позволяющих получить наивысший известный выход по току, равный 40%, получается шероховатый и настолько мягкий металл, что его можно царапать твердой сталью, тогда как блестящий и очень твердый хром может получаться лишь при таком режиме, который допускает выход по току не более 12—14%. Мягкие невзрачные хромовые покрытия, повидимому, должны содержать большие количества окислов (правда, с достоверностью это еще не установлено); под микроскопом в них обнаруживали включения. Можно было бы указать на возможность возникновения металла в такой форме как на результат восстановления коллоидов, но, к сожалению, это предположение не может быть подкреплено никакими непосредственными наблюдениями (фиг. 83а, б, с, d).

Не увлекаясь гипотетическими предположениями, можно, пожалуй, принять, что при низких плотностях тока, т. е. при условиях, ведущих лишь к частичному восстановлению хромовой кислоты, на катоде образуются пектизные и желатинозные соединения типа хромовокислого хромата. При повышении плотности тока хром осаждается сначала мутным и молочным, а затем блестящим. Хотя дальнейшее повышение плотности тока приводит к улучшению выходов по току (последние в общем пропорциональны логарифму первых), однако металл становится матовым, более мягким и, наконец, горит.

Является ли это следствием изменения консистенции коллоида, замедления его образования (вследствие уменьшения количества разряжающихся ионов водорода) или падения скорости циркуляции при замедленном газовыделении и т. п., — все это вопросы, решение которых во многом способствовало бы изучению процесса хромирования. Полезно было бы также проследить за изменением чистоты металла при увеличении выхода по току.

При отсутствии в электролите посторонних анионов выход по току вообще очень мал; хромирование при этом может проводиться лишь в очень узком интервале плотностей тока, при которых они относительно выше обычных.

Полагают, что нет основания хромирование из растворов хромовой кислоты и комплексных хромаммонийоксалатов считать существенно различающимся по механизму осаждения хрома.

1. СОСТАВ ВАНН

В современной гальванотехнике применяются только такие хромовые ванны, главной составной частью которых является хромовая кислота, а добавкой соль или кислота, содержащая другой

анион. В качестве такой добавки почти всегда выбирается серная кислота, реже сульфаты, еще реже фториды и почти никогда хлориды.

Обычно хромовая кислота содержит около 98% CrO_3 и загрязнена 0,5% серной кислоты. Для изготовления свежего раствора эта степень чистоты достаточна, однако для систематического пополнения израсходованной хромовой кислоты выгоднее применять последнюю с несколько меньшим процентом серной кислоты, чтобы было удобнее поддерживать постоянную концентрацию SO_4^{2-} . Перекристаллизацией содержание серной кислоты в CrO_3 может быть легко понижено до 0,2% и еще меньшей величины, которой можно пренебречь.

Концентрацию CrO_3 в растворе можно легко изменять в довольно широких границах, не вызывая ухудшения качества осажденного металла. Выход по току при увеличении концентрации CrO_3 с 100 до 300 г/л возрастает приблизительно до 25%, достигая при последней концентрации максимума, но затем падает, причем при 500 г/л CrO_3 выход приближенно равен тому, который наблюдается при 100 г/л¹.

Проводимость раствора при возрастании концентрации CrO_3 до 220 г/л растет приблизительно линейно; затем рост проводимости замедляется, хотя своего максимума она достигает только при концентрации около 500 г/л.

Применение очень концентрированных растворов приносит, таким образом, лишь незначительную выгоду, причем приходится иметь в виду недостаток концентрированных растворов, заключающийся в том, что при извлечении хромированных предметов из ванны вместе с ними из раствора уносятся также относительно большие количества CrO_3 и SO_4^{2-} . Кроме того, рассеивающая способность в разбавленных растворах больше; при возрастании концентрации она сначала медленно, затем, когда концентрация превысит 250 г/л, быстро убывает. Так как и без этого работа в глубину очень мала, то последнее обстоятельство получает довольно большое значение.

С увеличением концентрации довольно быстро увеличивается и плотность растворов, которая с достаточной точностью легко контролируется ареометром. На фиг. 84 (по Шнейдевинду) графически изображено изменение удельного веса чистого и подкисленного серной кислотой растворов при изменении содержания CrO_3 .

Добавление посторонних кислот в концентрациях, применяемых на практике, почти не влияет на проводимость раствора. Замена H^+ ионами металлов и особенно ионами тяжелых металлов немного понижает проводимость, но зато несколько увеличивает рассеивающую способность².

¹ См. Schischkin и Gerneth, Z. Electrochem. XXXIV, 57, 1928; Haring and Barrows, l. c.

² Haring and Barrows, Bureau of Standards Technolog. Paper, 346, 1927; Blum and Moore, ibid. Research Paper № 198, 263, 1930.

По Херингу и Барроу¹ максимальные выходы по току достигаются при весовом соотношении $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100$. По Фарберу² работа ванны в глубину несколько выше при половинном количестве SO_4 , при двойном она гораздо ниже.

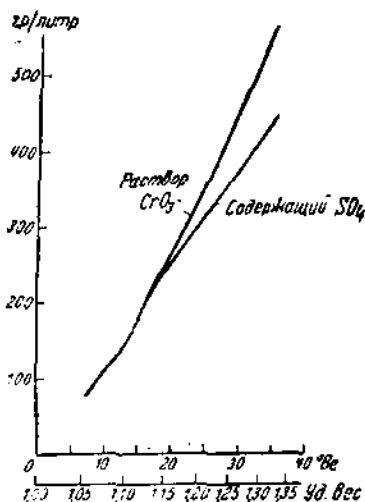
При сохранении этого соотношения интервал, внутри которого можно варьировать плотности тока и получать при этом блестящие осадки (область блестящего хрома), быстро увеличивается в ширину при возрастании концентрации от 100 до 235 г/л, затем от 235 до 350 г/л растет, но уже медленно, и при дальнейшем увеличении концентрации сначала медленно, а потом, выше 500 г/л, опять быстро убывает³. Блестящий металл получается при весовом соотношении $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4$, лежащем в границах 80—160.

Хотя с повышением температуры проводимость повышается (приблизительно в линейной зависимости) наряду с расширением области блестящего хрома, однако работа в глубину и выход по току при этом снижаются. В какой мере следует повышать плотность тока, чтобы при повышении температуры достигать равновысоких выходов по току, наглядно поясняет фиг. 80; кривые фиг. 81 (а—с) дают приблизительное понятие о распространении области блестящего хрома, граница которой не может, однако, быть намечена вполне строго.

В процессе электролиза одна часть хромовой кислоты восстанавливается до трехвалентных соединений хрома, которые опять частично окисляются на аноде, другая же образует хромхроматы, находящиеся в виде истинных или коллоидальных растворов.

Наличие в ванне Cr^{+++} повышает сопротивление раствора, суживает область блестящего хрома и несколько увеличивает рассеивающую способность. Влияние его на выход не было исследовано.

Подобное же влияние оказывают присутствующие в ванне ионы Fe^{+++} , которые попадают в раствор из анодов, из материала ванны и т. д. Эти ионы также (хотя и медленнее чем Cr^{+++}) понижают проводимость ванны; однако, принимая при известных обстоятельствах очень большую по сравнению с Cr^{+++} концентрацию, они могут повышать напряжение на 1—1,5 V. Важнее этого, однако, обусловливаемое ими сужение области блестящего хрома.



Фиг. 84

¹ См. сноску 2 на стр. 230.

² Bureau of Standards, J. of Research, IV, 27, 1930.

³ Schneidewind, Eng. Res. Bul. X, 1928.

В больших количествах Fe^{+++} , таким образом, причиняют некоторый вред, в малых — их действием можно пренебречь. Хотя Fe^{+++} повышает рассеивающую способность, однако это повышение настолько незначительно, что становится заметным только при высоком содержании железа.

В общем следует считать установленным, что концентрация Fe^{+++} , как и концентрация Cr^{+++} , должна быть низкой. Если вследствие какой-нибудь причины концентрация Cr^{+++} становится слишком высокой, то ее можно уменьшить электролитическим окислением раствора. Чтобы защитить раствор от катодного восстановления, можно по предложению Люкэна¹ оставлять ванну на ночь под током, пропуская его через раствор между свинцовыми анодами и вспомогательными катодами, помещенными в пористые глиняные цилиндры.

Влияние других добавок еще мало исследовано. Рассеивающая способность в незначительной степени может быть повышена (см. стр. 226) малыми добавками кадмия или цинка и несколько большими добавками кобальта или никеля. Некоторыми авторами рекомендуются добавки карбоната² и сульфата³ меди, малых количеств цериевых солей и т. д.

По Аппелю⁴ добавка 0,5 г иодноватокислого натрия повышает сцепляемость покрытий; по Ауэрбаху⁵ работа в глубину улучшается добавкой кремнефтористоводородной кислоты, а Альтер и Мазерс нашли, что силикагель не оказывает никакого влияния⁶.

Органические коллоиды, применение которых рекомендовалось фирмой Elektro-Chromium⁷ и Э. Зундбергом⁸, признаны вредными прежде всего вследствие увеличения концентрации Cr^{+++} благодаря восстанавливающему действию этой добавки. По тем же причинам вредны добавки перекиси водорода и т. п.

Интересен тот факт, что такие металлы, как например медь, могут в небольших количествах содержаться в ванне, не попадая в катодный осадок. Объяснения этому еще не дано, можно лишь предполагать, что медь здесь образует недиссоциированные соединения.

В настоящее время электролиз всюду проводится с нерастворимыми анодами, так как аноды из хрома или его сплавов обладают до сих пор не побежденной склонностью к пассивированию⁹. Содержание хромовой кислоты в ванне падает по мере увеличения катодного осадка, что требует периодического возмещения израсходованной кислоты. Помимо этого, потери происходят от разбрызги-

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LIII, 491, 1928.

² Macnaughtan & Gardam, E. P. 258724 (1926).

³ Winker, D. R. P. 467625 (1925).

⁴ A. P. 1713514 (1929).

⁵ A. P. 1705954 (1929).

⁶ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVI, 363, 1929.

⁷ D. R. P. 461987 (1926).

⁸ E. P. 274913 (1925).

⁹ Несмотря на это, Шлеттер в своей практике применяет аноды, содержащие хром.

вания, уноса капелек выделяющимися газами, прилипания жидкой пленки раствора к готовым деталям, извлекаемым вместе с нею, и т. д. Все эти потери влекут унос из ванны и SO_4 . Следовательно, если добавлять только чистую хромовую кислоту, то весовое отношение $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4$ с течением времени станет возрастать; поэтому такое малое содержание серной кислоты в исходном CrO_3 , которое лишь компенсирует потерю SO_4 , полезно. Поддержание правильного отношения $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4$ имеет решающее значение для хорошей работы ванны, и поэтому его контроль является главной задачей общего контроля производства, который очень важен для соблюдения равномерности и постоянства результатов электролиза.

Избыточное количество SO_4^{--} лучше всего устраняется добавкой правильно рассчитанного¹ количества $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или BaCO_3 . По Зицелу, принимая во внимание растворимость хромата бария, следует добавлять карбонат бария в количестве, вдвое превосходящем избыток SO_4^{--} . Может применяться и хромат бария, однако он обладает тем недостатком, что вызывает обогащение ванны Cr^{+++} . Если добавка введена в теплый раствор, при хорошем постоянном перемешивании, то образующийся сульфат бария осаждается ночью на дно ванны, не причиняя затруднений. Если замечено, что концентрация SO_4^{--} высока, но точное ее значение неизвестно, или если возникает сомнение в том, не слишком ли велико или мало содержание SO_4^{--} , то в таких случаях лучше всего осадить SO_4^{--} возможно малым избытком соли бария, и только после этого добавить нужное количество свежей серной кислоты.

Так как хром склонен к пассивированию, а уголь и графит анодно разъедаются, то в качестве анодного материала практически может служить только свинец и сталь или железо. Никель, ферросилиций и даже дурайрон слишком легко растворяются и хуже окисляют раствор. Сталь и железо также несколько растворимы (скорость их растворения зависит от количества содержащегося в них углерода); меньше всего переходит в раствор электролитное железо. Если применять стальные аноды, то лучше выбирать сорта стали с малым содержанием углерода. Помимо того что в ванну попадает железо, в ней вместе с тем растет содержание Cr^{+++} , так как анодное окисление раствора становится менее совершенным. Это доказывают результаты опытов Шнейдевинда (1 с.), приведенные в табл. 23.

Лучше поэтому употреблять свинцовые аноды, особенно потому, что соли железа, попадающие в раствор, не могут быть удалены из последнего так же просто, как, например, избыток ионов SO_4^{--} . Помочь в этом случае можно только путем частичного или полного обновления раствора и выделением из удаленного электролита основной массы хромовой кислоты кристаллизацией.

Некоторые авторы полагают, что выгоднее применять аноды не из чистого свинца, а из гартблея с 6%-ным содержанием

¹ См. Soc. Electrométaux F. P. 660050 (1928).

Таблица 23

Анодный материал	Содержание в растворе Cr_2O_3 , г/л		Напряжение ванны, В	
	вначале	через 25,5 час.	вначале	через 25,5 час.
Сталь . . .	0	3,74	3,22	3 81
Платина . .	0	1,68	3,22	3,32
Свинец . .	0	1,55	3,22	3,24

сурьмы, другие высказывают противоположное мнение, наконец, третьи считают, что при периодическом производстве лучше применять гартблей, при непрерывном — чистый свинец. Толщина и структура свинцовых анодов тоже, по видимому, имеют значение — последние в течение электролиза иногда покрываются прочно пристающей и плохо проводящей коркой хромата и перекиси свинца, создающей высокое перенапряжение. Периодическим погружением в содержащий гипохлорит насыщенный раствор хлористого или едкого натрия (или как-нибудь иначе) эта корка должна удаляться. При работе с растворами, содержащими фториды, свинцовые аноды должны содержать 25—30% Sb.

2. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ВАНН

Как уже говорилось, выходы по току при осаждении хрома при прочих постоянных условиях правильно возрастают с повышением плотности тока. Внутри интервала, в котором можно варьировать плотность тока, не получая при этом матовых покрытий, катодный потенциал становится лишь немного отрицательнее, поэтому с возрастанием плотности тока сама по себе относительно высокая поляризация возрастает совершенно незначительно. Оба эти обстоятельства обуславливают чрезвычайно низкую рассеивающую способность хромовых ванн. Современное состояние наших знаний не позволяет рассчитывать на существенное улучшение рассеивающей способности от изменения рабочих условий, состава ванны и т. п. Такими мероприятиями можно вызвать лишь незначительные улучшения, которые при низкой рассеивающей способности ванн не имеют никакого практического значения.

По исследованиям Фарбера¹ рассеивающая способность, как и следовало ожидать, тем меньше, чем больше увеличение выхода по току при возрастании плотности тока. Медленнее растет выход по току с повышением плотности тока при низких температурах, вследствие чего холодные ванны обладают лучшей рассеивающей способностью.

При постоянной температуре рассеивание возрастает с повышением плотности тока. Последнее оказывает большее влияние,

¹ Bureau of Standards, J. of Research, IV, 27, 1930.

чем противоположное понижение температуры. При существенном повышении плотности тока приходится считаться с сильным увеличением напряжения.

Хотя рассеивающая способность больше в разбавленных растворах хромовой кислоты, однако вследствие незначительной проводимости напряжение в них также больше, чем в концентрированных растворах. По Фарберу при одинаковом напряжении на клеммах концентрированные ванны по сравнению с разбавленными обнаруживают лучшую работу в глубину.

Бихромат натрия повышает рассеивание в ваннах, в которых отношение концентраций $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100$. Это, повидимому, можно приписать относительному уменьшению имеющегося постоянного количества SO_4 , так как ванны при отношении $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 200$ рассеивают лучше (напротив, при отношении $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 50$ — хуже), чем при отношении, равном 100.

На полированных металлах работа в глубину лучше, чем на матовых, на стали и латуни лучше, чем на меди и никеле. Пфангаузер и Эльснер (1. с.) нашли, что последнее справедливо только для растворов хромовой кислоты с 0,5%-ным содержанием H_2SO_4 , но, что, напротив, работа в глубину на никеле больше, чем на стали и латуни, если содержание серной кислоты повысить до 0,7—1,2%.

Особенно мала работа в глубину на шероховатых предметах, например обработанных пескоструйным аппаратом. Это может быть связано с изменением адсорбционной способности и, возможно, с незначительным понижением перенапряжения.

Сульфаты хрома и железа при незначительной концентрации не оказывают сколько-нибудь заметного влияния, при высоких концентрациях они повышают рассеивание — железо сильнее чем Cr^{+++} , но так как одновременно проявляющееся вредное действие имеет гораздо большее значение, чем незначительное повышение рассеивающей способности, то подобные добавки считаются невыгодными. Другие добавки, кроме сульфатов цинка и кадмия, которые также повышают рассеивание в относительно высокой степени, в литературе не описаны (см. стр. 226, 232).

Приведенные выше указания могут быть руководящей нитью. В практических случаях для определения рассеивающей способности с успехом применяют соответствующие методы (описанные на стр. 102), например опытные катоды указанной Паном формы.

3. ТВЕРДОСТЬ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Одним из главных преимуществ электролитически полученных хромовых покрытий является их чрезвычайно большая твердость. Поэтому было бы очень важно точное установление ее зависимости от наблюдаемых рабочих условий. К сожалению, измерение твердости тонких покрытий затрудняется влиянием мягкого основного металла. Так например, неизвестно, одинакова ли твердость тонких и толстых слоев хрома? Из произведенных до сего времени

измерений можно сделать лишь приблизительные выводы. Блестящие осадки тверже шероховатых, однако включение окислов может вызвать ошибочные результаты. Макнотен нашел, что твердость покрытия колеблется между 500 и 900 Нв. Склерометрически определенная твердость по Пфангаузеру равна 110 и выше (для никеля она равна 30—50); величина, обратная твердости царапанием, для хрома, полученного из холодной ванны, равна 150, из нагретой до 45° — 250.

Замечательно, что хром из горячей ванны оказывается более твердым. Если степень чистоты и особенно содержание окисла в сравниваемых образцах были одни и те же, то это отклонение от общего правила можно объяснить тем, что электролиз, проводимый при высоких температурах, ведется и при высоких плотностях тока и что повышение твердости обусловливается повышением плотности тока, действие которого превышает и перекрывает обратное действие, производимое повышением температуры.

В согласии с этим стоит открытие Пирсола, что хром, осажденный при 50° , лучше противостоит истиранию, чем хром, осажденный при 45° , а этот в свою очередь лучше, чем хром, полученный при 40° , и что долговечность при истирании все же гораздо больше зависит от плотности тока, применяемой при электролизе¹.

При исследованиях на истираемость испытывались покрытия на меди толщиной 0,025 мм; образцы прижимались с силой в 1 кг к шлифовальному наждачному диску Norton 6 см в диаметре и 6 мм толщины, вращающемуся с окружной скоростью 365 см/мин. Чтобы определить момент обнажения основного металла, каждые 2 сек. отделялся маленький кусочек образца. Время, необходимое для истирания, могло быть, таким образом, установлено с точностью до 5%. Стойкость против истирания выражалась отношением времени, необходимого для истирания образца, к времени истирания эталона.

Следующий ряд чисел показывает, в какой степени влияли применяемые при электролизе плотности тока на время истирания покрытия. Испытание производилось над покрытиями, полученными при 49° из электролита, содержащего 250 г/л CrO_3 и 3 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Катодные плотности тока, А/д.м. ²	Отношение времени исти- рания
16	1 (может царапаться твер- дой сталью)
31	6
49	9
62	43 (тверже инструменталь- ной стали)
78	26
93	24
109	23

¹ Chem. Metallurg. Eng. XXXVIII, 386, 445, 1931; Metal Ind. (London) XXXV, 619, 1929.

Стойкость при возрастании плотности тока растет сначала очень быстро, достигает максимума и затем уменьшается, но уже медленнее. Максимум наступал при следующих условиях:

t°	Катодная плотность тока, А/дм ²	Отношение времени истирания
40	50	63
45	60	70
50	78	76

Уменьшение времени истирания при дальнейшем повышении плотности тока, по мнению Пирсола, должно быть приписано увеличению хрупкости вследствие сильной адсорбции водорода.

Роль водорода, содержащегося в металле и влияющего на твердость электролитного хрома, еще не выяснена, на что неоднократно указывалось в предыдущем изложении (см., например, стр. 90). По Гюшару, Клаусману, Биллону и Лантони¹ твердость электролитного хрома (так же как и твердость металлов группы железа) не зависит от содержания в нем водорода. Она не стоит ни в какой прямой зависимости от содержания водорода — твердый хром часто содержит мало водорода. Умеренным нагреванием в вакууме можно добиться почти количественного удаления водорода из электролитного хрома, не понижая твердости последнего.

Образец, осажденный из раствора, содержащего сульфат хрома при 240 г/л CrO_3 и при катодной плотности тока 26 А, содержал 320 см³ водорода на каждый 1 г Cr и имел твердость 485 Нв.

При низкой температуре в вакууме и только при длительной обработке водород удаляется постепенно и, вероятно, только потому не количественно, что опыт не был доведен до конца. С повышением температуры, начиная от несколько меньшей чем 300°, твердость начинает убывать, составляя, однако, еще 435 Нв при 320°, хотя при этом было удалено 95% H_2 . Твердость при этой температуре была еще выше, чем первоначальная твердость второго образца, содержавшего больше водорода (400 см³/г). При накаливании до высоких температур твердость падала до 168 Нв.

Содержание водорода в хромовом покрытии так велико и часть его так легко удаляется, что, сгибая полоску хромированного металла под водой, можно наблюдать выделение водорода.

4. ПРАКТИКА ХРОМИРОВАНИЯ

Из особенностей электролитического хромирования наиболее выдающимися являются: в противоположность гальваностегии других металлов необходимость применения нерастворимых анодов и связанное с этим обстоятельством понижение концентрации хромовой кислоты при более или менее продолжительном электролизе;

¹ *Compt. rend. CXCVI*, 1663, 1933.

необходимость применения высоких плотностей тока, очень слабая рассеивающая способность ванн, очень низкие выходы по току при получении блестящих и твердых покрытий и, наконец, высокая чувствительность процесса к изменениям рабочих условий и особенно к изменениям отношения концентраций посторонних анионов к хромовой кислоте, температуры и плотности тока.

Большинство получаемых вначале ошибочных результатов объясняется недооцениванием трудностей применения очень высоких плотностей тока, недостаточной заботливостью в отношении контактной системы и неравномерным распределением тока по всей катодной поверхности в ванне со столь слабой работой в глубину. Относительно малая разность потенциалов, появляющаяся вследствие недостаточно тесного контакта между токоподводящими частями и покрываемым предметом или вследствие слишком малого числа контактных мест в самом катоде, играет чрезвычайно большую роль в процессе, результаты которого необычайно сильно зависят от величины плотности тока. Хорошая контактная система, точное соответствие формы анодов и хромируемой детали и правильный расчет величины анодов являются (особенно при большом или профилированном катоде) основными условиями получения равномерных покрытий. Даже на ровных катодах, с обеих сторон заключенных между параллельными анодами (см. стр. 77 и сл.), распределение тока не бывает равномерным и при такой слабой рассеивающей способности не может быть исправлено. Но так как хромовые покрытия осаждаются слоями, очень тонкими по сравнению с покрытиями из других металлов, потому что их главное преимущество — твердость и стойкий блеск — достигаются при очень тонком слое хрома, то вследствие неравномерного распределения тока легко может случиться, что часть катода или совсем не будет покрыта хромом, или так слабо, что защита основного металла окажется недостаточной.

Такие ошибки, однако, не могут быть исправлены вторичным покрытием, так как последующие электролитические осадки не обладают сцеплением с хромом — хромированные детали нельзя вновь хромировать. При получении плохого покрытия остается только, совершенно удалив осажденный хром, произвести новое хромирование детали.

Особо должна быть подчеркнута необходимость тщательного предварительного обезжиривания и очистки катодного металла, тем не менее даже на хорошо очищенных поверхностях не всегда получаются вполне прочные покрытия. Хром плохо пристает к многим сортам стали, особенно к стали, содержащей хром, или высокоуглеродистой, к алюминию и т. д. В таких случаях для получения прочных покрытий перед хромированием следует произвести предварительное омеднение или никелирование детали.

Особенно хорошее покрытие получается, если сначала слабо отникелировать деталь и затем омеднить настолько толстым слоем, чтобы можно было произвести полировку и крацовку для сглажи-

вания мельчайших неровностей и выемок; после обезжиривания и очистки никелируют еще раз и только тогда приступают к обычному хромированию.

Большие внутренние напряжения в тонких прочных покрытиях ведут к образованию многочисленных волосных трещин, в толстых же или плохо пристающих — часто даже к отслаиванию покрытия от основного металла. Защита, даваемая хромовым покрытием, возрастает поэтому не в простой зависимости от толщины покрываемого слоя. С увеличением толщины сначала растет и внутреннее напряжение, потому что последовательные слои хрома, точно так же как при осаждении никеля, железа и т. д., обладают различными напряжениями. Данные, имеющиеся по этому поводу в литературе, говорят, что несколько более толстые покрытия вследствие образования волосных трещин хуже защищают, чем покрытия толщиной 0,0005—0,001 мм; нельзя, однако, обобщать эти факты, так как величина внутреннего напряжения и характер его изменения по мере наращивания хрома изменяются в зависимости от всей совокупности соблюдаемых в каждом данном случае рабочих условий.

Чтобы испытать, способствуют ли данные рабочие условия появлению больших внутренних напряжений, наблюдают через маленький микроскоп величину и направление изгиба катодного образца в контракторе (см. стр. 93) — метод, позволяющий достигнуть большой точности; или же хромированную при этих условиях медную полоску растворяют в азотной кислоте и делают приблизительную оценку сжатия, пластичности и плотности хромового слоя по наступившему изменению формы.

Ванны для хромирования и аноды

В начале развития практического хромирования последнее обычно проводилось в железных ваннах с железными или стальными анодами. Считалось, что при электролизе железные ванны будут достаточно стойки против слабых растворов, содержащих хромат или бихромат, и находили в них также то удобство, что они могли без особых мер предосторожности подогреваться снаружи и в случае необходимости можно было использовать в качестве анода стенки ванны.

Однако опыт скоро показал, что железные и стальные аноды не только, растворяясь, переводят в электролит некоторое количество железа, которое невыгодно изменяет рабочие условия, но что при пользовании такими электродами повышается также содержание в растворе Cr^{+++} , что точно так же является нежелательным. Поэтому теперь почти везде перешли к употреблению свинцовых анодов или из чистого свинца (см. выше), или с примесью 6% Sb, изготовляемых для хромирования листового металла в форме толстых листов.

Приспособление формы анодов к форме хромируемых изделий, соразмерение и расстановка вспомогательных анодов при хромировании профилированных изделий требуют практики и известного опыта.

Современные ванны обычно облицовывают рольным свинцом или стеклом или же гуммируют. Внутренность ванны обогревается свинцовым змеевиком или водяной рубашкой.

На одной или двух сторонах ванны устанавливаются эксгаустеры, которые вытягивают выделяемый ванной газ вместе с капельками кислоты. Поэтому уровень раствора не доводят по меньшей мере на 20—25 см до края ванны и помещают всасывающую трубу (25—50 мм в диаметре) точно под краем ванны. Всасывающее действие распространяется при хорошей тяге на расстоянии 40—50 см. Вместо того чтобы при широкой ванне отсасывать с обеих сторон, можно воспользоваться одной трубой, расположенной над серединой ванны.

Растворы

Чаще всего применяют электролит, содержащий 250—300 г/л CrO_3 и 2,5—3 г/л H_2SO_4 .

Хотя при незначительном количестве серной кислоты ванна обладает большей рассеивающей способностью, но при этом часто получаются пятнистые осадки. Преимущество приведенных концентраций хромовой кислоты состоит в том, что в этом интервале достигают максимума и рассеивание и ширина области блестящего хрома. Чем труднее в отдельном случае равномерно распределять плотность тока по всей катодной поверхности, тем важнее уметь работать при условиях, при которых область блеска как можно более широка, и уметь так соразмерять среднее значение плотности тока, чтобы оно попадало приблизительно в середину области блеска. При этом можно руководствоваться кривыми фиг. 80, 81 и 82.

Серная кислота редко заменяется сульфатами, особенно сульфатами цинка или кадмия, хотя последние (см. стр. 232) могли бы несколько улучшить работу в глубину. Это объясняется недостаточным знанием других побочных действий, которые могут быть связаны с применением катионов постороннего металла. Последние попадают в ванну с обрабатываемых предметов, особенно если изделия завешивают в ванну не под током, при сильном нагревании ванны и т. п.

Из большого числа рекомендовавшихся добавок техника не воспользовалась ни одной, так как она считает более рациональным работать с ваннами по возможности простейшего состава.

Индифферентная добавка, которая уменьшала бы или устраняла образование тумана или капелек, была бы очень ценна, однако неизвестно ни одного вещества, которое бы отвечало этой цели. Покрытие растворов ванны керосином или маслом, не принося замет-

ной пользы, причиняет тот вред, что детали загрязняются при их опускании и вынимании из ванны¹.

Ни при одном электролизе внешний вид и качество осадков не изменяются так быстро и так сильно с изменениями температуры и плотности тока, как при хромировании. Так как каждой температуре соответствует определенный интервал плотности тока, то можно заранее указать и температуру и плотность тока. Если же одна переменная выбрана, то из фиг. 80, 81 и 82 можно усмотреть, как должна регулироваться другая переменная.

При хромировании профилированных предметов следует работать в широких областях блеска, избегая, однако, слишком незначительного рассеивания и, следовательно, выбирать средний путь между высокой температурой (при которой шире области блеска и меньше рассеивание и выход по току) и теми условиями (большее разбавление, меньшая температура), при которых рассеивание и выход по току повышаются. Хромирование гладкой жести допускает применение высоких температур.

Повышение температуры от 43 до 60° позволяет в четыре раза повысить плотность тока и благодаря этому значительно сократить продолжительность электролиза, причем выход по току изменяется лишь незначительно; однако потребление энергии вследствие увеличенного напряжения ванны повышается.

По Пирсолу (см. стр. 237) при 50° можно получить осадки более твердые, чем при 45°, при этой температуре в свою очередь более твердые, чем при 40°, однако ширина интервалов плотности тока, внутри которых получаются хорошие твердые осадки, уменьшается с повышением температуры.

Практика обыкновенно избегает применения слишком высоких температур. Чаще всего электролиз проводится при 45—55°, реже при 60° и почти никогда при более высокой температуре. Обрабатываемому предмету перед заведением в ванну рекомендуется придать температуру раствора. На очень точное поддержание температуры при хромировании должно быть обращено больше внимания, чем при каком-либо другом гальваностегическом процессе. Но контроль процесса при высоких температурах, связанных с очень высокими плотностями тока, затруднительнее, чем при средних температурах.

Последнее время большое внимание уделяется холодному хромированию. Его проведение затрудняется узостью интервала плотностей тока, дающих хорошие блестящие покрытия при 16—20° (см. выше), и невозможностью применить высокие плотности тока (фиг. 80), несмотря на существенные преимущества — более высокий выход по току и большую рассеивающую способность, меньшую стоимость обогрева ванны и, главное, меньшее выделение ядовитых паров, делающих такой неприятной работу с горячими ваннами и

¹ При рафинировании цинка Тэйнтон рекомендовал добавление веществ, дающих прочную пену на поверхности ванны. При хромировании подобного рода добавки не нашли до сих пор никакого применения.

требующих устройства особенно тщательной вентиляции. Различные авторы дают несколько разноречивые указания о величине начальной плотности тока при хромировании. Некоторые для получения хороших покрытий советуют сначала давать кратковременный сильный ток, другие, напротив, рекомендуют начинать работу с низкими плотностями тока и затем уже переходить к более высоким. Такой режим, многообещающий в лаборатории, в производстве часто оказывается очень неудобным и даже вызывающим сомнения в его применимости вследствие большой склонности полученных таким образом покрытий обнаруживать внутренние напряжения и слоистость.

Основным требованием, предъявляемым к хромовому покрытию, является высокая степень блеска. Дополнительная полировка матовой поверхности осажденного хрома при высокой его твердости оказывается неудобной (см. между прочим фиг. 83, *d*), а при шероховатом металле часто даже практически невыполнимой. Тем важнее вести электролиз таким образом, чтобы он давал равномерные блестящие покрытия, которые в случае надобности легко бы полировались. Это облегчается соответствующей подготовкой покрываемой поверхности перед покрытием. Одним из элементов такой предварительной подготовки детали является полировка. Последняя имеет важное значение еще благодаря тому, что, как показывает опыт, работа хромовой ванны в глубину больше на полированной поверхности.

Хромовые покрытия в преобладающем большинстве случаев имеют очень малую толщину. При декоративном хромировании достаточными оказываются слои толщиной приблизительно от 0,001 мм. Часто наносимые более тонкие покрытия не могут, однако, считаться достаточно прочными. В случаях, при которых решающее значение имеют твердость покрытия и его стойкость против механического изнашивания, осадки должны иметь соответствующую толщину. Покрытия толщиной 0,025 мм считаются уже очень толстыми.

Точный контроль толщины наносимых осадков, в особенности при не вполне равномерном распределении тока, едва ли возможен. Он затруднителен еще и потому, что выход по току падает тем сильнее, чем продолжительнее электролиз. Для расчета времени, в продолжение которого должен вестись электролиз при определенных температуре и плотности тока, чтобы получить осадок желаемой толщины, обычно пользуются эмпирически составленными таблицами.

При нанесении более толстых слоев (толщиной до 1 мм) на них, особенно по углам и граням, образуются почки и наросты.

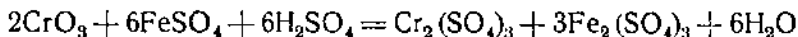
Практически достижимые выходы по току колеблются в пределах 10—20% (высший предел достигается при 25° и плотности тока 12 А/дм²), обычно находясь между 12 и 13%, так что каждый ампер-час (при этих условиях) осаждает округленно 0,04 г Cr (при 100%-ном выходе по току 1 Ah осаждал бы 0,3234 г).

Удельный вес хрома равен 6,5, следовательно 1 Ач при выходе по току в 13% осаждает на 1 дм^2 катодной поверхности слой хрома приблизительно в 0,0006 мм. Так как на практике могут применяться плотности тока в пределах 10—60 А/дм², то хромирование тонким слоем может быть произведено в 15—30 мин., среднее — приблизительно в 30 мин.

5. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВАНН

Ванны анализируются на содержание в них CrO_3 , SO_4^{--} (для определения отношения $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{--}$), Cr^{+++} и иногда Fe^{+++} .

Определение концентрации CrO_3 (как было указано на стр. 230) может быть произведено измерением удельного веса при помощи ареометра; при этом при 15° количество CrO_3 в растворе, содержащем еще 1% серной кислоты, можно определять согласно данным фиг. 84. Для растворов, содержащих более 500 г/л CrO_3 , лучше употреблять не ареометр, а пикнометр; однако такой случай едва ли может встретиться, так как обычно концентрация CrO_3 составляет 200—350 г/л. В этой области концентраций удельный вес увеличивается от 1,14 до 1,27 — он изменяется, таким образом, не слишком быстро, чтобы могли быть замечены небольшие изменения концентрации, особенно если изменяется концентрация серной кислоты и в ванне накаплиются продукты восстановления CrO_3 или железо. В этом случае или при точном контроле отношения $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4$, определения плотности недостаточно. Тогда концентрацию CrO_3 определяют объемным методом. Для этого восстанавливают хромовую кислоту прибавляемым в избытке раствором соли Мора определенной концентрации и определяют избыточное количество соли Мора обратным титрованием раствором перманганата калия. Из уравнения:



видно, что для восстановления 1 моля хромового ангидрида необходимо затратить 3 моля сульфата железа.

Раствор соли Мора готовится растворением приблизительно 40 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавлением 75 см³ H_2SO_4 уд. веса 1,84. Титр раствора устанавливают по раствору бихромата калия (0,04 N по CrO_3), получаемому растворением 5,884 г высушенного при нагревании бихромата в литре.

Для установки титра 25 см³ последнего раствора, содержащего 0,001 моля или 0,1 г CrO_3 , разбавляют водой до 300 см³, добавляют 25 см³ серной кислоты, охлаждают, добавляют 50 см³ раствора соли Мора и определяют избыток закисного железа раствором перманганата калия, содержащим 3,2 г/л KMnO_4 , титруя им до появления розового окрашивания.

Если титр раствора соли Мора установлен, то для анализа употребляют 10 см³ электролита, предварительно в случае надобности отфильтрованного через асбест, разбавляют до 500 см³ и применяют

25 см³ этого раствора для определения CrO₃. К ним добавляют опять серную кислоту и 50 см³ раствора соли Мора, избыток которой обратно оттитровывают раствором перманганата калия.

Вместо того чтобы проводить титрование описанным образом, можно CrO₃ определять так же точно иодометрически. Смешав 1 см³ соответственно разбавленного раствора ванны с 10 см³ фосфорной кислоты уд. веса 1,37 (1 : 1) и 6—8 см³ раствора 0,1 г дифенилбензидина в 10 см³ концентрированной серной кислоты, раствор доводят до 100 см³ ледяной уксусной кислотой. Через несколько минут добавляют около 3 г кристаллического ацетата натрия и титруют 0,2 N раствором соли Мора до исчезновения наступившего посинения. 1 см³ 0,2 N раствора ферроаммония сульфата отвечает 0,00666 г CrO₃. Это титрование выполняется скорее, чем первоначально описанное, и его точность достаточна для технических целей.

Гораздо менее удобно определение SO₄²⁻. Непосредственное осаждение хлористым барием неточно, так как осажденный сернокислый барий всегда содержит небольшие количества хромовокислого бария. Поэтому SO₄²⁻ может быть осажден хлористым барием только после восстановления в растворе хрома до трехвалентного. Для этого берут 10 см³ раствора ванны, разбавляют до 100 или 150 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты уд. веса 1,18 и этилового спирта, нагревают до кипения и кипятят до полного удаления образующегося характерно пахнущего альдегида. Затем при нагревании добавляют раствор хлористого бария, отфильтровывают выпавший BaSO₄ после полного осаждения, которое даже при нагревании занимает много часов; осадок высушивают и взвешивают. Получаемые результаты всегда слишком низки и тем ниже, чем быстрее проводится определение. Ошибка сводится к минимуму, если осаждение продолжается сутки.

Более точно и быстро определение проводится после восстановления посредством гидроксилamina. Для этого применяют 10—20 см³ раствора ванны, к которым после умеренного разбавления добавляют 25 см³ ледяной уксусной кислоты и 2 см³ концентрированной соляной кислоты и затем осторожно вливают при постоянном помешивании в незначительном избытке раствор солянокислого (свободного от серной кислоты) гидроксилamina. Затем разбавляют раствор до 150 см³, нагревают его до кипения, чтобы удалить окислы азота, SO₄ осаждают хлористым барием и после 1-час. отстаивания в теплом месте отфильтровывают осадок, отмывают его от захваченных им хромовых солей сначала 1%-ным раствором соляной кислоты, потом водой, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Вместо гидроксилamina для восстановления можно воспользоваться перекисью водорода.

Подобные весовые методы определения всегда отнимают много времени. В короткое время достаточно точные результаты достигаются при применении центрифугирования. Для этого после

осаждения хлористым барием центрифугируют мутный раствор, применяя при этом специально градуированные пробирки. Под действием центробежной силы сульфат бария скопляется на дне пробирки, и его количество может быть определено по объему осадка, измеряемому с помощью шкалы.

Другой быстро выполнимый метод определения с помощью турбидометра разработан и описан Виллардом и Шнейдевиндом¹, а также Стоутом и Петхафтом². Первые рекомендуют осаждать сульфат бария только после восстановления раствора, тогда как последние производят осаждение хлористым стронцием без предварительной обработки. В приборе, описанном Парром, мутный раствор вливают в трубку, освещенную снизу маленькой лампой, до такой высоты, пока не исчезнет ясно видимый вначале светлый круг. Высота, до которой наполняется трубка, дает меру для мутности, а следовательно, и для содержания SO_4 в растворе. Содержание Cr^{+++} в растворе определяется по разности между количествами Cr^{+++} до и после окисления раствора.

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVI, 333, 1929.

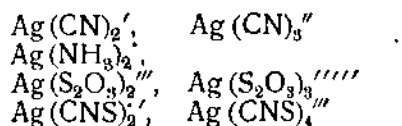
² Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LVI, 351, 1929.

ГЛАВА X

СЕРЕБРО

При электролитическом рафинировании серебро осаждают на катоде из разбавленных слабокислых растворов азотнокислой соли. Однако для целей серебрения такие электролиты непригодны как не дающие плотных и гладких осадков, а также и потому, что концентрация ионов серебра в них настолько высока, что на катоде из благородного металла серебро стало бы осаждаться уже в отсутствии тока в рыхлой неприглядной форме. Хотя такими искусственными приемами, как очень энергичным перемешиванием раствора, добавкой коллоидов и т. п., можно достигнуть осаждения серебра из азотнокислых растворов в компактном, а не в рыхлом виде, однако получить из них осадки, удовлетворяющие требованиям гальваностегии, нельзя. Наоборот, из растворов комплексных солей с чрезвычайно низкой концентрацией ионов серебра легко получить гладкие, плотные, хорошо пристающие осадки; в этих растворах не происходит и вытеснение серебра благородными металлами в практически важных случаях.

Ион серебра с целым рядом радикалов, например, с аммиаком и его производными, ионами тиосульфата, циана, родана, а также иод- и нитритионами, образует комплексные ионы большой прочности. Легкость, с которой они возникают, объясняет легкую растворимость в растворах, содержащих перечисленные вещества таких трудно растворимых солей серебра, как хлористое и цианистое серебро и т. д. Бодлендер¹, исходя из величины растворимости и влияния, оказываемого на нее изменением концентрации комплексобразующих веществ, с одной стороны, и из определения концентрации свободных ионов серебра (с помощью измерения потенциала серебряного электрода), с другой, — обнаружил в растворах следующие комплексные соли серебра:

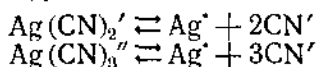


Для серебрения до сего времени применяются почти исключительно растворы двойных цианидов серебра и щелочных металлов

¹ Bodländer u. Fittig, Z. Physik. Chem. XXXIX, 605, 1902; Bodländer, Ber. XXXVI, 2878, 1903.

$KAg(CN)_2$, $NaAg(CN)_2$ с избыточным цианидом и некоторыми добавками.

Такие растворы содержат комплексные ионы первого ряда. Серебро, таким образом, входит в анион, и из него в результате слабой диссоциации образуются в очень незначительных количествах ионы серебра по уравнениям:



При добавлении одноименного иона, т. е. при увеличении концентрации свободного цианида, концентрация ионов серебра должна уменьшиться. В то время как серебро в растворах 1 N по отношению к ионам Ag^+ дает

при 25° потенциал, равный +0,79 V, последний равен

$$\begin{aligned} &\text{в } 0,25 \text{ N } KAg(CN)_2 + 0,15 \text{ V} \\ &\text{„ } 0,25 \text{ N } KAg(CN)_2 + 0,025 \text{ N KCN} - 0,217 \text{ V} \\ &\text{„ } 0,25 \text{ N } KAg(CN)_2 + 0,25 \text{ N KCN} - 0,369 \text{ V} \end{aligned}$$

Концентрация Ag^+ , вычисленная из этих данных, в первом случае равна круглым числом 10^{-11} ; при добавлении 0,025 N KCN она падает до 10^{-17} , а при 10-кратном увеличении концентрация свободного цианида до 10^{-20} .

При разбавлении растворов двойных цианидов серебра, содержащих очень мало или совсем не содержащих избыточного цианистого калия, концентрация ионов серебра возрастает быстрее, чем это имеет место, когда в растворе присутствует свободный цианид, подавляющий реакцию распада комплексного цианида. Чтобы уменьшить концентрацию ионов серебра, лучше вводить в раствор избыток цианида щелочного металла.

Приведенные числа показывают, что хотя концентрация ионов металла в этих растворах крайне ограничена, она все же больше, чем в соответствующих растворах солей меди. Кривые $I - E$ поднимаются значительно круче, чем для аналогичных соединений меди (фиг. 61), а это указывает на незначительность поляризации, преодолеваемой при осаждении металла. Это согласуется с упоминаемыми на стр. 54 опытами Леблана, доказавшими отсутствие затруднений при образовании новых ионов серебра.

Как ни мала концентрация ионов серебра в растворах без избытка цианида, она все же остается настолько большой, что серебро из них может осаждаться сероводородом в виде сульфида и вытесняется в виде металла железом, сталью и цинком. Однако при добавлении избыточного цианида серебро достигает менее благородного потенциала, чем потенциалы стали и железа. Поэтому при достаточном избытке цианида железо и сталь можно серебрить непосредственно, но без него получить гладкие, хорошо пристающие осадки не удается.

Часто применяемый искусственный прием предупреждения цементации серебра из раствора состоит в том, что соответствующий

катодный металл прежде чем внести его в ванну, связывают ртутью.

Хотя в ряду напряжений серебро помещается между ртутью и платиной, однако в цианистых растворах оно обладает потенциалом менее благородным, чем ртуть. Поэтому неблагородные металлы, если они покрыты очень тонкой, но прочной пленкой ртути, также не могут осадить серебро из его растворов.

Подобного рода ртутные пленки осаждаются на хорошо очищенных металлах: меди, латуни, цинке, нейзильбере (сплав цинка, меди и никеля), свинце, если их на несколько секунд погрузить в раствор, содержащий в 1 л 5—10 г $\text{K}(\text{Hg}(\text{CN})_2)$ и 10—45 г KCN ¹.

Следует избегать длительной обработки этим раствором, так как серебряный осадок хорошо пристаёт только в том случае, если слой ртути очень тонок. На несовершенном очищенном металле ртуть осаждается неравномерно и пятнисто. Таким образом связывание поверхности металла ртутью служит также проверкой качества предварительной очистки поверхности².

Железо, сталь и никель не могут быть связаны в цианистых растворах. Латунь также не может быть успешно обработана, если на ее поверхности имеются хотя бы малейшие царапины и волосные трещины, которые при связывании увеличиваются.

Тонкий слой ртути защищает металл от окисления перед завешиванием в ванну — преимущество, имеющее значительную ценность. Из содержащих цианид связывающих растворов катоды могут быть помещены в серебряную ванну без дальнейшей обработки.

Сцепление серебра в результате слабого связывания катодного металла не понижается, а на некоторых металлах вследствие образования амальгамы может даже повыситься; однако нигде относительно этого нет никаких количественных данных.

По своему составу серебряные ванны сходны с медными: как в тех, так и в других основную составную часть ванны образуют щелочные двойные цианиды. При этом наряду с солями калия применимы и натриевые соли; последние дешевле и предпочитают в США, в то время как в Европе применяют преимущественно соли калия.

В отличие от медных ванн катодная поляризация в серебряных ваннах при колебаниях содержания двойного цианида изменяется мало. Тем не менее предпочитается ванна, содержащая 22—25 г/л Ag в форме двойного цианида.

Избыточные цианиды натрия и калия добавляются, чтобы поднять проводимость ванны и понизить концентрацию Ag . Раствор

¹ Употребительны, но для рассматриваемой цели менее пригодны (могут загрязнять серебряные ванны) слабо подкисленные растворы сулемы или сернокислой ртути.

² Если ртутное покрытие получилось неравномерным или пятнистым, то его необходимо удалить нагреванием до температуры выше 360° и вторично очистить металл, прежде чем повторить связывание.

цианида калия обладает большой проводимостью. Этим обстоятельством, а также лучшей растворимостью карбоната калия (по сравнению с соответствующим соединением натрия), в который на воздухе, содержащем углекислоту, со временем переходит цианид, мотивируют предпочтительность применения солей калия при серебрении¹. Кроме того, по Мезлю² при высоких плотностях тока в ванне, содержащей соль натрия, получают более темные, загорелые, осадки, чем при пользовании соединениями калия. Это, однако, оспаривается другими авторами. Избыток цианида может колебаться в гораздо более широких пределах, чем в аналогичной медной ванне. По Санигару (1. с.) при увеличении содержания свободного цианида (до 200% к весу двойного цианида) серебро осаждается более мягким, при дальнейшем увеличении снова более твердым.

Рассеивающая способность ванн, богатых цианидом, больше (по аналогии с соответствующими медными ваннами).

Главное отличие серебряной ванны от аналогичной медной заключается в том, что катодный выход по току в первой, вероятно вследствие более благородного потенциала серебра, равен почти 100%, в то время как в медной ванне, даже при малых плотностях тока, невозможно осадить медь без одновременного выделения водорода. Поэтому при электролизе серебра можно применять высокие концентрации свободного цианида, а также намного более высокие плотности тока.

Хотя катодное осаждение серебра в растворах, очень богатых цианидом, возможно с хорошим выходом по току, однако при применении серебряных анодов не рекомендуется чрезмерно поднимать концентрацию цианида, так как серебро в цианистом растворе растворяется и без тока. Обычно применяются растворы, содержащие 2KCN на $1\text{KAg}(\text{CN})_2$. Это количественное соотношение Барклай³ считает наиболее благоприятным. Более высокое содержание свободного цианида целесообразно только тогда, когда хотят затруднить вытеснение серебра неблагородным металлом, например, когда дело идет о том, чтобы катодный металл предварительно быстро покрыть очень тонким слоем серебра или когда хотят получить твердые осадки.

Действие карбоната, отчасти самопроизвольно накапливающегося со временем, а главным образом добавленного в ванну при ее составлении, совершенно аналогично его роли в медной ванне. Его благоприятное влияние сводится к повышению рассеивающей способности и проводимости электролита и осаждению в его присут-

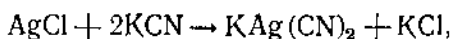
¹ Sanigar, Trans. Faraday Soc. XXIV, 45, 1928.

² Mesle (Amer. Electroplaters Soc., XVI, 1928) указывает, что в ванне с солью калия при высоких плотностях тока легче получаются темные, загорелые, осадки. В противоположность ему Sanigar придерживается взгляда, что в ванне с цианистым калием можно применять более высокие плотности тока, чем в цианистонаатриевой (Metal Ind. XXXIV, 1929).

³ Trans. Faraday Soc., Sheffield Meeting XVI, 515, 1921.

ствии более твердого металла. Допустимо повышение концентрации карбоната до 100 г/л и даже несколько выше. Слишком большие количества карбоната можно осадить вымораживанием или добавлением цианистого бария.

Безвредными для серебряной ванны являются примеси цианатов и хлоридов. Последние попадают в ванну, если при приготовлении двойного цианида серебра исходят из хлористого серебра, которое при взаимодействии с KCN по уравнению:



дает наряду с необходимой двойной солью и хлористый калий.

Примеси хлорида ведут к осаждению более светлого серебра и повышают проводимость ванны.

Напротив, нецелесообразно при приготовлении двойной соли серебра исходить из нитрата, так как его присутствие уменьшает катодный выход по току¹. Такое вредное действие, правда, не бывает слишком длительным, потому что нитрат со временем восстанавливается и мало-помалу исчезает.

Повышение температуры при электроосаждении серебра, вообще говоря, применимо очень умеренное. С возрастанием температуры рассеивающая способность серебряной ванны падает, и температуры выше 30° почти не применяются. Эта температура предпочитается при высоких плотностях тока, верхней практической границей которых в слабо перемешиваемых ваннах считают 1—1,2 А/дм², в холодных покоящихся ваннах катодная плотность тока не выше 0,3 А/дм².

Из всех цианистых ванн серебро осаждается в такой тонкокристаллической форме, что при исследовании шлифа даже не распознается его кристаллическая структура. Все же различие в плотности, твердости и полируемости (о твердости можно сделать заключение при полировке — точные определения твердости еще не проведены) показывают, что на величину зерен оказывает влияние изменение рабочих условий ванны.

Как указывалось, твердые осадки получаются из очень богатых цианидом ванн; но тонкозернистый и твердый металл осаждается при повышенной плотности тока и при увеличенном содержании карбоната, что соответствует общему правилу (см. общую часть, разделы 7 и 10).

Но особой плотностью и твердостью обладает серебро, осажденное из ванн, содержащих повышающие блеск добавки. Такие добавки часто применяются потому, что без них серебро, несмотря на свою тонкозернистую структуру, никогда, даже в тонких, осажденных на полированный металл, слоях не отлагается блестящим, а имеет бархатистый вид.

Таким образом оно почти всегда нуждается в дополнительной

¹ Nichols u. Watts, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 33, 1925.

механической обработке. Так как при полировке посеребренных предметов снимается некоторая часть осажденного металла, слой серебра при извлечении катода из ванны должен быть толще, чем на уже отполированном предмете, и именно тем толще, чем более шероховато осажденное серебро и чем сильнее, следовательно, оно должно полироваться. Добавки, повышающие блеск, позволяют уменьшить потери времени и серебра при полировке, они особенно употребительны при серебрении профилированных предметов, имеющих недоступные для полировки выемки. Старейшим и долгое время единственно применяемым средством для повышения блеска был сероуглерод, действие которого уже давно было открыто Элкингтоном. Однако и для покрытий, полученных из ванны, содержащей сероуглерод, почти всегда необходима дополнительная полировка, но она проводится легче и занимает меньше времени.

На чем основано действие сероуглерода, еще не установлено. В ванне он, повидимому, не вступает в химические соединения, а только растворяется или остается во взвешенном состоянии. Он со временем исчезает из ванны вследствие испарения и должен поэтому периодически добавляться. Его можно легко удалить из ванны воздушным перемешиванием, нагреванием ванны и т. д. Поэтому предполагают, что CS_2 образует тонкую эмульсию, которая действует подобно коллоидам, выравнивая осадок. В серебряных осадках, полученных из ванн, содержащих сероуглерод, находят следы серы, но обязаны ли они своим происхождением включенному, соосажденному или адсорбированному сероуглероду или сере, химически связанной с серебром, до сих пор не установлено.

Некоторые авторы рекомендовали различные коллоиды в качестве добавок, повышающих блеск осадка, однако последние не получили распространения. Недавно Пан¹ сообщил о хороших результатах применения в качестве такой добавки тиосульфата натрия, применяемого также в медной ванне (см. стр. 133) и особенно хорошо действующего при одновременном добавлении небольшого количества аммиака. Наилучшей является добавка 0,7—1,0 г/л тиосульфата и около 0,6 г/л NH_3 . Меньшее количество тиосульфата недействительно, большее вредно. Большие количества аммиака хотя и безвредны, но зато не производят требуемого действия.

Действие тиосульфата несколько слабее, чем действие сероуглерода. Обе повышающие блеск добавки при высоких плотностях тока (1,5 А/дм² и выше) оказываются более действительными, чем при низких.

Аммиак уже и раньше находил многократное применение для этой цели, например одновременно с сероуглеродом. В ваннах, содержащих аммиак, со временем образуется небольшое количество гремячего серебра, выпадающего в виде темного легко взмучиваемого осадка, если ванна систематически не фильтруется.

¹ F. P. 740663 Trans. Amer. Electrochem. Soc. LIX, 329, 1921.

Эфир, часто (особенно в США) применяемый вместе с аммиаком и сероуглеродом для повышения блеска осадка по Пфангаузеру¹, вызывает образование муты и осадка.

Все эти увеличивающие блеск добавки со временем улетучиваются и постоянно должны возмещаться. Если в ванну ошибочно добавлены слишком большие количества этих веществ, то избыток удаляется продуванием воздуха или нагреванием до 60° (исключение представляет тиосульфат).

Увеличение тонкозернистости, производимое этими добавками, одновременно обуславливает повышение твердости осадка. Однако повышение твердости может быть и следствием присутствия в ванне некоторых металлов, прежде всего солей никеля, как это имеет место и при рафинировании меди, и объясняется соосаждением небольшого количества никеля. По предложению Маршалля, чтобы поднять полируемость серебра, иногда применяется добавление комплексной цианникелькалевой соли. Наиболее сильное действие подобного рода достигается одновременным введением соли никеля и добавок, повышающих блеск.

1. ПРАКТИКА СЕРЕБРЕНИЯ

Почти одновременно осуществленное на практике Элкингтоном (Англия) и де Руольсом (Франция) гальваническое серебрение очень быстро получило широкое распространение и в течение долгого времени не изменяло своей методики. И в настоящее время (почти через 100 лет), как и тогда, основной составной частью ванны служит двойной цианид серебра, и только в количественном составе произошли некоторые изменения.

В качестве материалов ванны (сосуда) раньше применялась керамика, реже — эмалированные железо или чугун; современная же гальванотехника с полным основанием предпочитает пользоваться гуммированным железом, применяя которое можно изготовлять ванны любых форм и размеров.

Электролиз почти всегда производится при обыкновенной температуре (но не ниже 15°). Из слишком холодной ванны получают плохие пористые покрытия, которые еще и вследствие возросшего сопротивления ванны образуются много медленнее обычного. Повышение температуры до 30° целесообразно только при употреблении высоких (1—1,2 А/дм²) плотностей тока. Еще более высокие температуры, иногда до 60—80° (чего при нормальной работе, вообще говоря, делать не рекомендуется), применяются для получения очень тонких осадков серебра при наименьшей затрате времени.

При средних температурах ванны сохраняются чрезвычайно долго. Мне известны случаи, когда одни и те же ванны находились в употреблении, работая удовлетворительно в продолжение 12 и даже 15 лет.

¹ Galvanotechnik, 7 Aufl., s. 480.

Ход работы определяется главным образом природой подлежащего серебрению металла и толщиной изготавливаемого покрытия. Медь и ее сплавы можно серебрить без предварительной обработки, если хотят получить толстый осадок серебра. При слишком тонком слое серебра цвет меди будет сквозь него просвечивать; чтобы устранить это, медь покрывают тонким слоем латуни или, еще лучше, связывают ртутью.

Цинк, олово, свинец и сплавы этих металлов могут также непосредственно подвергаться серебрению; однако предпочитают предварительно покрывать их медью или латунью.

Железо, сталь, никель и никелевые сплавы обычно предварительно покрывают латунью или медью или связывают в растворе, указанном на стр. 248, но с применением тока. Если почему-либо не желают применять этих мер предосторожности, то серебрение приходится проводить в два-три приема: начинают в ванне, очень бедной серебром, с большим избытком цианида и только после закрытия основного металла переходят в обычную серебряную ванну.

Блюм и Хогабум¹ соответственно этому рекомендуют предварительно серебрить в растворе, содержащем:

1,5 г $\text{Ag}(\text{CN})_2$ [около 2 г $\text{KAg}(\text{CN})_2$]
 15 " CuCO_3
 51 " NaCN (или 68 г KCN)

После этого продолжать серебрение в ванне состава:

6,5 г $\text{Ag}(\text{CN})$ [9 г $\text{KAg}(\text{CN})_2$]
 51 " NaCN (или 68 г KCN)

и только после этого серебрить окончательно в ванне обыкновенного состава.

По латуни, никелю и его сплавам (нейзильбер, альпак и т. д.) при работе без связывания осторожность требует предварительного серебрения во второй из указанных ванн и только после этого можно переносить изделие в собственно серебряную ванну.

Предварительное серебрение стали в первой ванне служит для получения серебряного слоя, содержащего небольшое количество меди и облегчающего прочное приставание последующих слоев серебра. Этот слой выглядит совершенно белым.

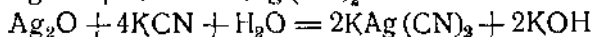
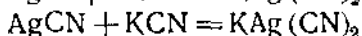
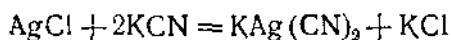
Алюминий и цинк целесообразнее покрыть сначала медью и обрабатывать далее как медь.

Взамен предварительного серебрения медь, олово, никель и сплавы никеля можно связывать ртутью (см. выше) и затем без дальнейшей обработки серебрить в обычной ванне. Связывание

¹ Principles of Electroplating, 2 Aufl. (New York), 1930, p. 355.

этих металлов осуществляется лучше всего опусканием их на несколько секунд в раствор цианистой ртути или в раствор, содержащий 2 г сулемы, 2 г хлористого аммония и 12 г цианистого натрия. При опускании в этот раствор обрабатываемый предмет покрывается блестящей, прочно держащейся голубовато-белой металлической пленкой, откуда и происходит английское обозначение blue dip.

При приготовлении ванны употребляют продажные сорта цианистого серебра или цианида серебра и калия, а также хлористого или металлического серебра (серебряные остатки) или иногда применяют окись серебра. Хлористое, цианистое серебро и окись серебра при действии цианистым калием можно непосредственно переводить в раствор, причем процессы протекают следующим образом:



Изменяется т. о. количество цианистого калия, расходуемого на 1 моль хлорида в два, а на 1 моль окиси — в четыре раза больше, чем на 1 моль AgCN . В качестве безвредного побочного продукта в первом случае получают хлористый калий, в последнем — едкую щелочь; цианистого калия вносят соответственно больше, чтобы иметь в ванне избыток цианида.

Для собственно серебрения рекомендуется ванна следующего состава:

AgCN — 24 — 36 г/л (что соответствует 20 — 30 г Ag)

KCN (общ.) — 25 — 38 г/л (что соответствует 12 — 19 г свободного KCN)

K_2CO_3 — 30 — 40 г/л (после продолжительного употребления ванны до 100 г)

Замена цианистого калия эквивалентным количеством цианистого натрия возможна, но не рекомендуется. Работа ведется при 18—24° при плотностях тока: максимальной 1 А/дм², средней (лучше) 0,8 А/дм² или еще более низкой. При серебрении плоских деталей можно применять высшую плотность тока при медленном движении в ванне деталей. При серебрении профилированных изделий лучше применять низшую плотность тока. Повышение плотности тока на всем обрабатываемом изделии или на отдельных его участках выше 1—1,2 А/дм² недопустимо.

Обычно же при серебрении неподвижных предметов употребляют приблизительно в два раза меньшую плотность тока. При очень легком серебрении движение обрабатываемого предмета излишне. При повышении температуры ванны до 30° плотности тока могут быть повышены на 50%; такое повышение возможно также при употреблении повышающих блеск добавок. Для последних изготовляют раствор определенной концентрации, который и доба-

вляют небольшими порциями в ванну. Такие растворы приготавливаются, например:

1. Сильным встряхиванием 0,5 г сероуглерода с 8 г цианистого калия на 1 л, с последующей фильтрацией. Через регулярные промежутки времени в ванну добавляют этого раствора из расчета 6 капель (0,3 см³) раствора на 1 л.

2. Из 0,5 г сероуглерода, такого же количества эфира и 5—8 г цианистого калия. Применение, как и в первом случае.

3. Из 100 г/л тиосульфата натрия. На 1 л раствора ванны добавляют 7—10 см³ раствора тиосульфата вместе с 3 см³ концентрированного раствора аммиака.

Избыток цианида соразмеряется приблизительно таким образом, чтобы всякий раз налицо было поровну связанного и свободного цианида. В этом случае ванна содержит по весу KCN приблизительно в 1,3 раза больше, чем металлического серебра.

По мере убыли свободного цианида его время от времени приходится добавлять, так как при слишком малом содержании цианида серебряные аноды покрываются окисью и перекисью серебра и труднее переходят в раствор, благодаря чему ванна обедняется серебром. При недостаточном содержании цианида присутствующий карбонат также замедляет и затрудняет анодное растворение серебра.

Недостаток цианида узнается по изменению светлосерого цвета анодов, характерного для нормальной работы ванны, на темный цвет, в то время как при слишком высоком содержании цианида их цвет все более приближается к цвету катодного серебра.

С тех пор как установлено, что присутствие углекислого калия оказывает благоприятное действие, его стали заблаговременно вводить в свежеприготовленные ванны в количестве приблизительно 30—50 г/л.

Местные обеднения ванны ионами серебра приводят к неравномерному полосатому или пятнистому осаждению серебра. Поэтому следует применять умеренное перемешивание ванны или движение катодов, которое излишне только при нанесении очень тонких осадков.

Так как ванны проводят ток довольно хорошо и работают только с низкими плотностями тока, то напряжение на клеммах в рассматриваемых случаях остается низким, колеблясь обычно между 1—2 В при расстоянии между электродами в 10—15 см.

Электролиз происходит почти со 100%-ным выходом по току, так что масса осадка может быть вычислена прямо из числа затраченных ампер-часов. В круглых числах считают, что 1 Ач осаждает 4 г серебра (теоретически 4,026 г). Конечно, нельзя упускать из виду, что серебро осаждается не только на предметах, подлежащих серебрению, но также и на завесках; на этот расход серебра следует вносить соответствующую поправку. Чтобы по возможности уменьшить количество осаждающегося таким образом серебра, с успехом применяют гуммированные завески для

уменьшения металлической поверхности, находящейся в растворе.

Толщина серебряных покрытий всегда очень незначительна; серебряный слой на промышленных изделиях имеет обычно толщину только 0,005 мм. Предметы потребления должны покрываться более толстым (0,015—0,030 мм) слоем этого довольно мягкого металла, иначе он скоро стирается¹. Наиболее мощное серебряное покрытие имеет толщину 0,055—0,06 мм. Серебрение требует от 10 мин. до 5 час., в зависимости от применяемой плотности тока и толщины изготавливаемого осадка.

Прекрасный цвет серебра под действием незначительных следов сероводорода, к сожалению, тускнеет и становится бурым. Неоднократно пытались защитить серебряное покрытие от действия сероводорода соосаждением цинка или кадмия. Близость потенциалов выделения этих металлов из цианистых растворов делает это возможным. Практика, однако, до сих пор не оправдала этого способа — оказалось трудным постоянно исправлять и контролировать ванну, чтобы получать более или менее равномерные осадки². Скорее вместо этого следует пользоваться в качестве защиты серебра от потускнения дополнительным покрытием его тончайшим слоем кадмия. Из всех неблагородных металлов кадмий ближе всех стоит к серебру, так что внешнему виду изделия таким покрытием будет нанесен наименьший ущерб:

Надежно защищает серебро от потускнения тонкое родиевое покрытие, цвет которого почти не отличается от цвета серебра.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И КОРРЕКТИРОВАНИЕ ВАНН

Контроль ограничивается определением концентрации серебра, свободного цианида, карбоната и хлорида. Серебро может быть определено весовым методом в виде хлорида или объемным в не содержащем цианиона растворе. И в том и другом случае пробу кипятят с избытком концентрированной серной кислоты до полного разрушения двойного цианида и до совершенного удаления возникающей синильной кислоты. Потом разбавляют раствор и осаждают серебро из раствора, содержащего его в форме сульфата, очень незначительным избытком соляной кислоты или титруют раствором роданистого калия с применением раствора железосаммачных квасцов в качестве индикатора до наступления розового окрашивания.

С в о б о д н ы й цианид определяется прямым титрованием раз-

¹ Столовое серебро имеет обычно толщину слоя 0,02 мм, тарелки и полые предметы для декоративных целей 0,015 мм. На остриях и зубцах серебрение усиливается до 0,03 мм. 1 г Ag, осажденный на 1 дм², дает покрытие толщиной около 0,01 мм.

² Aten a. Putten установили (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. XLIV, 861, 1925), что содержание 3% Cd уже портит цвет серебра появлением желтого оттенка. Они высказали взгляд, что допустимые количества кадмия слишком малы, чтобы дать эффект.

бавленной пробы раствором азотнокислого серебра; 1 см³ 0,1 N раствора азотнокислого серебра соответствует 0,013 г KCN или 0,0098 г NaCN.

Для приближенного определения содержания карбоната Брук и Хольмес¹ осаждают его посредством азотнокислого бария, фильтруют, промывают горячей водой, пока промывная вода не станет нейтральной, растворяют промытый осадок в избытке соляной кислоты известного титра и определяют после полного растворения ее избыток. В промывных водах то же определение повторяется отдельно.

Если хотят повысить содержание серебра в растворе на 1 г/л, то для этого нужно добавить 3,33 г двойной соли цианистого серебра и калия, содержащей 30% Ag, или 1,85 г KAg(CN)₂, или 1,33 г AgCl.

Для повышения содержания цианида на 1 г KCN в каждом литре добавляют на 1 л 1,29 г 50%-ного цианистого бария или 7,25 г его 20%-ного раствора. Содержание карбоната в растворе соответственно падает.

Добавлением 1 г AgCl связываются 0,6 г свободного КОН или 1,2 г свободного KCN².

¹ Trans. Faraday Soc. XVI, 527, 1921.

² Mitt. Forschungsinst. Edelmet., S. 24, 1933.

ГЛАВА XI

ЗОЛОТО

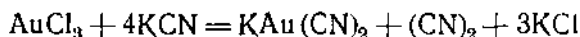
Из растворов своих простых солей золото осаждается в грубокристаллической форме и склонно при этом к образованию наростов. Золотые аноды не растворяются в растворе хлорного золота: на них выделяются газообразные хлор и кислород. В присутствии же соляной кислоты золото, реагируя с хлором, анодно растворяется. Электролит в этом случае содержит золотохлористоводородную кислоту, диссоциирующую в растворе на H^+ и $AuCl_4^-$.

Золотохлористоводородная кислота может быть получена в форме хорошо выраженных кристаллов состава: $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ или $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$. Кристаллы содержат 48% Au и часто служат исходным материалом для приготовления ванн.

Очень тонкозернистые золотые осадки получаются при электролизе двойных цианистых соединений и из железистосинеродистых ванн (см. ниже). Поэтому при электролитическом золочении этим электролитам отдается предпочтение и растворы золотохлористоводородной кислоты применяются только в исключительных случаях, когда, например, желают дополнительно усилить тонкие покрытия, полученные в растворах комплексных солей.

Но при изготовлении ванн обычно исходят из золотохлористоводородной кислоты или хлорного золота, получаемого растворением металлического золота в царской водке при умеренном нагревании. Повышения температуры свыше 100° следует при этом избегать, так как оно ведет к образованию труднорастворимого хлористого золота $AuCl$ или даже распадению хлорида на элементы.

Из хлорного золота двойной цианид получается обработкой его цианидом щелочного металла при одновременном восстановлении по уравнению



с выделением газообразного циана и образованием хлористого калия, причем золото в этом соединении находится в виде одновалентного. Играет ли при электролизе какую-нибудь роль примесь хлористого калия, еще с достоверностью не установлено, но некоторые авторы высказывают мнение, что она является причиной появления красноватых пятен на покрытии. Если желают приготовить электролит, совершенно не содержащий KCl , то добавлением цианида осаждают цианистое золото, фильтруют и растворяют в растворе цианистого калия или исходят из техниче-

ского AuCN , содержащего в чистом виде 88% Au , и переводят его в раствор с помощью KCN . Можно также осадить гремучее золото аммиаком и после декантации и промывания получить из него двойной цианид обработкой KCN , которым аммиак вытесняется. В сухом виде гремучее золото очень взрывчато, но в воде оно безопасно в обращении. 1 Ah теоретически может осадить 7,3 г Au из Au^+ или 2,43 г Au из Au^{3+} .

1. СОСТАВ ВАНН

Ванны, главной составной частью которых является двойной цианид, долгое время были единственными и сейчас еще применяются чаще других. Двойной цианид калия при применении растворимых анодов предпочтительнее, чем двойной цианид натрия, так как ионы натрия пассивируют аноды, замедляют их растворение и приводят к уменьшению содержания золота в растворе, как это установлено исследованиями Коэна и Якобсона¹. Это влияние катиона на анодное поведение металла объясняется ими образованием труднорастворимого слоя ауоцианида натрия, покрывающего аноды. Поэтому не важно, какая соль натрия явилась источником Na^+ , поскольку это не изменяет растворимости ауоцианида натрия.

Содержание золота в ванне можно варьировать в широких пределах, на практике же его всегда приходится поддерживать довольно низким, примерно в интервале 0,4—8,5 г/л Au . При употреблении нерастворимых анодов содержание золота в ванне в последней стадии электролиза сводится к минимуму. Но даже из растворов, бедных золотом, еще можно получить плотные, тонкозернистые золотые осадки. На оттенок осажденного золота кроме концентрации влияют также плотность тока и температура.

Чем беднее золотом ванна, чем она холоднее, чем при прочих равных условиях выше плотность тока (конечно, не настолько, чтобы осадок стал темным или губчатым), тем бледнее и зеленоватее цвет золота. Вообще говоря, условия, приводящие к осаждению тонкозернистого металла, одновременно приводят к посветлению его окраски, в то время как условия, способствующие осаждению грубозернистого металла, делают осадок красноватым.

Избыток цианида, как правило, должен быть достаточно низким или, вернее, не настолько высоким, чтобы затруднять нормальное растворение анодов.

Коэн и Якобсон (1. с.) нашли, что аноды растворяются количественно, если электролит содержит 1—3% свободного цианистого калия, и что анодный выход по току не достигает 100%, если содержание цианистого калия больше или меньше указанного. Если оно меньше 1%, то часть тока на аноде расходуется на разряд OH^- и выделение кислорода, и аноды окрашиваются в темный цвет; если оно больше 3%, то раствор в непосредствен-

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. LV, 321, 1907.

ной близости с анодами, вероятно вследствие образования парациана, окрашивается в темный цвет, золото начинает растворяться медленнее, и на аноде выделяется небольшое количество газа.

На практике концентрацию свободного цианида обыкновенно поддерживают ниже той границы, при которой на аноде достигается 100%-ный выход по току, так как и катодный выход по току никогда не бывает 100%-ным. Даже при плотностях тока, меньших $0,05 \text{ А/дм}^2$, он достигает лишь 95%, а при повышении плотности до $0,1\text{—}0,2 \text{ А/дм}^2$ опускается до 65% и ниже. При прочих равных условиях он падает с уменьшением концентрации золота. Увеличение концентрации свободного цианида ведет к осаждению бледного металла.

Повышение плотности тока выше $0,1 \text{ А/дм}^2$ при комнатной и выше $0,2 \text{ А/дм}^2$ при повышенной температуре сопровождается осаждением губчатого золота. Это наступает тем легче, чем ниже содержание золота и температура, при которой работает ванна.

Чтобы можно было применить более высокие плотности тока, не вызывая, однако, этим образования губки, в электролит обычно добавляются проводящие соли, например щелочные фосфаты и сульфаты, преимущественно натриевые, хотя последние и затрудняют анодное растворение. Такая добавка вызывает несколько бледную окраску золотого покрытия.

Так как длительное сохранение условий, при которых анодный выход по току в точности соответствует катодному, невозможно, то содержание золота в ванне меняется во время работы. По большей части оно увеличивается, что побуждает иногда завешивать только часть анодов из золота и наряду с золотыми завешивать аноды из графита, что, однако, может привести к загрязнению ванны. Лучше употреблять платиновые аноды. Очень тонкое золочение иногда производится даже без золотых анодов — с одними нерастворимыми анодами в ваннах, в которых концентрация золота задается так, что оно в конце работы истощается почти полностью.

Однако, как правило, предпочитают пользоваться ваннами, богатыми золотом, чтобы можно было проводить электролиз с более высокими плотностями тока и, следовательно, в более короткое время. Если желают работать без проводящих солей, то для этого растворяют в $15\text{—}18 \text{ г}$ цианистого калия $4\text{—}5 \text{ г}$ Au в форме цианистого золота (или, за неимением последнего, гремучего золота). При повышенной температуре (приблизительно 60°) такая ванна дает хорошие золотые осадки при катодной плотности тока около $0,2 \text{ А/дм}^2$.

Если применяют проводящие соли, то содержание золота можно значительно понизить, пользуясь, например, ваннами следующего состава (в г/л):

Au	22	$\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. . .	4—840
KCN	152	Na_2SO_3	— 20

и повышая плотность тока при $60\text{—}80^\circ$ до $0,4\text{—}0,5 \text{ А/дм}^2$.

Чтобы получать твердые осадки или придать золоту особые оттенки, в ванну вводят малые количества солей других металлов.

Малые добавки никеля способствуют осаждению твердых золотых осадков, не производя при этом заметного изменения их цвета, так как никель соосаждается вместе с золотом лишь в очень незначительных количествах. Он добавляется в виде карбоната в количествах 0,6—1 г/л.

Медь соосаждается в больших количествах, придавая красноватое окрашивание золотому покрытию и немного повышая его твердость. Ее тоже лучше добавлять в форме карбоната или двойного цианида в концентрациях 0,6—1 г/л.

Мышьяковистая кислота или карбонат свинца, добавляемые в ванны после растворения в NaOH, сообщают металлу зеленоватый цвет.

Белое золото можно получить или повышением количества добавляемого никеля до 4—5 г/л или добавлением двойного цианида серебра, или олова, хрома и т. д.

Во всех этих случаях осаждаются малые количества постороннего металла вместе с золотом или сплавы обоих металлов. Гальванотехника еще не в состоянии электролитическим путем осадить определенного постоянного состава сплавы из смешанных солевых растворов¹. При золочении прежде всего обращают внимание на тон окраски. Более тонкие нюансы в окраске достигаются лишь эмпирическим путем.

Железистосинеродистые ванны применяются реже, чем ванны с двойным цианидом². Это в значительной степени объясняется настолько плохой растворимостью в них золотых анодов даже при наиболее благоприятных условиях, что приходится прибегать к употреблению нерастворимых анодов. Но в последнее время Павек и Вейнер³ указали условия, при которых анодный выход по току только немного отстает от катодного и когда осаждение золота можно проводить при несравненно более высоких плотностях тока, именно 4—6 А/дм²⁴.

Электролит для ванны изготавливается внесением хлорного золота или золотохлористоводородной кислоты в раствор железистосинеродистого калия, причем выпадает берлинская лазурь, которая добавлением карбоната натрия переводится в основной карбонат железа. Осадок отстаивают в теплом месте и фильтруют.

¹ Несколько лучший продукт получается при осаждении различных металлов слоями один за другим, с последующим превращением их в сплав. Подобные результаты дает новый способ Винклерера, применяющего пульсирующий постоянный ток.

² Целый ряд из предложенных рецептов ванн составлен Бейтелем (Z. angew. Chem. XXV, 996, 1912).

³ Z. Elektrochem. XXXVI, 972, 1930.

⁴ На золотых анодах по Армстронгу, Химсуорсу и Бутлеру (Proc. Roy. Soc. Amer. CXLIII, 89, 1933) образуется кислородная пленка, которая устраняется восстанавливающими веществами (в том числе железистосинеродистым калием) благодаря их деполаризующему действию.

Авторы рекомендуют следующие соотношения концентраций (в г/л):

Золотохлористоводородной кислоты . . .	50
Карбоната натрия (безводного) . . .	50
Железистосинеродистого калия . . .	200

и применение катодных плотностей тока 4—6 А/дм² при 70°. На холоду из раствора выпадают кристаллы, снова растворяющиеся при нагревании.

При расстоянии между электродами в 4—6 см, при 70° и плотности тока 4—6 А/дм² напряжение на клеммах составляет 1,2—1,5 В. Получаемые золотые осадки ровны и гладки и остаются такими даже при 1-час. продолжительности электролиза с применением высоких плотностей тока и, следовательно, при получении относительно толстых покрытий (около 0,09 мм). При еще большем повышении плотности тока осадки приобретают буроватый цвет, хотя все еще прочно пристаю к нижележащему металлу. При полировке к ним снова возвращается их нормальный золотой цвет. Понижая перед концом золочения плотность тока, можно исправить цвет осадка, потемневшего в результате чрезмерного повышения плотности тока.

Золото в этих ваннах отчасти содержится в трехвалентной форме. Неизвестно соотношение разряжающихся количеств трех- и одновалентного золота, так как катодный процесс подробно не изучен; доля тока, расходуемая на разряд водорода, не определялась и т. д. Выход по току, пересчитанный на трехвалентное золото и достигаемый при указанных рабочих условиях, колеблется в пределах 150—190% (следовательно 50—63% в пересчете на одновалентное золото). Анодный выход по току ниже — он составляет 115—180%, и раствор поэтому обедняется золотом; с падением концентрации золота катодный выход по току уменьшается, а анодный растет.

Анодный выход падает с возрастанием анодной плотности тока, поэтому, чтобы выход держать высоким, рекомендуется применять аноды, размеры которых в несколько раз (около 5) больше катодных.

Напротив, катодный выход по току при возрастании плотности тока сначала повышается, но, достигнув максимума, начинает убывать при все еще возрастающей силе тока. Это иллюстрируется рядом следующих опытов:

Плотность тока, А/дм ²	6,5	4,4	2,3
Анодный выход по току, %	13,0	77,0	90,0
Катодный	65,0	118,0	43,0

Если анодную плотность тока уменьшить в пять раз по сравнению с катодной, то разница в выходах будет уменьшаться в следующей последовательности:

Анодная плотность тока, А/дм ²	1,4	1,2	1,2
Катодная	7	6	6
Анодный выход по току, %	110	119	145
Катодный	153	173	190

Таким образом анодный выход по току все же остается меньшим, и ванна с течением времени все более обедняется золотом. Для поддержания нужного состава ванны время от времени должна добавляться соль золота, причем вместе с ней вводятся анионы, изменяющие состав ванны. Вызванное этим изменение рабочих условий, способ и частота необходимой регенерации или обновления ванны не описывались.

От золотых покрытий требуется прежде всего, чтобы они хорошо приставали и покрывали нижележащий металл совершенно сплошным и блестящим слоем определенного цвета.

Систематические исследования изменения плотности покрытия с изменением рабочих условий, к сожалению, еще неизвестны. Из растворов своего двойного цианида золото осаждается с такой степенью тонкозернистости и плотностью, которые близки к этим величинам для осадков, полученных из соответствующих медных и серебряных ванн.

Так как в преобладающем большинстве случаев довольствуются чрезвычайно тонкими золотыми покрытиями, то получение их достаточно блестящими не представляет никаких трудностей, если основной металл перед золочением был хорошо отполирован. Дополнительная механическая обработка вследствие неизбежной при этом потери высокоценного металла по возможности избегается. Однако при производстве толстых покрытий она едва ли устранима. Так как в растворах двойных цианидов возможно применение лишь очень низких плотностей тока, то толстые покрытия обычно готовят усилением тонких, полученных в цианистых ваннах, в ванне, содержащей 16—32 г Au в виде хлорзолотой кислоты. Описанная железистосинеродистая ванна Павека и Вольфа открывает возможность получать мощные осадки только одной рабочей операцией в форме, не требующей дополнительной обработки.

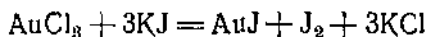
Цвет золотого покрытия, согласно опыту, можно до известной степени регулировать изменением рабочих условий; однако при тонком золочении он зависит от цвета покрываемого металла (красного цвета меди, белого цвета никеля и серебра и т. д.), просвечивающего сквозь тонкую пленку золота. Поэтому тонкое покрытие часто производят по латуни или же назначенный к золочению металл сначала электролитически покрывают латунью.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВАНН

Для определения золота разрушают двойной цианид и или осаждают металлическое золото или переводят его в треххлористое золото, количество которого устанавливается йодометрическим путем.

Например 50 см³ раствора ванны нагревают с избытком соляной кислоты, осаждают золото избыточным количеством, приблизительно 0,5 N раствора сернокислого железа, дают отстояться,

фильтруют, прокаливают и взвешивают металлическое золото; или после обработки соляной кислотой выпаривают до влажной солевой массы (золотохлористоводородной кислоты), причем следует избегать сильного нагревания (см. стр. 258), смешивают с избытком раствора иодистого калия и титруют выделяющийся по уравнению



свободный иод после прибавления индикатора раствором тиосульфата натрия известного титра.

Свободный цианид может быть определен способом, одинаковым с применяющимся для соответствующих медных и серебряных ванн.

ГЛАВА XII

СВИНЕЦ

Способность свинца осаждаться из раствора большинства своих солей в грубокристаллической, шероховатой, а часто в игольчатой или губчатой форме, долгое время представляла значительные затруднения при электролитическом свинцевании. При свинцевании из уксуснокислых, лимоннокислых, муравьинокислых или азотнокислых растворов для получения удовлетворительных покрытий было необходимо периодически извлекать покрываемые предметы из ванны для обработки их проволочной щеткой (крацовки). Добавка коллоидов уменьшает тенденцию к образованию наростов и бороды в совершенно недостаточной степени¹.

В качестве растворов для электролитического свинцевания в присутствии 10 г/л клея или желатины применялись хлорнокислые и кремнефторводородные электролиты. Осадки, даваемые этими ваннами, были более гладкими и ровными по сравнению с полученными из ранее названных растворов², но все же они не удовлетворяли всем требованиям. Наилучшие осадки получаются из бромфтористоводородных растворов, которые (как и кремнефтористоводородные), несмотря на то, что рекомендовались еще в 1886 г. Лейхсом³, нашли применение только после подробных исследований Блюма и его сотрудников⁴.

Удельный вес электролитически осажденного свинца колеблется в пределах 11,2—11,4; при осаждении из растворов солей, содержащих свинец в форме двухвалентного Pb^{++} и свободных от коллоидов, выход по току составляет почти 100%⁵; в растворах, содержащих коллоид, он ниже на 5—10%. Каждый ампер-час осаждает 3,600—3,865 г (последнее число находится в соответствии с электрохимическим эквивалентом). При получении гладких осадков затрата 1 Ач/дм² дает толщину покрытия в 0,03—0,034 мм.

¹ См., например, Marc, Z. Elektrochem. XIX, 431, 1913; Mathers a. Mc. Kinney, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XXVII, 131, 1915.

² Sepp, Z. Elektrochem. XI, 229, 1905; Betts, Electrochem. Ind. 1, 407, D. R. P. 198288.

³ D. R. P. 38193.

⁴ Trans. Amer. Elektrochem. Soc. XXXVI, 243, 1919. Это описание менее подробно и обстоятельно, чем другие работы этого выдающегося автора.

⁵ Количественное осаждение свинца используется в свинцовом кулометре для прецизионных измерений (Betts a. Kern, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. VI, 67, 1904).

Электролитическое свинцевание имеет большое значение для покрытия металлов, не поддающихся свинцеванию горячим способом вследствие сплавообразования, и прежде всего для свинцевания чугуна и алюминия, или же таких металлов, как например платина, которые отчасти растворяются в расплавленном свинце.

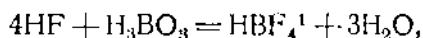
Изделия из меди и ее сплавов, трудно поддающиеся свинцеванию, лучше предварительно слегка отникелировать или облудить.

В то время как электролитные металлы обнаруживают твердость большую, чем металлы переплавленные, электролитическое свинцовое покрытие мягче, чем изготовленное горячим способом. Поэтому оно подвержено более быстрому изнашиванию и, чтобы служить прочной защитой, должно наноситься в относительно толстых слоях.

Хотя по Блюму для многих целей достаточна толщина слоя уже от 0,075 мм, однако покрытия, совершенно устойчивые против воздействия сильно коррозионноактивных агентов, должны обладать толщиной 0,25—1,75 мм, хотя уже покрытия толщиной от 0,25 мм почти лишены пор.

При испытании освинцованной железной детали на пористость ее предварительно промывают разбавленной серной кислотой, чтобы удалить железо, которое могло попасть случайно на поверхность осадка, и затем подвергают действию раствора 10 г железосинеродистого калия в 1 л 2%-ной серной кислоты. Незащищенные участки железа тогда будут иметь вид голубых пятен.

Для приготовления электролита сначала получают борофтористоводородную кислоту постепенным добавлением при помешивании борной кислоты к плавиковой кислоте:



и в ней по охлаждении осторожно растворяют карбонат или гидроксид свинца.

Для получения тонких покрытий — приблизительно до 0,125 мм, Блюмом рекомендуется следующий состав ванны (в г/л):

Основной карбонат свинца	142
HF	120 (или 240 г 50%-ной плавиковой кислоты)
H_3BO_3	106
Клей	0,2

Этот раствор обладает удельным весом 1,17 (или 21° Вё); тонкие покрытия получают в нем при плотности тока 2—3 А/дм², толстые — только при 1 А/дм².

Для получения толстых покрытий или при применении высоких плотностей тока Блюм рекомендует вдвое увеличивать кон-

¹ Вероятно, кислота испытывает далеко идущую полимеризацию, и поэтому формула соответствует не действительному составу, а только соотношению количеств образующих ее элементов.

центрацию компонентов ванны; удельный вес раствора в этом случае повышается до 1,34, что соответствует 37°Вé .

Избыточная борофтористоводородная кислота повышает проводимость ванны и тонкозернистость осажденного металла и уменьшает дендритообразование (treeing); 50%-ный избыток борофтористоводородной кислоты уже удваивает проводимость. Вышеуказанный состав ванны предусматривает именно такой избыток кислоты; раствор приблизительно 1 N по свинцу и 1,5 N по кислоте.

Величина потенциалов по Ферстеру и Блюму представлена в табл. 24.

Таблица 24

Электрод	$V(e_h = 0)$	
	Ферстер	Блум
$\text{Pb} \text{PbNO}_3 \text{ N}$	-0,148 -0,151	-0,156
$\text{Pb} \text{Pb}^{++} \text{ N}$	-0,120	—
$\text{Pb} \text{Pb}^{++} 0,1 \text{ N}$	-0,149	—

Изменение важнейших констант при изменении состава ванны по Блуму представлено в табл. 25.

Таблица 25

Нормальность раствора		Уд. вес	Сопротивление $\Omega/\text{см}$	Потенциал V
Pb	HBF_4			
1,0	1,0	1,16	9,2	-0,146
1,0	1,5	1,17	4,5	-0,167
1,5	1,5	1,23	6,8	-0,143
1,5	2,25	1,25	3,5	-0,168
2,0	2,0	1,32	5,6	-0,145
2,0	3,0	1,34	3,1	-0,173

Приведенный состав ванны с 0,4 г/л клея можно рекомендовать для большинства целей. В ванне с неподвижным электролитом работают при плотности тока 1—2 А/дм²; при движении электролита катодную плотность тока можно повысить до 3,8 А/дм². Перемешивание ванны очень выгодно, если оно производится механическим путем, например движением электродов, циркуляцией раствора или работой мешалок из гуммированного железа или при отсутствии такового — из дерева. Однако перемешивание ни в коем

случае не должно производиться продуванием воздуха, который переводит свинец в высшую степень окисления и вызывает образование губки на катоде.

Повышение плотности тока ведет в соответствии с общим правилом к повышению тонкозернистости, но также легко приводит и к дендритообразованию (treeing) катодного свинца.

Рассеивающая способность свинцовой ванны незначительна, сцепляемость достаточна только при тщательной очистке катодной поверхности и только на металлических поверхностях, свободных от водорода. Поэтому железные или стальные предметы не должны предварительно травиться в кислотах или катодно поляризоваться, так как при этих процедурах всегда поглощается водород, который вредно влияет на сцепление осаждающегося на них свинца, и последующее нагревание даже может вызывать его отслаивание. Лучше всего очищать катоды пескоструйным аппаратом. Если кислотное травление неизбежно, то обрабатываемые предметы перед свинцеванием необходимо дегазировать.

Свинцовые осадки наиболее мягкие из всех металлических осадков, получаемых в настоящее время электролитическим путем; было бы, конечно, желательно повысить их твердость с помощью подходящих добавок или каким-либо другим путем. Однако такие добавки до сего времени не найдены.

Электролиз лучше всего проводить в гуммированных ваннах. В случае отсутствия таковых можно обойтись и деревянными или керамиковыми ваннами, асфальтировав их. Применяемые аноды изготовляют из прокатанного свинца, легко переходящего в раствор. В присутствии коллоидных добавок содержание свинца в ванне изменяется крайне медленно.

Свежеосажденный электролитный свинец имеет светлосерый цвет, переходящий, однако, со временем в темносерый до черного.

Так как Фрелих, Кларк и Аборн считают¹ наилучшей перхлоратную ванну, то здесь следует указать состав и этого электролита, хотя по нашим опытам она не заслуживает рекомендации в такой степени, как борофторидная ванна (табл. 26).

Добавка клея, существенно повышающая гладкость катодных покрытий из фторидной ванны, но одновременно уменьшающая степень сцепления их с основным металлом (особенно, если катоды до погружения в ванну опускались в разбавленный раствор клея², см. стр. 108), по Мазерсу³ вредна и в перхлоратной ванне, тогда как пептон или, лучше, гвоздичное масло действуют благоприятно. В молочнокислых и уксуснокислых ваннах все эти добавки не дают хороших результатов.

Как в борофторидной, так и в перхлоратной ванне электролиз обыкновенно проводится при комнатной температуре, так как по-

¹ Z. Electrochem. XXXII, 295, 1926; Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLIX, 369, 1926.

² Marie u. Thon, l. c.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XXIII, 153, 1913.

Таблица 26

Компоненты	По Мазерсу	По Хюгсу	По Сименс-Гальске
Перхлорат свинца, г/л	40—70	42	80
Хлорная кислота, г/л	—	22	25
Пептон, г/л	0,5	0,5	—
Гвоздичное масло	—	—	Несколько капель
Плотность тока 1—2 А/дм ²			

вышение температуры, например до 50°, делает осажденный металл грубозернистым.

Содержание свинца в ванне определяется лучше всего осаждением серной кислотой. Количество осадка измеряется или взвешиванием или центрифугированием в калиброванной трубочке.

Мазерс, повидимому первый предложивший и подробно исследовавший рафинирование свинца из перхлоратных растворов, в последнее время¹ дал описание осаждения этого металла из растворов дитионовой кислоты. Он считает эту ванну по меньшей мере такой же хорошей, как и вышеназванные; однако изготовление этой ванны (по старому, хорошо известному способу Майера) стоит дорого и очень сложно.

Из растворов, содержащих 4,6% дитионовокислого свинца PbS_2O_8 и около 1,7% свободной дитионовой кислоты ($H_2S_2O_8$) получаются очень хорошие осадки при плотности тока около 1 А/дм² при комнатной температуре и при добавке клея с крезолом или β-нафтолом и т. п. Анодный и катодный выходы по току лишь незначительно отклоняются от 100%. Ванна со временем обогащается свинцом и обедняется кислотой, однако это легко исправляется добавлением небольших количеств серной кислоты.

¹ Batemann a. Mathers, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. LXIV, 283, 1933.

ГЛАВА XIII

ОЛОВО

Легкость и быстрота горячего лужения завоевали этому способу почти исключительное преобладание в производстве, оттеснив электролитический способ в те очень ограниченные области, где горячий способ оказался почему-либо неудобным, например вследствие недопустимости нагревания, легкости сплавообразования и т. п. Главное преимущество последнего способа по сравнению с первым — беспористость и меньший расход олова — не так значительно, чтобы играть какую-нибудь роль в хозяйственном отношении, и, конечно, отступает перед качественной разницей между блестящим (например белая жемчужина, обладающая зеркальным блеском) продуктом, полученным погружением в жидкое олово, и матовым мало привлекательным электролитическим покрытием. Последующим нагреванием электролитического покрытия в подходящей среде можно придать ему блеск, почти (но не совсем) одинаковый с блеском предметов, луженых горячим способом, однако при этом электролитический процесс теряет ценность своей простоты. Все это делает понятным узость применения современного электролитического лужения и его все еще малую популярность, несмотря на ряд хороших качеств покрытия, произведенного по этому способу: плотность, гладкость, значительная толщина в случае надобности и т. д.

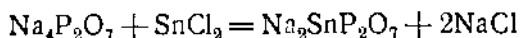
Для электролиза используются как щелочные, так и кислые растворы. В первых при неблагоприятном режиме ванны осадок легче склонен к образованию губки, в последних наблюдается тенденция к образованию игл, настолько яркая, что долгое время вообще считалось безнадежным получение из них нормальных ровных осадков.

Щелочные электролиты содержат четырехвалентное, кислые — двухвалентное олово: верхние границы применяемых плотностей тока в первом и во втором случае соответственно равны 2 и 6—10 А/дм². Щелочные ванны обладают чрезвычайно большой рассеивающей способностью и преимуществом большего постоянства, хотя здесь следует указать на их склонность стареть (помутнение) вследствие образования β -оловянной кислоты.

Вначале электролиз проводился в растворах станнита с избытком едкого натрия и добавкой повышающих гладкость веществ или цианида. В таких растворах можно было получать довольно хо-

рошие тонкие (и только такие) покрытия при 50—70° и плотности тока около 1 А/дм².

Лоттермозер и Брэм¹ приготавливали ванны из хлористого олова, едкого натрия и пирофосфорнокислого натрия с образованием по уравнению



станнопирофосфата, дающего вследствие комплексообразования гладкие осадки.

Действие станноионов, вызывающих² образование губки или шероховатости, привело к употреблению ванн с добавкой окислителей, например перекисей, и перселей, предотвращающих образование в растворах соединений двухвалентного олова³ и используемых также для извлечения олова из растворов с применением нерастворимых анодов.

Пригодными оказались ванны следующего состава (в г/л):

Станнат натрия	80—240
Едкий натрий	10—50
Перекись водорода	2—4

Коллоидные добавки облегчают осаждение гладкого металла, хотя и не являются безусловно необходимыми.

Как показал Неф⁴, олово анодно переходит в раствор преимущественно в форме станноионов, которые в дальнейшем отчасти окисляются на анодах в станноины. Поэтому отношение количеств — станноины: станноины — изменяется с режимом работы ванны.

Добавлением окислителей концентрацию станноионов в растворе можно сохранять настолько низкой, что они уже не будут препятствовать получению нормальных катодных осадков; однако еще не удавалось повести процесс так, чтобы соблюдалось более или менее точное равновесие между анодно образующимися и катодно разряжающимися станноинами.

Состав ванны должен поэтому часто исправляться. Так как при работе с растворимыми анодами он изменяется сильнее, чем при употреблении нерастворимых анодов (Fe или Ni), то последние удобнее.

В обоих случаях лучшие результаты получаются при температуре ванны 60—70°. Получаемые при этих условиях оловянные осадки хорошо покрывают при толщине 0,015—0,02 мм.

Плотность тока, допустимая в таких ваннах, слишком низка и не позволяет достаточно быстро совершать лужение, чтобы их можно

¹ Z. Elektrochem. XXVII, 573, 1921.

² Станноины переходят в станноины и металл, который, осажаясь на катоде, делает его шероховатым или губчатым.

³ Способ Сименс-Гальске. Осаждение олова с нерастворимыми анодами; Proctor, Metal Ind. (New York), p. 267, 1929; Oplinger, ibid., p. 529, 1931.

⁴ Diss., Dresden, 1911.

было использовать, например, для технического производства белой жести.

Кислые ванны стали представлять большой интерес с того времени, когда опыт показал, что тенденция олова к образованию игл в этих ваннах может быть почти совершенно устранена добавлениями ароматических сульфокислот¹.

Ферстер и его сотрудники серией прекрасных опытов доказали, что это действие производится не самими сульфокислотами, но содержащейся в них в незначительном количестве примесью еще недостаточно выясненной химической природы. Эта, вероятно капиллярно-активная примесь, возникающая, повидимому, при сульфировании в количествах, зависящих от температуры и времени, попадает в виде следов и в оловянные осадки. Она исчезает, следовательно, со временем из электролита, вызывая при этом изменение его свойств.

По Ферстеру² хорошие результаты достигаются в электролитах, состоящих из:

SnSO ₄	54 г/л (0,25 N)
H ₂ SO ₄	15 " (0,15 N)
Крезолсульфоновая кислота	30 " (0,16 N)

Наиболее пригодной из крезолсульфоновых кислот является мета-кислота. Для ее получения смешивают в молярном отношении метакрезол с концентрированной³ серной кислотой. При сливании жидкости самопроизвольно разогреваются до 80—90°. Для завершения реакции температуру повышают до 100—110° и поддерживают около часа. Полученный таким путем продукт может после охлаждения непосредственно добавляться в раствор сернокислого олова; он получается краснобурым, если исходным продуктом был технический крезол, и почти бесцветным, если таковым был чистый крезол. В первом случае ванна вначале дает темносерое олово, которое затем заменяется плотным и серебристо-белым металлом. Приготовленная из чистого крезола ванна с самого начала дает светлый и плотный металл.

Тонкое лужение в подобных ваннах проводится при плотности тока 4 А/дм², однако для производства толстых покрытий плотность тока приходится уменьшать. Соответственно более высокие плотности тока можно применять при сильном перемешивании электролита, при добавках желатины и т. д. При благоприятных обстоятельствах мы повышали плотность тока до 10 А/дм², не вызывая осаждения неровного или темного металла. Какое время ванна может работать оставаясь неизменной, еще не выяснено.

¹ Mathers, Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLV, 449, 1924; Schlötter, D. R. P. 299792.

² Foerster u. Fischer, Z. Elektrochem., XXXII, 525, 1926; Foerster u. Klemm, *ibid.*, XXXV, 409, 1929; Foerster u. Deckert, *ibid.*, XXXVI, 901, 1930.

³ Дымящейся. *Ред.*

[Однако В. И. Лайнер¹ установил, что в кислые оловянные ванны можно взводить крезол или фенол и без предварительного их сульфирования. Если применять технические продукты, то хотя в первое время осадки получаются серыми, но мелкокристаллическими, так что предварительное сульфирование вовсе не является обязательным. Кроме того, следует отметить, что введение несulfированных технических крезола или фенола предохраняет олово от окисления до четырехвалентного, образующегося из Sn^{++} при взаимодействии с кислородом воздуха; окисление происходит лишь в крайне незначительной степени. Поэтому в таких ваннах вполне возможно применять воздушное перемешивание.]

Теоретически можно осадить 2,22 г олова на 1 Ah из раствора двухвалентного или половину этого количества из раствора четырехвалентного олова. Практически из крезолосульфоновых растворов на 1 Ah получают около 2 г.

Электролитическое лужение распространено меньше, чем горячее. В основном оно применяется для лужения медной проволоки, требующей дополнительной изоляции резиной. Здесь олово защищает медь против разъедающего действия содержащейся в резине серы. Многократные попытки электролитического получения белой жести не давали удовлетворительных результатов, хотя покрытие 1 м² жести электролитическим путем требует лишь около 12 г Sn, тогда как при горячем способе для этой цели расходуется, как правило, 20—30 г Sn².

Хозерсом, Кларком и Макнотеном (Electropl. and Depos. Techn. Soc., London, p. 101, 1934) было проведено весьма обширное и обстоятельное исследование по электролитическому осаждению олова из щелочных растворов.

Эти исследователи подтверждают уже известные результаты, что воспроизводимое получение гладких, плотных, матовых оловянных осадков до нескольких миллиметров толщины из стannатных растворов возможно, если содержание в растворе Sn^{++} не превосходит 0,2 г/л. При более высоком содержании стannата олово осаждается в губчатой форме.

Изменение концентрации Sn^{++} (в пределах от 17 до 85 г/л) в растворе не оказывает заметного влияния на внешний вид осадка, однако катодный выход по току падает с падением содержания Sn^{++} ; в благоприятных случаях он может достигать круглым числом 90% и соответственно растет при повышении температуры. Так как внешний вид осадка, получаемого при высоких температурах, тоже становится лучше, то электролиз рекомендуется вести при 70—75°.

В данных условиях при плотности тока 0,5—2 А/дм² получаются светлые, гладкие и плотные осадки. При плотностях тока

¹ Частное сообщение, любезно сделанное автором.

² Но электролитическое олово, как правило, быстро корродирует под действием консервных соков. *Ред.*

приблизительно 2—10 А/дм², особенно в непроработанных ваннах, осадок становится темнее, но при еще более высокой силе тока он опять получается светлым и тонкозернистым. Его твердость составляет 8—9 Нв.

При средних и низких плотностях тока содержание в растворе свободного NaOH соответствует 20 г/л, при высоких плотностях тока увеличение количества едкой щелочи (приблизительно до 50 г/л) затрудняет осаждение темного металла. Однако с возрастанием в растворе содержания едкой щелочи понижается катодный выход по току.

Присутствие карбоната в растворе понижает таким же образом катодный выход по току, не влияя на внешний вид осадка.

Рассеивающая способность ванны настолько значительна, что, например, короткую (10 см длины) трубку удастся облудить и с наружной и с внутренней стороны одновременно без внутреннего анода.

Исследование осадков по методу, указанному Макнотеном, Кларком и Притчерсом (J. Iron Steel Co, 1, 159, 1932), показывает, что только осадки при толщине, большей 0,0125 мм, препятствуют ржавлению нижележащего железа при 6-час. обработке в дегазированной воде при 90—95°. Но для практических целей рекомендуется применение по крайней мере в три раза больших по толщине осадков.

Анодно олово переходит в раствор в виде двухвалентного. Поэтому при работе с растворимыми анодами состав ванны изменяется в нежелательном направлении; возрастающее содержание станносоли приводит, наконец, к осаждению губчатого продукта, если не приняты контрмеры. Одной из таких мер является, например, применение нерастворимых анодов (Fe лучше Ni).

Во время электролиза с нерастворимыми анодами ванна обедняется оловом и, наоборот, содержание в ней свободной едкой щелочи растет. Внешнему виду осадка этим не причиняется вреда, но падает выход по току.

[Недавно проведенными исследованиями¹ было обнаружено, что в щелочных ваннах оловянные аноды при некоторой, зависящей от концентрации щелочи, плотности тока пассивируются. Пассивирование происходит следующим образом: в области некоторых плотностей тока на поверхности анода образуется золотистого цвета пленка и анод при этом растворяется, давая лишь ионы четырехвалентного олова с выходом по току, близким к 100%. Выделение кислорода при этих условиях незначительно. При более высокой плотности тока пленка становится серовато-белой, анодный выход металла по току делается крайне незначительным: на аноде преимущественно выделяется кислород.

¹ Сборн. научных трудов Московского института цветных металлов, вып. 9, 590, 1940.

На основе этих наблюдений было далее найдено, что если аноды, медленно погружая в электролит, завешивать под током, плотность которого при полном погружении должна лежать в определенных пределах (зависящих от температуры и концентрации щелочи), то на анодах при этом возникает золотистая пленка, сохраняющаяся при неизменном режиме. Такие аноды растворяются с высоким выходом по току и образованием лишь ионов Sn^{++} . Этим приемом можно организовать работу щелочных оловянных ванн, применяя растворимые аноды и без периодического введения в электролит окислителей.]

Посредством анодного растворения олова и окисления раствора чистой перекисью водорода, воздухом, свободным от углекислоты, или посредством анодного окисления раствор можно периодически регенерировать в той же самой или в специальной ванне. Во время анодного окисления катоды целесообразно заключить в пористый глиняный стакан.

Для определения содержания свободной едкой щелочи рекомендуется осадить хлористым барием станнат и карбонат и затем титровать.

Sn^{++} может быть обнаружено и определено иодометрическим путем: для этого к 25 cm^3 HCl (1 : 5) приливается 5 cm^3 раствора и немного крахмала. Если посинение пробы наступает более чем от одной капли прилитого 0,1 N раствора иода, то это указывает на присутствие станносоли. 1 cm^3 0,1 N раствора иода соответствует 0,00594 г Sn^{++} .

Четырехвалентное олово можно точно определить после предварительного восстановления до двухвалентного. Имеется быстрый и достаточно точный калориметрический метод определения олова, основанный на образовании желтой мути иодоловянной соли.

ГЛАВА XIV

МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (ПАЛЛАДИЙ, РОДИЙ), ВОЛЬФРАМ, СУРЬМА, МЫШЬЯК И Т. Д.

Такие высокоценные свойства платины, как стойкость против всех агентов за исключением царской водки и фтора, обеспечили бы за ней выдающееся положение в гальваностегии, если бы удалось получать электролитическим путем тонкие и совершенно плотные платиновые покрытия. К сожалению, неизвестно ни одного электролита, из которого платина могла бы осаждаться в такой же плотной форме, какой обладают серебро и золото при осаждении из растворов их двойных цианидов. Большая склонность платины к образованию сплавов и легкость, с которой она осаждается в невзрачной, иногда губчатой форме (даже без тока) почти из всех употребляемых на практике растворов, — еще более ограничивают область применения электролитического платинирования и уменьшают число металлов, которые могут платинироваться без предварительного омеднения или серебрения.

Из ряда платиновых ванн удастся получать очень тонкие, хорошие по виду, иногда даже блестящие платиновые покрытия. Однако они недостаточно плотны, чтобы защитить нижележащий металл, не говоря уже о предотвращении его разведения при сильных корродирующих воздействиях. Таково положение, например, в случае производства платинированной листовой меди или проволоки, которые могли бы служить заменой платиновых электродов при различных электрохимических процессах.

Но такое положение могло бы измениться, если бы удалось составить электролит, в котором платина находится в виде комплекса, обладающего константой диссоциации, подобной константам двойных цианидов меди, серебра и золота.

Однако до сих пор такие ванны не найдены и платинирование поэтому находит только незначительное применение в ювелирной промышленности. Для подобного рода целей пригоден целый ряд электролитов.

Очень хорошую фосфатную ванну еще несколько десятилетий тому назад для таких целей указал Розелье:

Платина (в виде хлорида)	5 г/л ($\sim 0,1 N$)
$(NH_4)_2 HPO_4$	45 . ($\sim 1 N$)
$Na_2 HPO_4 \cdot 12H_2O$	240 . ($\sim 2 N$)

Вместо фосфорнокислого натрия можно ввести 15 г борной кислоты.

До недавнего времени в практике преобладали ванны именно этого вида, хотя разными авторами и было указано много других ванн, составленных из лактата, цитрата, оксалата и т. п.

В последнее время начали применять ванны с растворами, содержащими двойные нитриты, которые и на самом деле дают более гладкие, но все еще недостаточно плотные покрытия, по-прежнему удовлетворяющие только ювелирную промышленность. Примером такой ванны может служить следующая:

Платина в виде $Pt(NH_4)_2(NO_2)_2$. . .	10 г/л ($\sim 0,20 N$)
Аммоний азотнокислый	100 " ($\sim 1,25 N$)
Концентрированный аммиак	50 "

к ней можно еще прибавить небольшое количество азотистокислого натрия.

Для приготовления ванны смешивают концентрированный раствор хлорплатината натрия и концентрированный раствор азотистокислого натрия и смесь нагревают до полного прекращения выделения окислов азота из светложелтого раствора. Прибавляют небольшое количество аммиака, фильтруют после охлаждения почти белый осадок и растворяют его в растворе, содержащем 100 г азотнокислого или сернокислого аммония и 50 г концентрированного аммиака в литре.

Электролиз в платиновых ваннах обычно проводят при высоких температурах (около 90°) и при высоких плотностях тока ($5\text{--}20 \text{ А/дм}^2$). Рассеивающая способность высока, но ванна позволяет достигать лишь крайне низких выходов по току, приблизительно одинаковых с выходами тока при осаждении хрома. Блестящий сначала осадок, начиная утолщаться, скоро становится матовым и серым.

Работают обыкновенно с платиновыми анодами, которые однако, пассивируются, а поэтому в процессе электролиза в ванну подбавляются соли платины.

Составление ванн и условия осаждения иридия аналогичны имеющим место при платинировании, однако в качестве металлического покрытия он употребляется еще реже платины.

Палладий как металл для покрытий представляет очень мало интереса. В отношении своей коррозионной стойкости он стоит ниже платины, а по внешнему виду и отражательной способности несколько ниже родия. Его можно рассматривать поэтому как лучшую замену платины в ювелирной промышленности.

Палладий может осаждаться из ванн с фосфорнокислым натрием в красивых, чрезвычайно тонких покрытиях. Его соли растворимы лучше соответствующих солей платины, что иногда делает излишним употребление проводящих солей.

Родий с полным правом находит все растущее применение. Его можно катодно осадить из растворов ряда солей в виде очень

блестящего осадка с хорошим выходом по току. Как по внешнему виду, так и по отражательной способности он больше всех металлов сходен с серебром, но перед последним он имеет преимущество большей стойкости по отношению к химическим воздействиям, перенося, например, без потускнения пребывание в сероводородной атмосфере. Особенно пригоден он для производства рефлекторов, оптических зеркал и т. д. Его отражательная способность лишь немного меньше, чем у серебра, и значительно выше, чем у хрома, никеля и платины. Она изменяется с длиной волны света в противоположность никелю, платине и особенно хрому и почти сходна с таковой для серебра; именно это обстоятельство обуславливает большое сходство цвета этих металлов.

Электролиз хлористых соединений родия был уже давно исследован Жоли и Лэйди¹, электролиз фосфорнокислых растворов исследовался Смитом². В последнее время осаждение родия описывалось в американской патентной литературе³; кроме того, К. Финком и Ламброзом⁴ и почти одновременно и наиболее подробно Грубе и Кэстингом⁵.

К. Финк и Ламброз применяли в своих опытах более высокие, чем Грубе и Кэстинг, плотности тока и этому, вероятно, следует приписать расхождение данных этих авторов в некоторых деталях.

По Финку и Ламброзу заслуживает внимания применение растворов, содержащих около 4 г родия в виде сульфата, к которым прибавляется 30 г сульфата аммония или натрия (безводного) и столько свободной серной кислоты, чтобы ее титр повысился до 80 г/л. Далее ими рекомендуется нагревание ванны, так как при 50° получаются более красивые и блестящие осадки, чем осадки, полученные при комнатной температуре. При этом катодные плотности тока могут колебаться в пределах 0,47—9 А/дм², но практически применять плотность тока выше 9 А/дм² они не советуют. Количество сульфата натрия или соответственно сульфата аммония по данным этих авторов должно находиться в определенном отношении к количеству свободной кислоты. При незначительной кислотности ванны, особенно в присутствии сульфата натрия, на катоде должны возникать основные соединения родия.

По Грубе и Кэстингу очень красивые, прочно пристающие покрытия получаются при 20° при плотностях тока 0,2—0,35 А/дм² и при выходах тока 80—85% из сернокислых родиосульфатных ванн. Авторы применяли ванны с содержанием 1—10 г/л металлического родия и нашли, что результаты почти не зависят от состава ванн и особенно от количества избыточной серной кислоты (до 30 г/л). Так как работают с нерастворимыми анодами, то эта особенность

¹ Compt. rend. CXII, 793, 1891.

² Chem. Zentralbl. I, 811, 1891.

³ Keitel, A. Pat. 1779436; Zschlegner, A. Pat. 1779457.

⁴ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXII, preprint 11; указатель литературы там же.

⁵ Z. Electrochem. XXXIX, 918, 1933.

практически является большим преимуществом, позволяющим очень кислую и бедную металлом ванну снова восстановить добавлением свежееосажденного $\text{Rh}(\text{OH})_3$. Весьма хорошие осадки получаются также из слабокислых растворов двойных сульфатов натрия, калия или аммония и родия.

По Грубе и Кэстингу свежееосажденный гидрат окиси родия растворяется в NaOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HBF_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; при нагревании — в фосфорной и молочной кислотах и лишь с трудом в уксусной, винной и лимонной кислотах при условии, что он быстро отсосан и промыт. Если его фильтруют, то он растворяется в первых восьми перечисленных кислотах, при этом он быстро стареет¹. Авторы рекомендуют производить осаждение в растворе, содержащем 12—13 г/л хлористого родия (~ 2 г Rh) при 80° , с добавлением по каплям концентрированного раствора едкого калия, пока винный цвет раствора не заменится желтым. Желтая гидроокись родия легко осаждается, избыток KOH отчасти переводит ее опять в раствор и поэтому должен по возможности избегаться.

Весьма хорошие осадки по Грубе и Кэстингу получаются также из фосфорнокислых или из хлорнокислых растворов. В последних наиболее благоприятными условиями являются следующие: температура 20° , концентрация металлического родия 2 г/л. В работе ванна обнаруживает большую независимость от степени кислотности (содержание свободной кислоты может быть повышено до 80 г/л); рекомендуется, однако, применять только около 8 г/л свободной кислоты. При возрастании плотности тока от 0,1 до 0,5 А/дм² выход по току также возрастает.

Как было замечено вначале, некоторая разница в указаниях различных авторов может быть объяснена неодинаковостью применявшихся плотностей тока; чувствительность ванн к ограниченной кислотности, которую наблюдал К. Финк, возможна только при высоких плотностях тока.

Электрохимический эквивалент родия равен 1,28 г/Ач, т. е. приблизительно $\frac{1}{3}$ электрохимического эквивалента серебра. Так как плотность родия 12,4, то при выходе по току, равном 80%, и плотности тока 1 А/дм² толщина осажденного за 1 час слоя равна 0,008 мм².

Вольфрам, индий и молибден относительно медленно растворяются в соляной кислоте и, если бы удалось легко изготавливать прочные покрытия из этих металлов, то они получили бы практическое применение.

По указаниям патентной литературы² осаждение вольфрама из надвольфрамовой кислоты при 20 — 25° с угольными или графитовыми анодами возможно в водных, содержащих серную кислоту

¹ Т. е. в кислотах уже не растворяется. *Ред.*

² У Финка (1. с.) выход по току составлял около 40%.

³ Wolframlampen A. G. D. R. P. 231657, 237014 (1910).

или ее соли, растворах. Напротив, Манн и Гальфорсен¹ сообщали о неудачной работе с кислыми водными растворами. По Финку и Джонсу должны удаваться покрытия, полученные из щелочных растворов щелочных вольфраматов².

Индий по Шухту³ катодно осаждается в компактной кристаллической форме из раствора своего сульфата в присутствии муравьинокислого аммония. По Тиллю⁴ из раствора, содержащего 4 г/л индия и 80 г/л серной кислоты, он выделяется только в ветвистой, похожей на серебро форме.

Электролитическое осаждение молибдена из его водных растворов выполнить не удавалось.

Описанное Форстером⁵ осаждение таллия сопровождается образованием листовидных и игловидных кристаллов.

Висмут уже давно рафинируется электролитическим путем. Для рафинирования используются хлорид, кремнефторид и борофторид. Во всех этих растворах необходим большой избыток кислоты, предотвращающий осаждение труднорастворимых основных соединений висмута. Из экономических соображений при рафинировании предпочитается раствор хлорида, из которого при концентрации висмута, равной 100 г/л, и свободной HCl, равной примерно 100 г/л, при комнатной температуре получают плотные, но грубокристаллические осадки висмута. В этой форме металл для производства гальванических покрытий непригоден.

Перхлоратные растворы висмута для целей рафинирования значения не имеют — в них невозможно разделение металлов, так как все металлы за исключением калия легкорастворимы в хлорной кислоте. Эти растворы обнаруживают ту особенность, что из них, даже при сильном разбавлении, не осаждается основных соединений висмута. Поэтому они кажутся пригодными для получения тонкозернистых гальванических покрытий: по Харбаугу и Мазерсу⁶ из них удается получать гладкие и плотные осадки при комнатной температуре и при катодной плотности тока около 3 А/дм². Рекомендуется раствор, содержащий 4 г/л окиси висмута и 10,4 г/л хлорной кислоты. Добавляя 0,03% клея и 0,08% крезола, можно получать еще более гладкие осадки.

Предполагается, что выпадение основных соединений висмута препятствует образованию растворимых комплексов. Об этом свидетельствуют наблюдения Смита⁷, Харбауга и Мазерса, установивших, что катодные осадки содержали 0,39—0,47% перхлората. Растворимые комплексы поэтому могут иметь коллоидный ха-

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLV, 493, 1924.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. LIX, 461, 1931. A. Pat. 1885700, 1885701; F. P. 724038.

³ Berg- u. Hüttenmännische, Ztg. XXXIX, 122, 1880.

⁴ Z. anorgan. Chem. XL, 280, 1904.

⁵ Z. anorgan. Chem. XV, 71, 1897.

⁶ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXIV, preprint 15, 1933.

⁷ J. Amer. Chem. Soc. XLV, 360, 1923.

ктер, препятствовать образованию грубых кристаллов и, как и другие защитные коллоиды, соосаждаться, захватывая соли.

Производство покрытий из мягкого, хрупкого, химически нестойкого висмута в настоящее время не имеет практического значения.

Электролитическое осаждение сурьмы и мышьяка в тонких слоях не представляет затруднений. Самостоятельные покрытия из этих металлов не производятся; их использование ограничивается изготовлением разделяющих промежуточных слоев (например в гальванопластике) и окрашиванием других металлов. Металлы, осаждаемые на сурьме и мышьяке, обладают слабой сцепляемостью и легко могут отделяться от основного металла. Свойство мышьяка повышать твердость железной поверхности (конечно, повышая вместе с тем и хрупкость) может найти применение там, где почему-либо нельзя производить хромирование.

Осадки мышьяка обычно получают из 10%-ного раствора мышьяковистой кислоты при добавлении соды. Осадки сурьмы лучше всего, пожалуй, получают из растворов тиосурьмянистых солей, в которые также полезно добавлять соду.

Алюминий и магний слишком неблагородны и слишком реакционноспособны, чтобы их можно было осаждать из водных растворов. Существует несколько способов осаждения этих металлов из неводных растворов в гладкой и плотной форме, однако практического применения они не нашли. Лишь по недавно появившемуся сообщению Блю и Мазерса¹ алюминий может успешно осаждаться из ванны, которая изготавливается растворением 30 г Al в 1 см³ Br, 450 см³ бромистого этила и 250 см³ бензола.

Эта ванна дает хорошие алюминиевые покрытия, пристающие к большинству металлов, но не к самому алюминию или магнию. Рекомендуется применять плотность тока в 0,9 А/дм². При расстоянии между электродами в 2,5 см напряжение равно 3 В. Анодный выход по току равен 80%, катодный 60—70%.

Ванна не изменялась при непрерывной эксплуатации в течение месяца. Ее следует, особенно во время перерывов производства, предохранять от поглощения влаги из воздуха.

¹ Amer. Electrochem. Soc. LXV, preprint 2, 1934.

ГЛАВА XV

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ (ЛАТУНЬ, БРОНЗА И Т. Д.)

Уже в начале книги (см. стр. 17) было указано, что между катодно-поляризованным электродом и всеми содержащимися в растворе катионами должно существовать равновесие. Чем отрицательнее потенциал разряда какого-нибудь рода ионов, тем меньшее количество соответствующего металла должно выделиться на катоде для осуществления этого равновесия. Для очень неблагородных металлов это количество ничтожно мало. Несмотря на это, необходимо принять, что известная доля всех содержащихся в растворе катионов разряжается на катоде. В очень многих случаях при помощи методов испытаний, более чувствительных, чем метод взвешивания, удалось доказать, что в действительности даже очень неблагородные катионы катодно соосаждаются в присутствии более благородных.

Однако бывают обстоятельства, при которых количество катодно осаждающегося неблагородного металла значительно больше того, которое отвечает равновесному состоянию при данном потенциале для соответствующего металла в свободном состоянии. Если исследовать электрохимическое поведение металлических электродов, на которых перед этим при указанных обстоятельствах были осаждены следы неблагородного металла, то они обнаруживают потенциал, который оказывается благороднее потенциала осажденного на них неблагородного металла. При помощи осциллографа Рейнштейн¹ показал, что при осаждении цинка на палладиевом катоде перед достижением постоянного высокого потенциала может произойти его временное повышение до величины, соответствующей потенциалу цинка. Габером² и Закком² было доказано, что даже натрий может в неожиданно больших количествах осаждаться на катодах из свинца, олова, висмута, таллия и т. д. из растворов, содержащих едкий натрий.

Свинец дает с натрием сплавы, которые при содержании около 6% Na лишь очень слабо реагируют с водой и, следовательно, обнаруживают неожиданно благородный потенциал. Однако при повышении содержания натрия до 8% свинцово-натриевые сплавы настолько энергично реагируют с водой, что при этом в жидкости возникает облако тонкораспыленного свинца.

¹ Z. Electrochem. XVI, 935, 1910.

² Z. Electrochem, VIII, 251, 1902; Sack, Z. anorg. u. allg. Chem. XXXIV, 286.

Если свинцовый катод поляризовать в растворе едкого натрия, то прохождение тока начнется только при потенциале, который округленно на 0,75 V отрицательнее потенциала водородного электрода в этом же растворе. При длительном прохождении тока наблюдается возникновение шероховатости на катоде. Если катодную плотность тока повышать до 30—50 А/дм², то катодный потенциал возрастет до величины, которая отрицательнее потенциала водородного электрода приблизительно на 1,5 V (вычисленный потенциал натрия на 2,7 V отрицательнее потенциала водородного электрода), и свинцовый катод распыляется с образованием темного облачка тонкоизмельченного свинца. Он ведет себя как сплав, полученный сплавлением свинца и натрия с содержанием натрия, равным 8%. Повидимому, это явление объясняется образованием на катоде богатого натрием сплава, разлагающегося под действием воды¹. Платина, употребленная в качестве катода в растворах едкого натрия, особенно при высокой плотности тока, по той же причине постепенно при медленном распылении покрывается платиновой чернью². К этим причинам должна быть также сведена известная тенденция к образованию губки в сильных щелочных растворах при высокой катодной плотности тока и т. п.

Если работают с катодами из жидкого металла, то осажденный натрий получает возможность распространяться в катодном металле. Осаждающиеся количества его при этом настолько велики, что легко могут быть определены весовым путем. Потенциал такого рода натриевых амальгам, полученных с помощью ртутных катодов и содержащих несколько промиллей натрия, по данным Габера и Закка был менее благороднее потенциала водородного электрода приблизительно на 1 V и благороднее приблизительно на 1,7 V потенциала чистого металлического натрия.

Таким образом если металл способен давать сплав с другим металлом, то он может осаждаться током на этом втором металле в относительно больших количествах при потенциале, который может быть даже ниже равновесного потенциала, присущего ему в чистом состоянии³.

¹ Bredig u. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. XXXI, 2741.

² F. Haber, Z. anorg. u. allg. Chem., XVI, 447, 1898.

³ Упомянутый в гл. „Никель“ (стр. 186) открытый Козном факт, что из растворов солей никеля, содержащих магний, может катодно осаждаться металл, включающий до 2,6% Mg, неоднократно рассматривался как пример катодного образования сплава с относительно неблагородным металлом, который из водных растворов не может быть осажден другим путем. Хотя Энгемманн (Diss., Dresden, S. 44, 1911) показал, что содержание магния в осажденном металле остается постоянным, если держать неизменными плотность тока и состав электролита, и хотя известно существование соединения Ni₂Mg, которое делает возможным образование магнииникелевого сплава, доказательство, что в катодном осадке действительно существуют подобные сплавы, еще требует дальнейших исследований. Магний может попасть в осадок вследствие катафореза своей гидроокиси. Решить данный вопрос, вероятно, удастся исследованием с помощью лучей Рентгена.

В таких случаях катодный металл играет роль, в некоторых отношениях сходную с ролью деполяризатора. В образованном сплаве неблагородный металл обладает упругостью растворения меньшей, чем в чистом состоянии.

Доказано, что образование сплавов при электролитическом осаждении одного металла на другом может наступить также и при низких температурах. При этом сплавообразование может воздействовать на известные свойства покрытия, например сцепляемость осажденного металла¹. Количество сплава, полученного таким способом на твердом металле, всегда исчезающе мало. Возникающие сплавы иногда содержат необычно большие в процентном отношении, но незначительные сами по себе количества очень неблагородных металлов. Большие количества сплавов могут быть получены, если соответствующие металлы осаждаются из растворов, содержащих смесь солей.

Посредством сплавообразования можно достигнуть осаждения неблагородного металла при относительно благородном катодном потенциале. Чтобы сблизить потенциалы осаждения неодинаково благородных металлов, целесообразнее избирать растворы, в которых концентрация ионов неблагородного металла значительно выше концентрации ионов металла, более благородного.

Если, например, в растворах, содержащих большое количество сернокислого цинка наряду с малым количеством сернокислой меди при электролизе, применять плотности тока около 10 А/дм^2 , то получаемые осадки будут серы, рыхлы и часто даже губчатые. Окраска их с падением в растворе содержания меди последовательно принимает красноватоблестящий, темносерый, почти черный и, наконец, светлосерый цвет. Анализ показывает, что осадки состоят почти из одного цинка; содержание в них меди растет одновременно с возрастанием содержания меди в растворе ванны. Из растворов, в которых отношение $\text{Zn}^{++}:\text{Cu}^{++}$ изменяется от 1:1 до 20:1, получается осадок, в котором содержание цинка колеблется в пределах 20—80%. Ближайшее исследование показывает, что при этом дело идет не о механической смеси кристаллов этих металлов, но о четко выраженной картине взаимной ориентировки атомов обоих металлов в кристаллической решетке сплава. Бедные цинком осадки обнаруживают потенциал, который значительно благороднее, чем потенциал чистого цинка. Если эти осадки, как бедные, так и богатые цинком, подвергнуть прессованию, шлифовке или полированию, то они приобретут цвет, похожий на цвет латуни. Следовательно, они представляют собой сплавы, но такие, которые не обладают структурой, пригодной для покрытий, только потому, что они получены при условиях, не способствующих образованию гладких, плотных и прочно пристающих осадков.

¹ Повышается ли сцепляемость вследствие такого легирования или, наоборот, уменьшается, мнения, высказываемые по этому поводу, расходятся (см. для этого, например, дискуссию в *Trans. Faraday Soc.* XX, S. III, 199, 1924).

В этом отношении дело обстоит гораздо лучше, если применяется электролит, в котором оба металла обладают близко лежащими или при известных условиях даже совпадающими потенциалами осаждения.

Один из таких случаев представляют, например, соответственно составленные смешанные растворы солей, в которых потенциалы осаждения обоих металлов так близки, что разделение их электрохимическим путем сопряжено с большими трудностями. Если электролиз растворов солей серебра и золота производить при высоких плотностях тока, то на цвет золотого осадка (см. стр. 261) окажет влияние осаждение сплавов, часто с большим количеством неблагородного металла.

Довольно общее явление представляет то обстоятельство, что состав сплавов не остается постоянным, но может изменяться даже при незначительном изменении условий опыта или же (временно) вследствие не всегда поддающихся контролю изменений отношений на катоде. Это становится особенно ясным при одновременном осаждении двух металлов с различной крутизной изменения кривых $I - E$, т. е. если сопротивления, преодолеваемые при осаждении металла, для обоих металлов неодинаково велики и неодинаково изменяются при изменении режима ванны.

Так, из раствора 0,5 *N* по сернокислому никелю, 0,5 *N* по сернокислому цинку и 0,01 *N* по серной кислоте при 18° и при катодной плотности тока 0,4—0,7 А/дм² осаждаются сплавы с содержанием 9—14% Ni, внешне похожие на цинк, в то время как из того же раствора при 80° и 1 А/дм² получаются сплавы, похожие по внешнему виду на никель с содержанием 70—80% Ni. В первом случае катодный потенциал устанавливается на величине, приблизительно соответствующей потенциалу осаждения цинка, во втором — на величине, лишь немного отличающейся от той, при которой осаждается чистый никель. Разница обусловлена вызванным при повышении температуры понижением сопротивлений, противостоящих осаждению никеля¹.

При электролизе смешанных растворов сульфатов цинка и железа наблюдаются изменения, происходящие по тем же причинам, действующие в том же направлении, но имеющие меньшую величину.

Повышение плотности тока способствует усиленному осаждению неблагородной составной части ванны. Так, из раствора 1,8 *N* по сульфату железа, 0,2 *N* по сульфату цинка и 0,01 *N* по серной кислоте при 90° и плотности тока 2 А/дм² осаждается железо, содержащее 3—6% Zn; если теперь при постоянстве остальных условий повысить плотность тока до 2,5 А/дм², то потенциал катода достигнет величины, почти соответствующей цинку, и оса-

¹ Toepffer, Z. Electrochem. VI, 342, 1899; Schoch u. Hirsch, ibid. XIV, 162, 1908; Treadwell, ibid. XVII, 883, 1914; Foerster, ibid. XXII, 93, 1916.

ждающийся теперь металл будет содержать 10—20% Fe. Железо, таким образом, сначала деполяризующе действует на цинк, однако с увеличением количества цинка в осаждающемся металле потенциал при возрастании плотности тока быстро приближается к потенциалу чистого цинка.

Состав получаемого сплава обоих металлов при сохранении неизменным режима ванны лишь немного изменяется с течением времени. Ничего подобного не наблюдается при одновременном осаждении железа и никеля. Хотя более благородный никель осаждается легче железа, тем не менее сплав никель-железо содержит железа гораздо больше, чем это соответствует существующему в растворе отношению количеств обоих металлов¹. Но с течением времени содержание железа в сплаве сильно изменяется — оно падает сначала быстро, потом медленно и, наконец, приближается к некоторому пределу. Так например, при осаждении из раствора, содержащего 0,98 грамм-эквивалента сульфата никеля, 0,02% сульфата железа и 0,03 N по серной кислоте при 20° и плотности тока, равной 1,25 А/дм², процентное содержание железа в первых 0,04 г металла, осажденных на 1 дм² катодной поверхности, составляет 24,6%. Если же осадить в 10 раз большее количество металла, то он будет содержать всего лишь 12,2% Fe.

Сопротивления, противостоящие осаждению металла, как известно, для никеля убывают быстрее, чем для железа; соответственно этому содержание железа в получающихся сплавах с повышением температуры приближается к содержанию железа в растворе. Уменьшение его содержания, наблюдаемое при продолжительном электролизе, также ослабевает с повышением температуры. Как известно, в этом видят причину отслаивания никелевых покрытий, получаемых из железосодержащих растворов, и уменьшение этой тенденции с повышением температуры ванны (см. стр. 198).

Ни причина изменения состава катодно осажденных сплавов с течением времени, ни степень и причина изменения катодного потенциала, обнаруживаемая при этом, еще не исследовались в отдельности; не производились также и соответствующие металлографические исследования.

Если условия, определяющие эти явления, сколько-нибудь усложнены, то производство сплавов определенного и равномерного состава представляет большие затруднения. Современных знаний недостаточно для их преодоления. Еще более сложные условия производства тройных или четверных сплавов. Хотя разные сплавы, в том числе технически важные свинцовоталлиевые и медноникелевые, уже изготавливаются, тем не менее удачное осаждение определенных сплавов возможно только в наиболее про-

¹ Foerster, Z. Elektrochem. IV, 162, 1897 u. Engemann, Diss., Dresden, 1911, *ibid.*, XVII, 910, 1911; Kremann, Suchy, Maas, Wien. Akad., CXXII, 999, 1913.

стых и благоприятных случаях, например, когда потенциалы осаждения обоих металлов в соответствующих растворах или равны или очень близки.

Одним из таких случаев является осаждение бронзы из растворов солей меди и олова. Из раствора, содержащего в 1 л:

CuSO_4	16 г
KCN	52 .
KOH	28 .

медь осаждается при катодном потенциале, который при одинаковой плотности тока лишь на несколько сотых вольт отличается от катодного потенциала осаждения олова из 0,1 N раствора смеси SnCl_2 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, к которому добавлено столько KOH , чтобы он стал прозрачным. Из смеси равных объемов этих растворов можно получать при 40° и плотностях тока в пределах 0,1—0,2 А/дм² красно-желтые, гладкие по виду однородные бронзовые осадки.

Хорошие бронзовые осадки с содержанием 80% Cu при плотности тока 1,2—2,4 А/дм² можно получать из растворов, содержащих одновременно купроцианид калия и сульфостаниат натрия (равные объемы: 0,1 M $[\text{CuSO}_4, 8\text{KCN}, 5\text{KON}]$ и 0,1 M $[\text{SnCl}_4, 10\text{Na}_2\text{S}]$). При более низкой плотности тока осаждается или олово или сплав, более богатый оловом, чем медью¹.

Менее просто осаждение латуни, которое производится в смешанной ванне из цинкцианида и купроцианида калия. Комплексообразование у меди идет дальше, чем у цинка. Это приводит к тому, что вследствие особенно больших сопротивлений, противостоящих осаждению меди из цианистых растворов, при обыкновенной температуре и плотности тока 0,1—0,3 А/дм² потенциалы осаждения меди и цинка сближаются еще больше, так что в 0,1 N растворах солей меди и цинка и 0,4 N KCN потенциал меди при этой плотности тока отличается от потенциала цинка только на 0,2 V. При электролизе раствора, содержащего эквимолекулярные количества меди и цинка, получается красивый латунно-желтый сплав, содержащий 80% Cu и 20% Zn. Что при этом получается не смесь, а именно сплав, было доказано исследованием с помощью лучей Рентгена. Потенциал, при котором происходит осаждение, благороднее потенциала цинка. Цинк, таким образом, испытывает благодаря легированию деполяризацию, которая увеличивает его потенциал на 0,2 V.

Если в электролите изменять отношение Zn:Cu, то в том же направлении, но медленнее будет изменяться и состав осаждаемого сплава. Из растворов, богатых медью, получают красноватые осадки, из растворов с преобладанием цинка — зеленовато-

¹ Treadwell u. Beckh, Z. Elektrochem. XXI, 374, 1915; Suchy, Lober u. Maas, Wien. Akad. CXXII, 1479, 1914; D. R. P. 267718; Currey (J. Physik. Chem. X, 515, 1906) показал, что бронза при обычной температуре может быть получена из смешанных оксалатов.

желтые, а при одновременном повышении плотности тока приблизительно до 12 А/дм^2 — серо-белые до серебристо-белых, содержащие избыток цинка. Если его содержание повысить примерно до 50%, то все же полученный сплав будет обладать потенциалом, гораздо более благородным, чем потенциал цинка, в то время как латунь того же состава, полученная сплавлением, обнаруживает потенциал цинка¹.

Если плотности тока понизить с 0,3 до 0,1 А/дм^2 , то получатся осадки красноватого цвета с незначительным (около 10%) содержанием цинка. Это происходит вследствие понижения сопротивлений, противостоящих осаждению меди, благодаря чему в осадок начинает переходить большее количество меди. Осадки типично латуино-желтого цвета получаются, таким образом, только при таких плотностях тока, при которых осаждение меди из цианистого раствора происходит с явной поляризацией. При высокой температуре поляризация меди в подобных растворах убывает (см. стр. 131 и фиг. 61), и именно этим объясняются неудачные результаты латунирования при температурах, значительно превышающих комнатную (см., например, Бруннер, 1. с.).

Если при комнатной температуре повысить плотность тока выше $0,3 \text{ А/дм}^2$, то осадки будут получать нежелательный зеленоватый цвет; при еще большем повышении (до 2 А/дм^2) они становятся красноватыми, и одновременно сильно падает выход по току. Происходят ли в сплаве какие-нибудь изменения отношения $\text{Zn}:\text{Cu}$ соответственно изменениям окраски, не доказано.

Растущий избыток цианистого калия очень сильно снижает выход по току, так что работать возможно лишь с малым количеством свободного KCN . Поэтому кажущееся на первый взгляд весьма выгодным сближение потенциалов цинка и меди в растворе, богатом цианидом, оказывается практически бесполезным. Изменения соответствующих потенциалов приведены в табл. 27 (см. также фиг. 1).

Таблица 27

Металл	0,1 моль Калий-Ме-цианид		
	0,2 М KCN/л, V	0,4 М KCN/л, V	1,0 М KCN/л, V
Цинк	—1,033	—1,182	—1,231
Медь	—0,61	—0,964	—1,169

Однако выход по току, который уже в растворе 0,1 N по отношению к $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ и $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ достигает лишь 20%, с возрастанием количества цианистого калия скоро падает почти до нуля. Лучшие

¹ Spitzer, Z. Elektrochem. XI, 172, 1905; Brunner, ibid. XI, 345; Brunner, Diss., Zürich, 1907.

выходы по току достигаются в ваннах, более богатых металлом, например в растворе 0,3 N по CuCN , 0,15 N по $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и содержащем избыток KCN в 20—40% по отношению к количеству связанного цианистого калия. При комнатной температуре выходы по току составляют 65%, при 40° — 85—90%. Применять температуры, более высокие, чем эти, вследствие вышеизложенных соображений нецелесообразно, так как получаемые сплавы содержат слишком мало цинка.

Ванны составляются или растворением:

CuCN	~ 30 г/л
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	~ 70 " .
KCN	~ 10 "

(или эквивалентное количество NaCN)

или же растворением эквивалентных количеств основных карбонатов меди и цинка.

В процессе электролиза, как и при всяком электролизе цианистого раствора, образуется небольшое количество аммиака и накапливается карбонат. В качестве проводящей соли, как это часто делается в других цианистых ваннах, рекомендуется с самого начала добавлять в ванну 30 г/л карбоната.

Некоторыми авторами рекомендуется прибавление бисульфита натрия. В качестве добавки, повышающей блеск, полезны малые количества карбоната никеля, аммиака, фенола (0,3—0,4 г/л) или 0,01 г/л мышьяковистой кислоты.

В качестве анодов обычно применяется относительно богатая цинком листовая латунь.

Латунные осадки, содержащие около 20% Zn , и латунь с обычным содержанием Zn (около 35%) почти не отличаются по цвету.

Для успешного гальванического латунирования необходимы довольно тесно ограниченные условия осаждения. После некоторой практики удается получать покрытия достаточно равномерного цвета, хотя и совсем не такого же равномерного состава.

Для электролитического получения сплавов определенного и постоянного состава можно поступить следующим образом: электролизом осаждаются металлические компоненты сплава в чистом состоянии в соответственно тонких слоях попеременно один на другом и затем переводятся в сплав дополнительным нагреванием.

Средний путь представляет кратко упомянутый способ Винклера (см. стр. 261), по которому из смешанных растворов солей быстро пульсирующий постоянный ток попеременно осаждает друг на друга чрезвычайно тонкие слои сплавобразующих металлов или сплавов.

ГЛАВА XVI

ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Целью всех методов испытаний является по возможности быстрое определение того, насколько соответствует своему назначению металлическое покрытие и можно ли ожидать, что оно будет прочным.

Невооруженным глазом можно обнаружить грубые недостатки покрытия, а с помощью лупы или микроскопа лишь меньшие изъяны. Но решить вопрос, насколько покрытое изделие отвечает требованиям, соответствующим назначению, возможно только при подробном исследовании, надежность которого до сего времени, к сожалению, оставляет желать много лучшего.

Такое исследование качества покрытия обычно включает ниже следующие определения: 1) толщины покрытия, 2) равномерности распределения металла по поверхности детали, 3) испытания осадка на пористость, 4) испытания на прочность сцепления осадка с основным металлом, 5) твердости осадка и его сопротивляемости истиранию, 6) пластичности покрытия, 7) оценки коррозионной защиты, даваемой покрытием, 8) испытания покрытия на жароустойчивость.

Изготовление шлифа и исследование его под микроскопом, а также рентгенографическое исследование являются всегда полезным дополнением.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ

В преобладающем большинстве случаев толщина покрытия оценивается по количеству затраченных ампер-часов, отнесенному к единице поверхности (см. табл. на стр. 12). Этот способ в качестве первого приближения допустим также и для процессов, в которых при известном выходе по току нет совершенно равномерного распределения тока по поверхности покрываемого предмета.

При производстве покрытий из благородных металлов (например серебра, золота, платины, палладия) определяется увеличение веса после их электроосаждения. Чтобы контролировать последнее в процессе электролиза и иметь возможность прервать электролиз в тот момент, когда осадок достигает желаемой толщины, были сконструированы весы-вольтметр¹. На коромысле этих весов за-

¹ См. например, B. Pfannhauser, Galvanotechnik, 7 Aufl., S. 499, 1928.

крепляются покрываемые предметы, которые тянут его вниз по мере увеличения своего веса. Прохождение указателя через нуль указывает на достижение намеченного веса.

Для контроля заслуживает также внимания способ периодического отбора пробных деталей для определения веса осажденного на единицу поверхности металла путем химического растворения последнего и установления убыли веса. При выборе растворителя следует руководствоваться природой покрытия и основного металла — первое должно полностью раствориться, последний должен оставаться незатронутым.

Кларк¹ разработал метод, которым можно определить толщину осадка, не прибегая к взвешиванию. Для этого раствор, снимающий покрытие, наносят из бюретки, заставляя падать каплями на покрытие до тех пор, пока не станет видимым основной металл. Число капель, потребных для этого, определяет толщину покрытия. Точность этого метода вполне достаточна; предел погрешности составляет 15%. Этот метод применялся Кларком для определения толщины кадмиевого покрытия на стали. В качестве реактива употреблялся раствор, содержащий иода 100 г/л и иодистого калия 200 г/л.

Удобным на практике и довольно наглядным способом для определения толщины покрытия является метод наблюдения за временем, в течение которого растворитель, скорость растворения в котором известна, полностью снимает гальваническое покрытие².

Еще большая четкость достигается при помощи анодного растворения, если оно проводится в подходящем электролите при определенных условиях и постоянной силе тока. Если при этом наблюдается изменение анодного потенциала, то возникает основание для суждения о том, имело ли место на поверхности основного металла образование сплава и какова толщина его слоя. Окончание растворения указывается соответствующим изменением потенциала³.

Если покрытие растворяют с основного металла, то можно, кроме того, измерить и уменьшение толщины предмета при удалении покрытия. Правда, ее с большей точностью можно установить также с помощью микроскопа (шлифы).

Периодическое изготовление шлифов и их микроскопическое исследование являются хорошим методом контроля продукции; этот метод одновременно позволяет довольно точно определять и толщину покрытия.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ПОКРЫТИЯ

Измерение толщины покрытия на различных местах детали дает возможность сделать выводы о том, насколько равномерно распределение покрытия по всей поверхности основного металла.

¹ Electroplat. and Depos Techn. Soc. 11, März 1933.

² M. Bailly, *Aciers spéciaux*, VIII, 240, 1933.

³ A. Glazunov, *Chimie et Industrie*, p. 688, Juni 1938.

Контроль равномерности покрытия достигается также растворением металлического осадка в таких растворителях, в которых растворение металла происходит пропорционально времени, тогда по разнице во времени, в течение которого основной металл становится видимым в различных частях образца, определяется равномерность покрытия.

Толщина покрытий, целиком снимаемых с основного металла, может быть определена непосредственно измерением (например с помощью оптиметра Цейса). Но хорошие осадки достаточно легко снимаются только после соответствующей предварительной обработки катодов (см. стр. 281) и, следовательно, должны получаться специально для этой цели. Однако может случиться, что эти образцы по толщине покрытия и характеру распределения осаждающегося металла не всегда будут подобны нормально покрываемым изделиям.

Эти методы, имеющие особенно большое значение при гальванопокрытии профилированных предметов или при работе с ваннами, обладающими незначительной рассеивающей способностью, дают, таким образом, только приблизительные и не всегда достоверные результаты.

3. ИСПЫТАНИЕ ОСАДКА НА ПОРИСТОСТЬ

Решение вопроса — лишены ли осадки пор — относительно легко может быть получено при наличии реагентов, дающих четкую цветную реакцию с основным металлом и не дающих таковой с металлом покрытия.

Уокер¹, повидимому, первый применил горячий раствор, содержащий 1 г железосинеродистого калия, 10 г хлористого натрия и от 1 до 10 г желатины (или агар-агара), для определения пористости, чтобы сделать видимыми места, в которых железо или сталь не защищены при никелевых, медных, оловянных, цинковых или кадмиевых покрытиях².

Он наливал на очищенный образец этот раствор и давал последнему застыть. Если употребляется раствор, содержащий 10 г агар-агара, то образец можно просто погрузить на короткое время в горячий реактив и дать последнему застыть на исследуемом образце. Через некоторое время все места, на которых реактив вступает в соприкосновение с железом, окрашиваются вследствие образования турунбуллиевой сини в темно-голубой цвет.

Вместо растворов, содержащих желатину, можно применять бумагу, пропитанную этим реактивом и высушенную, накладывая ее на образец после предварительного смачивания водой и прижимая к его поверхности. Иногда же образец опускают в не содержащий желатины раствор красной кровяной соли и хлористого натрия и держат в нем около 30 мин.

¹ J. Iron and. Steel Inst. LXXIX, 69, 1909.

² В случае агар-агара образцы можно погружать в раствор; в присутствии желатины последний наливается на поверхность образца.

Этот метод испытания, называемый американцами ферроксисовой пробой, находит очень широкое применение. Обыкновенно оцинкованный железный лист считается хорошим, если имеет 1—4 небольших поры на 1 см^2 ; нормальным, если число мелких пор колеблется между 3 и 12, и плохим, если число пор превышает 12 или если среди них попадаются крупные. Подобным же способом оценивается и качество никелирования, но для медных покрытий существуют более строгие методы испытаний.

Следует иметь в виду, что возможность обнаружить поры зависит от субъективных особенностей наблюдателя и поэтому различные исследователи насчитывают разное число пор.

С помощью лупы, а тем более под микроскопом видно, что действительное число пор значительно больше, чем число пор, различаемых невооруженным глазом, и числа, установленные различными исследователями, в этом случае совпадают значительно чаще.

Было бы поэтому очень желательно, чтобы определение пористости производилось при некотором постоянном увеличении (например $\times 10$).

Результаты исследования под микроскопом в большинстве случаев разочаровывают, делая очевидным, что для многих металлов, в особенности для никеля, кобальта, железа и цинка, из кислого раствора при обычной толщине слоя получение беспористых осадков едва ли возможно. Если при рассмотрении таких покрытий невооруженным глазом находят не более одной поры на 1 см^2 , то микроскоп позволяет обнаружить число пор, в действительности гораздо более высокое.

Для испытания пористости покрытий, нанесенных на другие металлы, нужно почти всегда употреблять другие реагенты.

Луженую медь обрабатывают по методу, предложенному Шурманом и Блюменталем¹, аммиачным раствором персульфата аммония, растворяющим с голубым окрашиванием как чистую медь, так и ее сплав с оловом (но не олово).

Это очень чувствительное испытание практически лучше всего выполняется погружением образца в раствор определенной концентрации и определением времени, по истечении которого раствор обнаруживает явственное посинение. Иногда же образец выдерживают в персульфатном растворе определенное время и устанавливают степень посинения последнего колориметрическим сравнением с одинаково приготовленным персульфатным раствором, содержащим известное количество меди.

Испытание обычно проводится с растворами, содержащими около 0,1% персульфата аммония и 0,5% аммиака, но если желают результаты получить быстрее, концентрацию аммиака можно повысить до 2% и персульфата аммония до 1%. Места, где незащищенная медь оказалась разъеденной, под микроскопом имеют кра-

¹ E. T. Z., XLVIII, 1295, 1927.

тереообразную форму, в то время как олово остается неизменным и блестящим. Этим реагентом растворяется также, хотя и медленно, серпистая медь.

Обнаружить трещины и поры в покрытиях, осажденных на меди, можно по покраснению незащищенных мест при обработке раствором, содержащим 2 г железосинеродистого калия в 1 л 10%-ной азотной кислоты, которое становится заметным уже через 15 сек.¹

Чтобы обнаружить трещины хромового покрытия на меди, образец обрабатывают парами аммиака, вызывающего в незащищенных местах посинение.

Независимо от природы основного металла качество покрытия можно испытать с помощью электролитического омеднения. Очень слабое омеднение, например в течение 1—2 мин., в растворе сульфата меди, при напряжении² ниже 0,2 V позволяет обнаружить волосные трещины, тогда как более мощный медный слой получается в более крупных трещинах и обнаруживает их, если обмыть поверхность водой.

Покрытия, нанесенные на никель, можно исследовать с помощью раствора 2 г диметилглиоксима в аммиаке. Через 12—14 сек. в местах трещин и пор появляется розовое окрашивание³.

Поры в кадмиевом покрытии по стали согласно Кларку⁴ легко могут быть обнаружены погружением тщательно обезжиренного образца в 1%-ный раствор соляной кислоты. В случае значительной пористости образца он уже через несколько секунд после погружения покрывается большим числом маленьких, быстро растущих пузырьков водорода. Через несколько минут они отрываются и поднимаются, а вместо них возникают новые пузырьки. При сколько-нибудь значительном газообразовании образец тотчас же извлекают из раствора кислоты.

Отрыв пузырьков газа в течение первых нескольких минут указывает на наличие крупных пор. Образование очень мелких пузырьков в тонких порах требует большего времени, однако промежуток в 10 мин. достаточно, чтобы они стали видны. Больше 10 мин. держать образец в кислоте не следует. Уменьшение толщины кадмиевого слоя, происходящее в течение 10 мин., составляет только $1,75 \cdot 10^{-5}$ мм. В не содержащем кислорода 1%-ном растворе соляной кислоты, насыщенном водородом, уменьшение толщины на 75% меньше.

Таким образом только что описанная методика может быть применена к испытанию готового изделия без опасности повредить или разрушить его поверхность. Остается, правда, под сомнением применимость ее для других покрытий, кроме кадмия по железу.

¹ Blum, Barrows, Breimer, Bureau of Standards, J. of Res 697, 1931.

² Blum и его сотрудники, l. c.

³ Blum, l. c.

⁴ Blum, l. c.

В гальваническом элементе кадмий — сталь по Кларку кадмий на 0,28—0,30 V отрицательнее стали.

Подобным же методом наблюдения за появлением пузырьков водорода в порах при погружении образца в горячий раствор едкого натрия Макнотен¹ исследовал покрытия, осажденные на цинке, алюминии и их сплавах.

Испытание хромового покрытия может быть проведено погружением образца в концентрированную азотную кислоту, причем измеряется время до появления или выделения первых пузырьков окиси азота, если хромирован металл, восстанавливающий азотную кислоту.

4. ИСПЫТАНИЕ НА ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ

Это определение, являясь решающим для вопроса о доброкачественности, прочности и защитной способности покрытия, довольно сложно и обладает тем неудобством, что образец в результате испытания приходит в негодность.

Бургесс² первый предложил метод для определения степени сцепляемости металлического покрытия определением силы, необходимой для отрывания его от основного металла.

Он припаивал к покрытию металлическое тело, к которому прилагал все возрастающее тянущее усилие до тех пор, пока покрытие не отрывалось. Частное от деления силы, необходимой для отрыва, на площадь оторванной поверхности, давало величину прочности сцепления на 1 см².

Против точности этого метода выдвигалось возражение, что прочность сцепления изменяется вследствие неизбежного в процессе припаивания нагрева, и это изменение не поддается контролю. Прочность сцепления обычно возрастает, но иногда и уменьшается, и степень ее изменения никоим образом не может быть с достоверностью установлена.

Более важным неудобством является применимость этого метода только к покрытиям с незначительной прочностью сцепления; металлы, крепко пристающие друг к другу, не могут быть разделены этим способом, так как разрыв происходит по месту припоя.

Метод Бургесса нашел применение для определения прочности сцепления с основным металлом свинца, олова и цинка.

Для определения очень большой прочности сцепления электролитного никеля со сталью Оллард³ разработал метод, который пока является наиболее точным и надежным из всех применяющихся для этой цели. Он применил ко всем металлам, обладающим большой прочностью, но требует продолжительного времени для изготовления специального образца, который должен быть не слишком малых размеров.

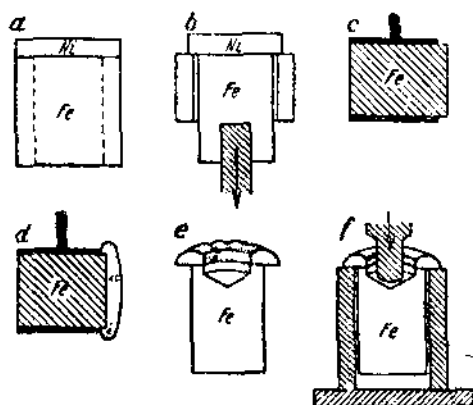
¹ Trans. Faraday Soc. XXVI, 465, 1930.

² Electrochem. Metallurgical Ind., III, 17, 1905; Stahl u. Eisen XXXIX, 243, 1919.

³ Trans. Faraday Soc. XXI, 81, 1926.

Слой электролитического никеля (фиг. 85) должен обладать такой толщиной (или быть доведенным до этой толщины дополнительно), чтобы его выступающие края могли выдержать, не ломаясь, силу, отрывающую основной металл — железо — от покрытия. Чтобы приготовить образец, осаждают толстый слой покрывающего металла на тщательно очищенную торцовую часть короткого стержня, цилиндрическая поверхность которого изолируется воском или другим изолирующим материалом, обтачивают его и определяют тянущую вниз (фиг. 85, *b*) силу, необходимую для отрывания стали от никеля. По предложенному Хозерсом¹ варианту (фиг. 85, *e*) цилиндрическую поверхность образца изолируют не по

всей его длине, а так, чтобы никелевое покрытие осаждалось с уже выступающими краями (фиг. 85, *d*), и обтачивают его таким образом, чтобы образец получил форму фиг. 85 *e* (указанную еще Оллардом), и затем давлением, оказываемым на пробойник (фиг. 85 *f*) сверху, отрывают стальное тело от никелевого кольца.



Фиг. 85

Этот метод дает только относительные значения. Против точности абсолютных величин были сделаны справедливые возражения, основанные, например, на том, что на местах соприкосновения слоев Ni/Fe могут действовать силы кручения. Оллард нашел, что результаты измерений зависят от отношения внутреннего и внешнего диаметров никелевого кольца, — они становятся выше, если это отношение растет.

Прочность сцепления для никеля, установленная по этому методу, огромна. Значения для образцов в 1,5 дюйма длиной и 1 дюйм диаметром по Хозерсу (l. c.) приведены в табл. 28.

Согласно этим данным сцепление на пограничной поверхности настолько сильное, что выдерживает растяжение лучше, чем компактный металл.

К сожалению, сложность этого метода приводит к тому, что он применяется вообще редко и почти никогда к покрываемым деталям, которые по своей форме слишком сильно отличаются от стандартной формы испытуемого образца. Особое его преимущество заключается в том, что здесь возможно применение силы, направленной перпендикулярно к пограничной поверхности. Тангенциальное или наклонное направление растягивающего усилия при-

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. LXIV. preprint 8, p. 83, 1933.

Таблица 28

Основной металл	Сила сцепления для электролитного никеля кг/см ²	Место разрыва
Мягкая сталь	3394	В стали
Никелевая сталь	4494	" " вблизи соединения
Никельхромомолибденовая сталь	2982	Вблизи места соединения
Латунь 60 : 40	2688	В латуни
" 70 : 30	3318	То же
Медь	2590	В меди
Электролитный никель с механически свежеобработанной поверхностью	3192	В слое покрытия
Алюминий	490	В алюминии вблизи соединения

водило бы к неточным результатам, так как в этом случае пришлось бы преодолевать также и сопротивление трению¹.

Значительно быстрее и легче производится испытание прочности сцепления по методу Мари и Жаке. Этот метод основан на явлении слабого приставания покрытий, полученных из растворов, содержащих небольшие количества желатины, протейна или других коллоидов, а также слабого сцепления металлических покрытий с металлом, покрытым хотя бы следами подобных коллоидов, нанесенных, например, погружением на короткое время основного металла в их разбавленные растворы (см. стр. 108 и сл.). Для испытания прочности сцепления покрытия часть катодной поверхности предварительно подготавливается каким-либо из этих коллоидов, для того чтобы осажденный металл не приставал плотно к этой части, а затем всю катодную поверхность покрывают подлежащим испытанию электролитическим осадком. После этого часть покрытия, осажденного на обработанной поверхности, отгибается и определяется сила, которую нужно приложить к отогнутому слою перпендикулярно катодной поверхности, чтобы оторвать и плотно приставшую часть осадка².

Для исследования в производственных условиях приходится пока что довольствоваться грубым качественным методом, который к тому же (так как образец после испытания оказывается испорченным) можно применять только выборочно.

¹ Оллард уже в упомянутой работе указывает, что грубка, надетая на стержень, в горячем состоянии может быть сдвинута в тангенциальном направлении лишь с большим усилием, хотя здесь адгезионные силы и отсутствуют.

² Как известно, электролитические покрытия, осажденные на хром, на нем не держатся. Поэтому можно было бы часть образца предварительно хромировать.

Можно, например, снять на шлифовальном круге покрытие с одного конца образца, с помощью острого резца отделить покрытие настолько, чтобы можно было захватить край его плоскогубцами, и потом определить силу, которая необходима для отрывания покрытия от основного металла.

Быстро выполнимый грубо цеховой метод испытания состоит в том, что на поверхность образца наносятся царапины, проникающие до основного металла. Целесообразно исследовать преимущественно места пересечения царапин для выяснения, имело ли место отставание или удаление покрытия вследствие недостаточного его сцепления.

Более хорошим и строгим является испытание на изгиб и на излом, при котором образец сгибают то в одну, то в другую сторону столько раз, сколько нужно, чтобы он сломался, и затем исследуют (лучше с помощью лупы) поверхности излома, определяя, не произошло ли в каком-либо месте отставания покрытия от основного металла.

Если все исследованные образцы однотипные, то такие испытания будут также давать сравнительные цифровые результаты в виде процентного отношения общей длины мест, на которых при изломе нарушился тесный контакт между основным металлом и покрытием ко всей длине излома.

В общем образец считается хорошим, если связь совершенно сохранилась на 95% длины излома, и средним по качеству при 90%.

5. ТВЕРДОСТЬ ОСАДКА И ЕГО СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ ИСТИРАНИЮ

Поскольку определение твердости электролитического осадка имеет значение для оценки тонкозернистости и физических свойств, оно представляет ценное дополнение к общему исследованию. Однако заключения, делаемые из определения твердости, о стойкости и долговечности покрытия в работе по большей части очень ненадежны, так как последнее зависит не только от способности сопротивляться давящим силам. Поэтому испытание на твердость дополняют испытанием на полируемость, например по Карстену¹, двигая образец взад и вперед по шероховатой поверхности и определяя число движений, требующихся для облажения поверхности основного металла, или по Пирсоллу², прижимая образец с определенной силой к вращающемуся наждачному кругу (см. стр. 236). Можно также подвергнуть образец длительному вращению в барабане, наполненном кварцевым песком, пока последний не обдерет покрытие, и т. д. Однако эти испытания также дают результаты, пригодные только для приближенного суждения об изнашиваемости покрытия.

¹ Das Metall, S. 155, 1914.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVI, 371, 1929.

Последняя методика испытания, которую можно применять только к твердым, плотно пристающим металлическим покрытиям, в настоящее время видоизменена Винклером¹ для мягких металлов (Ag, Cu и т. д.) следующим образом. Песок, падающий из трубки воронки определенной длины, ударяется под определенным углом о металл. Песок должен состоять из песчинок определенной величины; так например, применяют песок, проходящий через сито с 12 отверстиями на 1 см², но задерживаемый ситом с 24 отверстиями. Вес песка, затраченного на обнажение основного металла образца, является мерой стойкости покрытия.

Очень точное определение твердости осадков, правда не слишком тонких, дает испытание твердости по Бринелю, при котором шарик из стали, агата и т. п. с определенной силой давит на образец. Диаметр отпечатка, измеренный с помощью микроскопа, и дает меру твердости.

Результаты измерения только тогда не вызывают возражений и не зависят от твердости основного металла, когда испытуемое покрытие обладает толщиной, не меньшей указанной в табл. 29², и тем большей, чем мягче металл покрытия; испытания производились с шариком диаметром 1 мм при нагрузке 10 кг.

Таблица 29

Твердость <i>H_B</i>	Диаметр отпечатка <i>мм</i>	Глубина отпечатка <i>мм</i>	Минимальная толщина покрытий <i>мм</i>
100	0,351	0,0319	0,223
125	0,315	0,0255	0,178
150	0,288	0,0212	0,150
175	0,267	0,0182	0,127
200	0,250	0,0159	0,111
250	0,224	0,0127	0,089
300	0,205	0,0106	0,074
400	0,178	0,0080	0,056
500	0,159	0,0063	0,044
600	0,145	0,0053	0,037

При испытании твердости по Бринелю от покрытий средней степени твердости требуется, следовательно, толщина, большая той, которая обычно достигается в гальванотехнике.

Для измерения твердости тонких покрытий применяют поэтому метод нанесения царапин³, дающий, однако, в результате вели-

¹ Mitt. Forschungs-Inst. f. Edelmetalle VII, 37, 1933.

² Macnaughtan, J. Iron a. Steel Inst. CIX, 409, 1924; H. Moore, Proc. International Assoc. f. Testing Materials. 1909.

³ Bierbaum, Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVIII, 383, 1930; Franke, Kruppsche Monatshefte VIII, 179, 1927.

чины не абсолютные, а только относительные и зависящие также от состояния поверхности.

По этому методу образец продвигается под алмазом, лежащим на его поверхности и давящим на него с определенной силой. Ширина возникающей царапины измеряется окулярным микрометром и дает меру твердости образца.

Острые алмаза шлифуется в форме трехгранной пирамиды или конуса, а по новейшим предложениям может делаться также и круглым.

При прочих равных условиях твердость одного и того же металла тем больше, чем он более тонкокристаллический при однородной структуре. По Макнотену и Хозерсолу¹ твердость колеблется в следующих пределах:

Электролитный металл	Число Бринеля
Свинец	3—5
Медь	8 (гладкая до 12°)
Кадмий	12—53
Цинк	40—50
Серебро	61—130
Латунь	58—150
Железо	167—350 (после нагревания 14—17°)
Никель	155—420 (после продолжительного нагревания до 35°)
Кобальт	270—311
Хром	500—900

6. ПЛАСТИЧНОСТЬ ПОКРЫТИЯ

Качественный метод испытания пластичности покрытия состоит в накручивании листового металла или проволоки вокруг стержня, диаметр которого находится в известном отношении к толщине подлежащих исследованию материалов.

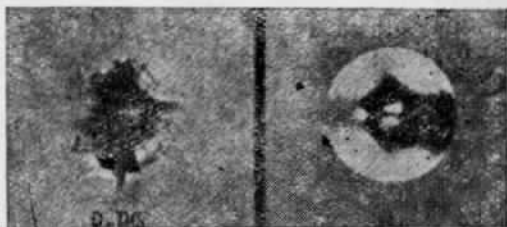
Однако этот метод груб и не приводит к точным результатам, так как последние зависят от способа проведения испытания. Результаты опыта будут отличаться, если его проводить при различных температурах с дегазированным или недегазированным образцом, огибать образец вокруг стержня быстро или медленно и т. д. Для оценки результатов не установлено также никаких норм. Результаты разнятся и в зависимости от того, смотрят ли на образец после сгибания невооруженным глазом, или для обнаружения возникающих при сгибании волосных трещин пользуются лупой, а также от того, применяются или нет при этом цветные реакции, употребляемые при определении пористости, и т. д.

Но при большой условности этого метода он все же может дать ценный материал, который, будучи результатом многих одинаково проведенных параллельных испытаний, дает возможность сравнения.

¹ J. Electroplaters a. Depos. Lond., v. 63, 1930.

Более строгое испытание состоит в том, что после отгибания под острым углом листового металла или обертывания проволоки спиралью вокруг стержня соответствующего диаметра отыскивают с помощью сильной лупы могущие возникнуть при этом трещины. Коррозионные испытания, производимые над согнутым образцом, служат важным дополнением к исследованию. Другое, несколько лучшее, испытание состоит в том, что образец расплющивают, вдавливая с определенной силой в его поверхность шарик или что-либо подобное. На фиг. 86 показаны результаты одного такого испытания с никелированной жстью: левый снимок представляет плохое, хрупкое и недостаточно прочно пристающее, правый — хорошее, пластичное покрытие.

Трещины, царапины, отставания, видимые простым глазом, уже доказывают недостаточную пластичность.



Фиг. 86. (По Портевену и Симболисту)

7. ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, ДАВАЕМОЙ ПОКРЫТИЕМ

Все быстрые методы испытания защитной способности против коррозии имеют только относительную ценность. Они полезны постольку, поскольку легко выполняются в короткое время (несколько дней и даже часов), делают заметными недостатки покрытия и дают сравнимые значения. Однако из получаемых при этом опытных данных сделать выводы, верные и для практической защитной способности, нельзя, так как оказывается, что практическая стойкость стоит совсем в другом и часто даже в обратном отношении к результатам лабораторного испытания.

Наиболее распространенным является испытание в солевом дожде, при котором наблюдается воздействие тумана, состоящего из тонкораспыленного солевого раствора¹.

Образцы располагаются в камере таким образом, что они непосредственно солевым дождем не орошаются, а положение их каждый день меняется и внешний вид исследуется после тщательного ополаскивания. Распыление солевого раствора производится обычно распылителем, работающим током воздуха. Камеру с образцами целесообразно ставить в наклонном положении, а распылитель помещать в самой низкой точке. Постоянно конденсирующийся раствор стекает на дно камеры, а оттуда обратно в распыли-

¹ Cp. С a p p, Proc. Amer. Soc. Testing Materials XIV, 474, 1914; F i n n, ibid. XVIII, 237, U. S. Bureau Standards Circ, 18, 2 Ausg., 1922; R a w d o n, Protective Metallic Coatings (New York), 1928; M a n g l e y, Trans. Amer. Electrochem. Soc. LVIII, 93, 1930; E v a n s, ibid. LVII, 407, 1930.

тель. Раствор следует ежедневно обновлять, чтобы ограничить накопление хлорида металла.

В качестве корродирующей жидкости сначала повсюду применялся 20%-ный раствор поваренной соли, однако потом опыт показал, что результаты, получаемые с разбавленными растворами, лучше согласуются с результатами практики и что целесообразнее пользоваться хлористым калием или хлористым аммонием (2%), а также смешанными соляными растворами, так как образование ржавчины в этих растворах становится видимым гораздо скорее.

По данным американского Бюро стандартов (ср. также Finn, I. c.) появление ржавчины после 24-час. обработки 20%-ным раствором поваренной соли в описанной выше камере должно доказывать, что материал непригоден для практического применения под открытым небом. Если ржавление наступает через 36—72 час., то покрытие может сопротивляться слабым корродирующим воздействиям; но чтобы удовлетворять строгим требованиям, образец даже после 96—144-час. обработки не должен обнаруживать еще никаких следов ржавчины. Хорошо оцинкованное железо, например, может в течение очень долгого времени находиться в этих условиях без появления ржавчины.

Бекер применил метод солевого дождя для испытания коррозионной защиты никелированием¹ и наблюдал, что недостаточно отмечать момент появления первых следов ржавчины, так как скорость, с которой ржавление продолжается, очень различна для разных образцов.

Аналогичный описанному метод состоит в том, что образец попеременно то погружается в солевой раствор, то поднимается на воздух. Для этого обычно устраивают прибор, в котором образцы вешаются на вращающийся с помощью мотора обод таким образом, чтобы они погружались в раствор соли каждый раз, как только точка их привеса опускается ниже оси вала, на котором вращается обод.

Соразмеряя промежутки между двумя последовательными погружениями, можно рассчитать их так, что образцы или всегда будут оставаться влажными, или же так, что их поверхность перед каждым погружением будет высушена воздухом.

Как правило, опыт проводится таким образом, что образец погружается каждые 10—15 мин.

Томасом и Блюмом² этот метод применялся для определения пористости никелевых покрытий, а Фарнсуорсом и Хукером для исследования цинковых покрытий³.

Последние исследователи погружали образцы каждые 15 мин. в 2%-ный раствор хлористого аммония и нашли, что этот метод

¹ См. также Rawdon, I. c., стр. 229.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLVIII, 69, 1925.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. XLV, 281, 1924; см. также Proc. Amer. Soc., Testing Materials, Report of Committee A-5, Subcom. VII; XXVI, 144, 1926.

дает лучший параллелизм с поведением материала в отношении корродирующего действия составных частей атмосферы, чем испытание в солевом дожде с раствором поваренной соли. Железо с толщиной цинкового покрытия в 0,0075 мм при этом опыте обычно ржавеет приблизительно через 120 час.

Покрытия благородными металлами неблагородных, например никелем, оловом или медью железа, можно испытывать простым завешиванием в солевые растворы, в воду и в воду с прибавкой перекиси водорода или, наконец, в воду, постоянно насыщенную кислородом; такое же испытание для цинкового покрытия на железе требует слишком продолжительного времени (12 мес.).

8. ИСПЫТАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА ЖАРОУСТОЙЧИВОСТЬ

Испытание покрытия на жароустойчивость проводится редко, хотя оно давало бы ценное дополнение к общему исследованию покрытия.

При выборе способа нагревания необходимо учитывать разницу в термических коэффициентах расширения основного металла и покрытия. Если эта разница велика, то слишком быстрое нагревание может вызвать отслаивание, однако наблюдение над характером отслаивания также дает основание для оценки качеств покрытия.

Во многих случаях рекомендуется проводить параллельные испытания с предварительно дегазированными и недегазированными образцами, что можно легко выполнить, подвергая одни образцы продолжительное время сначала очень умеренному нагреванию (предпочтительно в вакууме) и затем медленно повышая температуру, другие же — обрабатывая без подобных мер предосторожности.

После нагревания следует определить увеличение объема или уменьшение плотности, исследовать структуру шлифа, выяснить, произошла ли рекристаллизация и образование пустот, и особенно, не ослаблен ли местами контакт между покрытием и основным материалом. Последнее, не изготовляя и не рассматривая шлиф, можно легко и правильно определить посредством испытаний на сгибание и излом, которые одновременно дают и меру увеличения и меру уменьшения хрупкости.

Покрытия, получаемые при добавлении в ванны органических коллоидов, частично включают последние и при дополнительном высоком нагревании всегда становятся пузырчатыми. Напротив, коррозионная защита очень тонкими покрытиями (например хромовыми) после нагревания увеличивается, вероятно, вследствие удаления H_2 .

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абегг 10
 Абель 128
 Аборн 286
 Адамс 223
 Альтер 232
 Апель 232
 Армстронг 261
 Арндт 24, 26
 Аскенази 219
 Атен 23, 25, 256
 Аудуберт 68
 Ауэрбах 10, 232

Баблик 117—118
 Баллей 111, 291
 Баллорд 122
 Банкрофт 24—47, 99
 Барклай 249
 Барроу 223, 225, 230, 231, 294
 Бархман 172, 173
 Батеманн 269
 Бейлли 190
 Бейтель 261
 Беккедель 189
 Беккер 87, 88, 302
 Беневитц 72
 Берлейдж 22, 24
 Бетгер 104
 Беттс 265
 Биллитер 18, 27, 50, 58, 67, 72, 73,
 97, 111, 109—110—148
 Биллон 18, 19, 90, 181, 237
 Бирбаум 299
 Блю 281
 Блюм 24, 31, 34, 57, 80, 81, 85, 87,
 88, 100, 101, 115, 121, 158, 160,
 187, 188, 192, 203, 209, 230, 253,
 265, 266, 267, 294, 302
 Блюменталь 293
 Бодлендер 129, 246
 Бозерз 90, 93, 189
 Боти 93
 Бредиг 283
 Бреймер 294
 Брекенридж 136, 139
 Бриттон 218
 Бруннер 114—188
 Бруни 218

Бруньятели 40
 Брук 257
 Брэм 271
 Буссе 88
 Бунзен 217
 Бургес 295
 Бутлер 261
 Бюфа 68, 69, 71

Вальден 174
 Ваверс 218
 Вейгерт 14
 Вейль 121, 134
 Вейнарс 161
 Вейнер 261
 Веллан 172
 Верник 66, 170, 171, 172, 173, 174,
 175
 Вернтунд 158, 159, 160, 164
 Вестбрук 170, 174
 Весткотт 218
 Виллард 245
 Виналь 25, 64
 Винке 212
 Винклер 261, 299
 Виппельман 47, 70
 Вольвиль 64
 Вуд 36
 Вольф 226, 263
 Вуркер 232
 Вьюллемир 34, 198
 Вулимье 89

Габер 44, 282, 283
 Гальфорсен 280
 Гаммонд 180, 188, 193, 194, 196
 Ганзен 161
 Гардам 180, 193, 194, 196, 232
 Гардинер 209
 Гарнер 213, 230
 Гейгер 218
 Гессенбрук 18
 Гейзер 221, 222
 Гиривальд 129
 Глазунов 291
 Гмелин 156

Годуин 134
 Гофф 170
 Гольдберг 155
 Грем 24, 31
 Гроссман 162
 Грехем 121, 158, 159, 166, 212
 Грубе 70, 96, 278, 279
 Гудвин 141
 Гун 97
 Гужензон 134
 Гюишар 90, 91, 181, 237
 Гюнтер 152

Дан 122
 Дебай 97
 Деккерт 37, 272
 Джонс 280
 Деш 172
 Доббс 170
 Дорранс 209
 Друкер 10
 Дюмулен 144
 Дюфек 219

Еквальд 219
 Ельсснер 88
 Есин 219, 220

Жакс 94, 107, 297
 Жоли 278

Закк 282
 Зальцер 219
 Зельбор 152
 Зейдель 126, 127
 Зейзер 165
 Зивертс 47, 70
 Зицеллоу 233
 Зигмонди 108
 Зудберг 232

Иордис 135, 191

Калленберг 161
 Кальмус 213
 Кан 302
 Кароль 226
 Карстнер 298
 Кассель 213
 Келлог 213
 Кейтель 278
 Керя 265
 Клазер 92
 Кларк 23, 24, 35, 268, 273, 274, 291, 294, 295
 Клаусман 18, 19, 90, 181, 237
 Клемм 35, 272
 Кляссен 40, 134
 Кинни 265

Кольшюттер 12, 23, 33, 60, 90, 93, 94, 96, 199
 Коллинс 128
 Кениг 20
 Коссель 64
 Костер 18, 91
 Коффеши 126
 Козн 62, 186, 259, 283
 Крейгер 64, 197
 Кремани 199, 286
 Кристофль 104
 Куштер 129
 Кэстинг 278, 279
 Кюнель 91
 Кюри 218, 287

Ла 213
 Ламброз 278
 Лангдон 162
 Лантони 189, 90, 181, 237
 Леблан 42, 130
 Лейди 278
 Лейхс 265
 Лемани 23
 Либрейх 219, 220
 Лорбер 287
 Лотгермозер 271
 Люкен 232
 Лютер 10

Маас 199, 286
 Мадсен 189
 Мазерс 265, 268, 269, 272, 280, 282
 Майер 268
 Мак Даниель 25, 64
 Макнотен 62, 64, 89, 93, 94, 173, 180, 184, 185, 187, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 201, 204, 232, 236, 273, 274, 295, 299, 300
 Манн 280
 Мангли 301
 Манс 221
 Мари 68, 69, 71, 75, 93, 94, 108, 268, 297
 Маршаль 22, 148, 149, 252
 Маццукелли 218
 Мачча 224
 Марк 265
 Мезль 249
 Мерц 221
 Миллс 93
 Монтилон 64
 Мур 230, 299
 Мюллер 12, 172, 173, 219, 220, 221, 226

Нейман 19
 Нернст 8
 Неф 271
 Николь 190, 250

Оллард 162, 296, 297

Онниченко 88

Оплингер 271

Павек 153, 165, 261, 263

Пальмайер 161

Пан 86, 131, 139, 210, 251

Папазогли 218

Парр 245

Паттерсон 170

Петхафт 245

Пиннер 87, 88

Пирсол 236, 237, 241, 298

Портевен 54, 57, 123, 129, 301

Притгерс 274

Проктор 191, 271

Путтен 256

Пфлейдерер 22

Пфангаузер 73, 88, 161, 191, 208,
221, 235, 236, 252, 290

Райт 40, 104

Рассов 126

Раммельсберг 128, 156

Рейхенштейн 282

Рентген 79

Рельстон 161

Ресслер 181

Реус 70, 96

Розельс 276

Роудон 24, 31, 100, 101, 170, 301

Ривей 17, 219

Ризе 218

Ричардс 128

Ричардсон 142

Руольс 252

Салоз 64

Савель 213

Сарджент 219, 227

Сенн 265

Сеттон 161

Симболист 46, 54, 57, 101, 123, 129,
301

Сименс 104

Сименс-Гальске 168, 271

Сингар 249

Сми 24

Смит 136, 139, 278, 280

Смисельс 18

Содерберг 176

Спринг 169

Стоут 126, 245

Суши 199, 286, 287

Сюлливан 179

Тамман 24, 169

Тейлор 122, 142

Тиль 22, 149, 280

Томас 34, 115, 187, 192, 209, 302

Томисон 64, 69, 151, 153, 154, 156,
183, 211, 212

Тон 13, 75, 93, 108, 268

Топфер 285

Тоуер 186

Траубе 221

Тредвелл 129, 285, 287

Тэнтон 62, 151, 154, 241

Уатт 190, 191, 250

Уокер 292

Уорк 211

Урбан 223

Фабер 87, 231, 234, 235

Фарадей 11

Фарнсуорс 302

Фельхнер 79

Ферстер 22, 34, 35, 36, 37, 49, 64,
94, 126, 127, 152, 177, 178, 180,
181, 197, 199, 267, 272, 285, 286

Филлис 205

Фильд 85, 86, 151

Фин 301

Финк 84, 134, 188, 213, 227, 278, 279

Фишер 215, 272

Фиттинг 246

Фогель 118

Фольмер 23, 24, 37, 39, 40

Франсуорси 164

Фрейберг 17

Фрелих 23, 24, 35, 62, 71, 72, 151,
268

Фузейя 68

Фуллер 19

Хаммершмидт 22, 148

Хеймрод 128

Херинг 80, 81, 83, 86, 191, 223, 225,
230, 231Хозерсол 32, 69, 93, 94, 111, 173, 180,
184, 185, 187, 192, 204, 296

Хирш 285

Химсуорс 261

Хоинг 66

Хольмес 257

Хоптингтон 24, 31

Хорбауг 280

Хогабум 24, 57, 166, 253, 280

Хорш 141

Хукер 164, 302

Хюбль 127

Хьюс 19, 22, 151, 215

Чек-и-Уонг 134

Чохральский 91

Шварц 19, 161, 163

Шерер 24

Шик 42, 130

Шишкин 230
Шлоттер 96, 161, 191, 214, 232
Шнейдевинд 76, 219, 223, 230, 231,
245
Шох 285
Шнитцер 130, 288
Шпрент 49
Штрейнци 19
Шурман 293
Шухт 280

Щербачов 226

Эванс 301
Эквальд 221
Эйлер 156, 174
Элькингтон 104, 251, 252
Эльмор 73, 144
Эльснер 221, 235
Энгельгардт 69
Энгельман 199, 283, 286
Эрдей-Груз 23, 24

Юст 114

Якобсон 259

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция 66, 67, 68, 69, 70, 96,
107, 193, 225

Адсорбция электростатическая 68

Адгезионные силы 109, 111

Активные пункты 23, 72

— — — шлифование 72

Алюминий 281

— гидроокись коллоидальная 69

Амальгамы, образование 248, 283

Анализ ванн Cu 145, Ni 212, Cr
243, Ag 256, Au 263, Sn 275

Анионы, диноли 45

— их каталитическое влияние 227

Аноды: Cd 175, Ni 208, Cr 233, 239,
Au 260, Pb 263, Sn 271, Pt 277

— легированные Zn 167, 168

— растворение 189, 208, 258

— форма 88, 138, 238

— чехлы для них 165, 208

Аномалии 45, 98

Аппарат Мари и Тона 93, 239

Брак при хромировании, причины
238

Бейцевание 118—119—120

— применение плавиковой кислоты
122

Бесструктурный металлический оса-
док 12

Борофтористоводородная кислота,
получение 266

Бромкрезогрюн 151

Бромкрезолпурпур 151

Бромфенолблау 151

Бронза 287

Буффер 163, 171, 186, 187, 263

Буфферное действие 56, 194

Вальцовка 76

— железных листов 117

Ванны 138, 210, 239, 252

Величина кристаллов 53

— — — влияние комплексобразова-
ния 138

— — — плотности тока 45

— — — структуры катода 27

— — — температуры 52

— — — анионов 96

Величина кристаллов, влияние пе-
ремешивания 48

— — — посторонних электролитов
56

— — — коллоидов 66

Вентиляторы 242

Висмут 280

Включения воды 70

— в катодных продуктах 76, 163,
180, 203

— окислов 163, 180, 209, 229

— CO и CO₂, 91, 180

— водорода и других газов 19, 91,
109, 180, 196

— солей 70

Вольтметр-весы 291

Вольфрам 279

Воздух, его влияние 36, 164, 205

Водород, обнаружение 18, 161

— пузырьки 62, 63, 189

— давление на катоде 18

— удаление 237

— содержание в металлах 18, 90,
91, 100, 188, 198, 215, 237

Водородный показатель (pH) 56,
62, 70, 71, 72, 88, 89, 91, 100,
151, 152, 156, 166, 171, 178, 183,
185, 187, 188, 193, 194, 195, 203,
204, 207, 217

Водородный показатель (pH) в ка-
тодной пленке 189, 193

Вредность паров кадмия 171

Вязкость, влияние 72

Выделение совместное посторонних
металлов 148, 186

— — — водорода 17, 88, 94, 110

Выход по току 11, 52, 79, 82, 84,
86, 126, 135, 150, 170, 172, 175,
177, 194, 215, 223, 229, 234, 249,
255, 265, 277, 288

Гальванопластика 11, 36

Гальванопластические формы во-
сковые 202

Гальваностегия, историческое раз-
витие 104

- Гидроокись никеля коллоидальная, постоянство 182
 Гидриды, образование 89, 91
 Гидролиз 125, 179
 Губка, образование 36, 37, 152, 260, 268, 271, 283
 Двойной слой 23, 45, 56, 97, 192, 228
 Деполяризаторы 189, 226, 284, 288
 Деформация 72
 — осадков 70
 — полярных анионов 44
 Действие кислот 117, 127
 — — фурфура 64
 Диафрагмы, из коллоидов 70
 — применение 218
 Диполь 46, 97
 Диорто-толил-тиомочевина 119
 Диссоциация 56, 97, 129, 156
 — скорость 17, 42, 44
 — воды электролитическая, степень 41, 53, 55, 65, 95, 101, 156
 — электролитическая, равновесие 17, 156
 Дифенилбензидин 244
 Диффузия 60, 89, 143
 — коэффициент 16
 — водорода 19
 Добавка, повышающая блеск, 19, 56, 83, 133, 137, 155, 173, 175, 188, 250, 254, 289
 — одноименных ионов 40, 102
 — глюкозидов 66
 — гликоля 95
 — глицерина 115, 155
 — гумми-арабика и гумми-траганта 95, 155, 160, 191
 — перманганата калия 189
 — капиллярно-активных веществ 63
 — карбонатов 131, 136, 158, 249, 255, 289
 — казеина 175
 — кобальта 173
 — коллоидов 18, 66, 69, 71, 72, 79, 82, 94, 95, 98, 101, 102, 144, 160, 165, 172, 175, 190, 246, 265, 268
 — коллоидальной гидроокиси алюминия 69, 160
 — коллоидального серебра 64
 — комплексообразователей 63, 214
 — крезосульфоновой кислоты Sn 34, 272
 — клея 155, 175, 265, 268, 279
 — проводящих солей 14, 56, 153, 154, 184
 — молочной кислоты 191
 — β -нафтола 67, 155, 268
 — уксуснокислого натрия 155, 171, 187, 191, 204, 218
 Добавка эфира 252
 — щелочи 175, 187
 — сернокислого алюминия 153, 159, 165, 171
 — аммиака 251, 289
 — оснований 194, 195
 — бензойной кислоты 191
 — солей свинца 133
 — борной кислоты 153, 171, 187, 194, 202, 204, 208, 218, 277
 — брусника 66
 — кадмия 191
 — хлористого бария 131
 — ионов хлора 186, 201, 203, 218, 250
 хлористого кальция 214
 декстрина 67, 69, 95, 118, 155, 160, 172
 — декстрозы 67
 — эмульгаторов 114
 — уксусной кислоты 153, 183
 — фторбوراتов 187, 191
 — фторидов 160, 187, 203
 — посторонних электролитов, их влияние 56
 — фурфура 64
 — желатины Zn 62, 69, 80, 147, 155, Sn 68, 70, 97; Sn 172; Cd 172, 173
 — двухромовокислого натра 236
 пербората натрия 189
 — перекиси натрия 189
 гвоздичного масла 268
 никеля 173, 175, 261
 — нитратов 189
 — окислителей 63, 92, 189, 199, 271
 — пелтона 172, 268
 — фенола 69, 172, 289
 — фосфатов 116, 123, 203
 — производных пиридина 119, 155
 ртути 163, 166, 167
 восстановителей 92
 — сапонина 172
 — слабых кислот 153, 183
 сероуглерода 251, 255
 — кислоты 178, 208
 серум-альбумина 95
 сулемы 248
 — лакричного экстракта 155
 — сульфата 185, 192, 203, 218, 222
 — сульфитного щелока 18, 118, 175
 — стрихнина 66
 — таннина 155
 — тартратов 187, 191, 203
 — тиосульфита (гипосульфита) 83, 133, 136, 251, 255
 — траганта 95, 155, 160, 190
 — ализаринового масла 175
 — перекиси водорода 189, 190, 232

Добавка винной кислоты 155, 183
 — цинка 191
 — хлористого цинка 153
 — цитратов 63, 187, 191, 203, 277
 — лимонной кислоты 183
 — сахаров 66, 160, 165
 Добавки 203, 204, 229, 232, 233, 240, 260
 — сообщающие гладкость осадку 98, 144, 155, 170, 172, 174, 191, 168, 269, 271

Желатина, количественное определение 71
 — диссоциация 71
 Железо 38, 40, 70, 178, 213
 — осаждение из щавелевокислых растворов 214
 — при осаждении никеля 199
 Железо гидроокись коллоидная 216
 Жест блестящая 270

Закон Фарадея 11
 — Кирхгофа 77
 — действующих масс 56
 Законы общие о формах осадков 97

Зародыши, образование 59, 73, 100, 101

Заставивание раствора 99

Затруднения из-за жировой пленки 73

— при механических воздействиях 72

— при катодном осаждении 20, 38, 64, 85, 130, 149, 177, 227, 247, 286

— при кристаллизации 64, 71, 72, 102

Защита электрохимическая 106

Защитные покрытия неметаллические 104

— — гальванические 61, 104

— — хромовые 238

Золото 258

— определение 263

— гремучее 259

— белое 261

Золотое число коллоида 95

Изменение концентрации ионов 8
 Индий 279

Индикаторы 151

Индикаторный метод определения рН 89, 151

Ионы, изменение их объема 69

Иридий 277

Изменение формы 89

— электродвижущей силы 9

— толщины осадка 88

Испытания на изгиб 298

— на излом 298

— на пористость с железосинеродистым калием 292

— — реактивом Уокера 292

— на разрыв 162

— на прочность сцепления, цеховое 297

— на сопротивляемость истиранию 235, 238

— на коррозию в солях 301

— — — в растворе хлористого алюминия 164

— на пластичность 300

Кадмий, осаждение 37, 40, 43, 169

— — — из щелочных ванн 173

— — — перхлоратных ванн 173

— — — кислых ванн 170

Кадмий свойства 169

— соли 170

Капиллярно-активные вещества 272

Карбонаты, определение 146

Катафорез 62, 67, 186, 215, 222

Катод, его движение 48, 128

Катоды вспомогательные 232

— их форма 78

— профилированные 49, 161, 164, 291

— вращающиеся 49

Катодная пленка 33, 34, 41, 48, 63, 70, 100, 159, 181, 189, 229

— — толщина 13, 100

— — обеднение 13, 14, 46, 49, 55, 56, 57, 84, 108

— — вязкость 62

— — состав при осаждении хрома 221

— — характер основного вещества в ней 63

Классификация Блюма и Роудона 100

Кислородная пленка 186, 261

Клише, изготовление 143, 213

— покрытие кобальтом 213

Конвекция 46, 59, 60, 62, 63, 64, 144

Количество электричества, измерение 43

Кобальт 38

Коллоиды, действие 153, 183, 191, 222

— образование 52, 55, 79

— коагуляция 66, 96

— затруднения из-за них 100, 107, 193, 251

— стабилизация 186, 193, 201, 226

— защитные 66, 96

Коллоидные комплексы 68
 Комплексные ионы, их образование
 40, 97, 280
 — соединения 8, 100, 102, 128, 191,
 203, 217, 271
 Комплексообразование, константа
 130
 — по Эйлеру 174
 Контрактомтр 239
 Концентрация ионов 9, 16, 51, 55,
 56, 65, 98, 99, 127, 128
 — — понижение 41
 — разность 60
 — границы 165
 Коррозия, испытания 301
 — защита 104, 105, 151, 153, 159,
 162, 164, 213, 301
 Крацовки 113, 140
 Крезосульфоновая кислота 272
 Кремневая кислота, ее влияние 232
 Кривые J—E 12, 15, 16, 20, 49, 50,
 55, 65, 88, 131, 147, 155, 173, 177,
 185, 220, 284
 Кристаллы, величина 52
 — острые 58
 — рост 15, 23, 65, 100, 101
 — число 67
 Кристаллиты 29
 — образование 24, 65
 — счет и измерение 24, 26, 29, 37
 Кристаллическая решетка 13
 Кроющая способность ванн 76, 206

 Латунь 287
 Латунирование 288
 Лужение 272

 Магний 27
 Матрицы восковые 213
 Медь, условия осаждения 127
 — значность ионов 125
 — электролитическое осаждение
 18, 37, 40, 42, 47, 50, 80, 84, 125
 — электролитическое осаждение из
 кислой ванны 141
 — определение 145
 — заготовки маточных листов 31
 Медные молочнокислые ванны 134
 — уксуснокислые ванны 134
 — бородистые ванны 134
 — цианистые ванны 134
 — щавелевокислые ванны 134
 — фосфорнокислые ванны 134
 — лимоннокислые ванны 134
 — трубы 72
 Мембрана, образование 221, 223
 — толстая 221
 — ее действие 227
 Металлы, электролитически оса-
 ждаемые 97

Металлы, выделение первичное или
 вторичное 42, 56, 130
 — группы железа 177
 — платиновой группы 276
 — их способность растворять газы
 62, 109
 — растворимость в хлорной кис-
 лоте 280
 — электролитическое разделение
 17
 Метод Баллорд-Дана 122
 — Бургеса 295
 — Эльмора 72
 — Мари и Жаке 297
 Метод Олларда 296
 — Пана 86
 — Пиннера и Бекера 87
 — Шурмана и Блюментала 293
 — Шварца 109
 Микроскопия 23, 27, 291
 Микрокинематография 25, 37, 39
 Моечные машины 211
 Молибден 279
 Мышьяк 281

 Нагревание электролита 241
 — металла 70, 76, 90, 110, 304
 — раствора 198
 — местное 59
 Напряжение разложения 20
 — внутреннее 70, 93, 180, 189, 198,
 201, 202, 238, 242
 Нарастивание новых слоев кри-
 сталлов 35
 — стальных деталей 213
 Недостатки основного металла 62,
 134
 Неровности, возникновение 61
 Никель 38, 39, 177, 181, 191
 — определение 212
 — механизм осаждения 192
 — аммоний, сульфат 201
 — этилсерноокислый 191
 Никеля, гидроокись коллоидная
 181, 185, 187, 193, 194, 202
 — соли 182
 Никелевые ванны, загрязненные
 свинцом 184
 — — — железом 182, 183
 — — — медью 183
 — — — цинком 184

 Область блестящего хрома 231,
 240, 242
 Обезвоживание 67
 Обезжиривание 114, 135, 211
 — с одновременным омеднением
 122
 Обезжиривающие средства 114
 Олово, определения 275

Олово, осаждение 34, 39, 270
 — образование губки 37, 270
 β -оловянная кислота 270
 Омыляющие средства 115
 Оптиметр Цейса 292
 Опытный катод Пана 235
 Органические соединения высоко-
 молекулярные 67
 Осадки электролитические 34, 97,
 101
 — — их прочность 127, 163
 — — цвет 189
 — — пятнистые хрома 240
 — — блестящие хрома 224, 238
 — — сжатие 90, 92, 189, 199
 — — нитевидные 61
 — — катодные 11
 — — полосатость 61
 — — дисперсные 70
 — — тягучие 107
 — — мягкие 127, 142, 169
 — — пластичные 165, 203
 — — тонкость структуры 27, 41,
 45, 47, 56, 66, 69, 98, 100, 127,
 143, 155, 158, 172, 193, 196, 205,
 222, 227, 258, 268, 298
 — — гладкие 60
 — — равномерные 60
 — — механизмы образования 23
 — — вспучивание 70, 161
 — — загорание 186, 205, 210, 229,
 249
 — — толщина 11, 62, 63, 78, 140, 242,
 256, 291
 — — расширение 93
 Осаждение из комплексных циани-
 стых растворов 43, 129
 — — меди обратимое 20
 — — электролитическое, побочные
 явления 39, 47, 58, 68, 79, 85
 — — периодическое образование
 слоев 40
 Остаточный ток 220
 Осциллограф 281
 Отслаивание осадка 90, 93, 181, 199,
 202, 285, 303
 Очистка катода 200, 211, 212
 — — никелевой ванны 183
 — — сернокислого никеля 184
 — — цианистых ванн 132
 Палладий 277
 Парациан, образование 261
 Пассивность, пассивирование 106,
 111, 114, 122, 135, 185, 186, 203,
 232
 Пассивирование анодов Au 259
 Пена, образование 241

Перенапряжение водорода 19, 20,
 21, 24, 52, 62, 68, 79, 92, 120,
 148, 158, 173, 178, 235
 Перенапряжение металлов 20, 24
 Переходные сопротивления 14, 221
 Перемешивание раствора 48, 60, 79,
 81, 99, 129, 155, 267
 Периодичность коагуляции 70
 — — осаждения желатины 70
 Пескоструйный аппарат 113, 123,
 124, 135, 268
 Питинг 61, 141, 180, 184, 189, 193,
 197, 200, 203, 215, 292
 Пластичность, испытание 300
 Пленка жидкости неподвижная 48
 — — анодная 132, 133
 — — поверхностная 111
 — — окисная 36, 106, 109, 111, 186, 219
 — — из ртути на цинке 149
 Плесневый грибок 204
 Плотность, изменение от Н₂ 19
 — — металлов 78, 91, 94, 141, 162,
 181, 243, 250, 263
 — — тока 14, 15, 45, 46, 55, 56, 58,
 65, 67, 76, 79, 80, 88, 98, 99, 101,
 127, 128, 139, 143, 172, 189, 214,
 215, 220, 224, 228, 237, 259, 279,
 276
 — — распределение 77
 — — интервал при хромировании
 224
 — — предельная 45
 — — средняя 29, 81
 — — эффективная 29
 — — электролитов 56, 99, 138, 230, 231
 Поверхностное натяжение 62
 — — силы 62
 Погружение в раствор винокамнен-
 ной кислоты 123
 — — предварительное 33
 Подготовка поверхности металла
 113
 Подвижность ионов 15, 52, 53, 56
 Покрытие горячее 105, 163, 170,
 266, 270
 Покрытия металлические, испыта-
 ние 290
 Подливка 192, 250, 284
 Поляризация 13, 40, 45, 56, 65, 66,
 79, 82, 84, 99, 100, 132, 139, 177,
 185, 199, 204, 220, 248
 — — анодная 29, 139
 — — концентрационная 13, 19
 Помутнение электролита 51, 70
 Поры 61
 Пористые глиняные цилиндры 232
 Пористость, колориметрическое
 определение 192, 302
 Пороки гальванических покрытий
 61, 64

- Посторонние вещества, действие
61, 62
— соли 137
Потенциал 14, 15, 247
— выделения 20, 52, 56, 80, 89
— катодный 14, 17, 147
— нормальный 9
— в зависимости от плотности
тока 14
— равновесия 283
Потенциал, падение в катодной
пленке 13, 44, 58
— изменение 2
— определяющий процесс 43
Потускнение, защита от него 256
Почки, образование 243
Предварительная обработка 107,
111, 114, 123, 142
— полировка 242
— очистка 108, 115, 213, 248
Предварительное покрытие сере-
бром 249
Прессование 284
Прилипание пузырьков 190, 207
Присадки 118, 119, 120, 123
Присадка Фогеля 118
Проводящие соли 13, 55, 61, 85,
133, 166, 185, 214, 260, 276, 288
Произведение растворимости 70
Протрава блестящая 121
— — регенерация 121
— желтая 121
— предварительная 121
Прочность на разрыв 36, 196
— сцепления 12, 35, 41, 68, 98, 105,
112, 161, 171, 177, 189, 202, 232,
248, 268, 283, 295
— — уменьшение от введения кол-
лоидов 108
Процесс электролитического оса-
ждения 93

Работа в глубину 76, 79, 80, 84,
98, 100, 161, 230, 235, 238
Равновесие, константа 126, 157
Равномерность осаждения 77, 84
Разряд ионов 12, 13, 41, 69, 97
Разрыхляющие средства 115
Раствор Оттеля 26
— Феллинга 134
Растворение металла при переры-
вах в работе 128
— скорость 119, 227
Растворы, содержащие коллоиды
(для погружения) 39
Рассеивающая способность 76, 79,
80, 81, 82, 83, 85, 87, 98, 100, 132,
133, 153, 160, 161, 165, 170, 186,
189, 204, 207, 225, 234, 235, 249,
268, 270, 273, 276
Расстояние между электродами 57,
78, 100
Рафинировка металлов 17, 246, 279
Реактив Уокера 292
Рекристаллизация 91, 110, 205, 209,
304
Ржавление 105, 164, 170, 216, 302
Ридолин 120
Родий 277
— соединения 278
Ридолин 120
Ряд напряжений металлов 8, 9, 20,
46, 217, 248

Свинец, определение 269
— осаждение 37, 66, 265
Свинцевание 265
Свинцовая ванна борфторидная 265
— — Мейера 269
Свинцовый кулометр 265
Связывание поверхности ртутью
248, 253
Серебрение меди 253
— профилированных объектов 254
Серебро гремящее 252
— дендриты 31
— комплексные соединения 246
— определение 43, 246, 256
— электрорафинирование 246
Сетка коллоидная 70
Сила тока, автокаталитическое воз-
растание 24
Силовые линии 57, 59, 63, 76
Силы направляющие 38
Системы необратимые 19
Сложность 35, 70, 98, 110, 112, 145,
242, 280
Смачивание раствором сахара 33
Солевая ошибка 89
Солевой резерв 41
Сопротивление 14, 50, 57, 65
— истиранию 238
Сплавы Co-Ni 213
— цвет 296
— электролитическое получение 16,
110, 261, 270, 275, 281, 288
Способ Винклера 261, 289
— Тейнтон 150
Срастание групп кристаллов 28
Сродство 7, 10
Стабилизация хрома 227
Старение 95, 270, 278
Стенолиз 75
Структура основного металла, влия-
ние 26, 34
— продолжение 32, 34
Структура электролитических осад-
ков 26, 29, 44, 45, 49, 50, 52, 55,

56, 62, 63, 64, 67, 91, 98, 100, 143, 144, 152, 250

Сульфаты, определение в хромовых ваннах 244, 245

Суспензии, выпадение 66

Сурьма 280

Твердость 56, 69, 73, 91, 94, 100, 107, 173, 180, 181, 187, 189, 192, 194, 201, 204, 207, 238, 250, 268, 280, 298

— максимум 195, 197

— определение склероскопическим методом 236

— по Бринелю 236, 239

— повышение, вызываемое водородом 90

— — (клише) 213

Температура, влияние 45, 52, 63, 65, 68, 82, 98, 99, 100, 101, 131, 198, 207, 241, 258, 259, 276

Тепловое расширение 107

Термическая устойчивость 73

Термосифон 211

Термостат 211

Тиомочевина 120

Толщина покрытия 11, 77, 92, 141, 243, 256, 291

— — определение 200

Травление 30

Трихлорэтилен 211

Триэтиленгликоль 119

Турбидометр 245

Углеводороды, образование 218

Углерод в меди 18

Упругость растворения 1, 17, 130, 283

Уравнение Нернста 8, 10, 13, 17, 89, 129

Фероксил — индикатор 292

Флуктуация коллоидов 96

Форма кристаллов 110

Хром 77, 217

— определение объемным методом 243

— — с дифенилбензидином 244

— основные окислы 219, 220

— соединения 27

Хром, соединения коллоидальные 222

Хромирование блестящее 228

— холодное 241

Хромовая ванна, устранение избытка сульфата 233

Хромовая ванна, загрязнение трехвалентным железом 231

Хрупкость, возникновение 64, 119, 162, 237, 303

Цементация 209

Цементирование 206

Центрофуги 52, 211

Цианистый водород 132

Цианиды, определение 145

Цинк, осаждение 37, 39, 43, 148

— — из кислых растворов 150

— — из щелочных растворов 156

— сернокислый 151

— соединения 148

Цинкование горячее 163

— чугуна 150

Цинковые аноды 167

— ванны 166

Циркуляция 98

— усиление 55

Частичный ток 77

Число переноса 158

Шероховатая поверхность 112, 119, 124

Шлам 141, 167, 168, 208

— анодный 52

Шлифование при электролизе 72, 73, 74, 98, 99, 112, 145

Шлифы 34, 35, 47, 50, 70, 73, 76, 110, 144, 153, 177, 179, 205, 209, 250, 290, 291, 303

Шоопирование 163

Эквивалент электрохимический 11

Электрод водородный 7

— платиновый 26

— хингидронный 89

Электродные процессы необратимые 19

Электролиз 10

— переменным током 42

Электролит амфотерный 67, 71

Электропроводность 41, 52, 53, 55, 56, 65, 79, 98, 99, 128, 143, 153, 154, 189, 203, 230, 267

Элемент гальванический 8

— Даниеля 10

Элементы местные 105, 107, 148, 163

— определение э. д. с. 10

Ювелирная промышленность 277

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

Москва 19, Гоголевский бульвар, 27. Тел. Г 1-48-78

КНИГИ ПО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Имеются в продаже

Левин Р. Е., инж. — ФИЛЬТРАЦИЯ И СУШКА КОНЦЕНТРАТОВ В ОДНОМ АППАРАТЕ. 1940 г. Стр. 52. Ц. 2 р. 50 к. (с пересылкой 3 р. 20 к.).

Справочник металлурга по цветным металлам. — Под редакцией проф. докт. Н. Н. Мурач. Т. I. 1940 г. Стр. 611. Ц. в пер. 36 р. 25 к. (с пересылкой 38 руб.).

Краевский П. Б. и Адамович П. П. — КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН И ПОКРЫТИЙ. 1941 г. Стр. 196. Ц. в пер. 7 руб. (с пересылкой 8 руб.).

Зарубин Н. М., инж. и Копчик А. Н., инж. — ПРОИЗВОДСТВО ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ. Вольфрам, молибден и тантал. 1941 г. Стр. 242. Ц. в пер. 10 р. 75 к. (с пересылкой 12 руб.).

Книги высылаются по получении полной стоимости.
Наложенным платежом заказы не выполняются.

Заказы и деньги направляйте по адресу:
Москва 19, Гоголевский бульвар, 27, МЕТАЛЛУРГИЗДАТ