

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗО — НИККЕЛЬ

Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова

Вопрос об одновременном осаждении никкеля и железа на катоде имеет как практическое значение — в области гальваностегии, так и теоретический интерес. Исследования Тоерфера<sup>1</sup>, Кюстера<sup>2</sup>, Енгеманна<sup>3</sup> и Гласстона<sup>4</sup> показали, что при выделении сплава Fe—Ni из сульфатных растворов осадки содержат относительно больше железа, чем раствор. То же наблюдали Стаут и Карол<sup>5</sup> при выделении сплава из цианистых растворов. Повышение температуры и увеличение кислотности раствора вызывают увеличение содержания никкеля в осадке. Работа Гласстона<sup>4</sup> и Сымсе<sup>6</sup>, которые вели электролиз в присутствии органических буферов, с угольными анодами, изолируя, во избежание окисления раствора, катодное пространство от анодного, подтвердила основные выводы предыдущих исследований; в отношении же кислотности растворов они нашли, в противоположность Енгеманну<sup>3</sup>, что она сстается без влияния на состав отложения. По вопросу о влиянии плотности тока не имеется достаточной согласованности. Так, Тоерфер нашел, что от 0,7 до 7 А/дм<sup>2</sup> содержание Ni в отложении растёт; Кюстер утверждает, что от весьма низких плотностей до 0,085 А/дм<sup>2</sup>, наоборот, содержание железа в отложении растёт и, достигнув максимума, начинает падать; Енгеманн считает, что при плотности тока от 0,008 до 5 А/дм<sup>2</sup> железо в отложении растёт, сначала быстро, потом медленно, затем либо останавливается, либо падает. По механическим свойствам осадки во всех случаях обнаруживали крайнюю хрупкость и никакой механической обработке не поддавались.

В настоящей работе мы задались целью дополнить имеющиеся экспериментальные данные, выделяя сплав Fe—Ni из смеси сульфатов железа и никкеля в присутствии проводящих солей и коллоидов и пользуясь растворимыми смешанными анодами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Условия работы

В качестве основного электролита служила смесь сульфатов железа и никкеля в разных меняющихся соотношениях при постоянной общей концентрации, равной 1,3 н. Добавками служили: сульфат аммония 0,2 н., хлористый никкель 0,01 н. и клей ~ 0,003%. Аноды состояли из полосок железа и никкеля; катодом служила травленая железная пластинка из тонкой жести. Электролизер — аккумуляторная банка, емкостью в 900 см<sup>3</sup>. Электролиз вели при обыкновенной температуре без перемешивания. Длительность отложений варьировали от 1 до 40 час.

Контроль электролита и осадков на содержание никкеля производили весовым способом с метилглиоксимом; содержание Fe<sup>2+</sup> определялось титрованием перманганатом.

Исследованию подвергся вопрос о зависимости состава отложений от соотношения катионов в растворе, плотности тока и длительности электролиза. Одновременно велись наблюдения над качеством получаемых отложений.

# Результаты

Зависимость между составом осадков и соотношением катионов железа и никкеля в электролите при плотности тока в 1 А/дм<sup>2</sup> дана табл. 1 и рис. 1.

Увеличение содержания никкеля в отложении, как и в предыдущих исследованиях, отстает от увеличения его содержания в электролите. Чем больше относительная концентрация никкеля в растворе, тем сильнее деполляризирующее влияние, которое никкель оказывает на выделение железа.

ТАБЛИЦА 1

| Концентрация электролита в экв./л |                  | Ni <sup>++</sup> + Fe <sup>++</sup> в электролите в % | % никкеля в осадке | Ni + Fe в осадке в % |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Ni <sup>++</sup>                  | Fe <sup>++</sup> |                                                       |                    |                      |
| 0,51                              | 0,90             | 36                                                    | 15,7               | 16                   |
| 0,76                              | 0,70             | 52                                                    | 24,1               | 24                   |
| 0,98                              | 0,46             | 70                                                    | 36,1               | 36                   |
| 1,06                              | 0,30             | 78                                                    | 50,3               | 50                   |
| 1,31                              | 0,20             | 87                                                    | 64,4               | 60                   |
| 1,28                              | 0,10             | 93                                                    | 80,4               | 80                   |

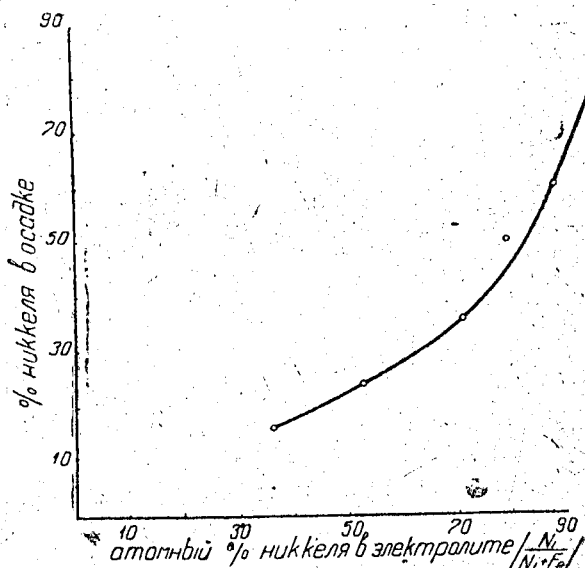


Рис. 1.

Преимущественное высаживание железа, а также возможность получения всей гаммы соотношений никкеля и железа в отложении может в известной степени служить доводом за то, что получаемое электролитическое отложение представляет непрерывный ряд твердых растворов, столь свойственных в группе железа.

Зависимость состава осадка от длительности электролиза дана табл. 2 и рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

| Ni <sup>++</sup> + Fe <sup>++</sup> в электрол. в % | Процент никкеля в осадке за |        |         |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------|--------|---------|
|                                                     | 2 часа                      | 6 час. | 18 час. |
| 36                                                  | 15,7                        | 19,1   | 19,0    |
| 52                                                  | 24,3                        | 25,5   | 26,8    |
| 70                                                  | 36,1                        | 34,5   | 36,9    |
| 78                                                  | 50,2                        | 51,4   | 49,9    |
| 87                                                  | 64,1                        | 59,3   | 58,2    |
| 93                                                  | 80,3                        | 80,6   | 73,3    |

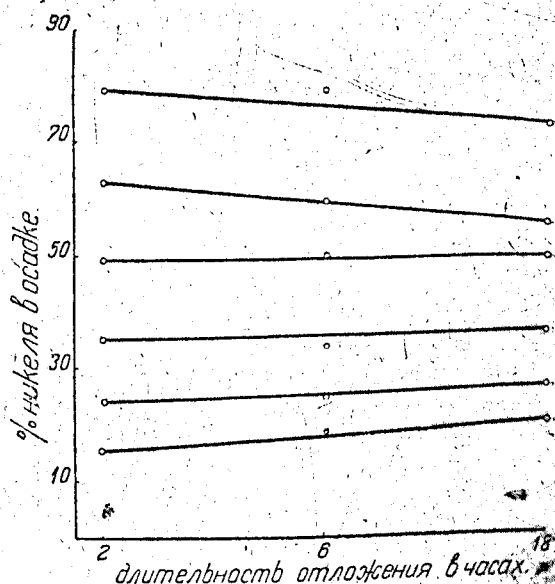


Рис. 2.

Характерно, что направление кривых меняется в связи с переходом от электролитов с малым содержанием никкеля (и соответственно большим содержанием

железа) к электролитам с большим содержанием никкеля. Увеличение содержания никкеля в осадках в первом случае и падение его во втором является, очевидно, результатом концентрационной поляризации. По утверждениям некоторых исследователей <sup>7</sup> с увеличением длительности электролиза количество никкеля растет, асимптотически приближаясь к предельному значению. Это утверждение можно объяснить повидимому, только тем, что были исследованы растворы с меньшим содержанием никкеля.

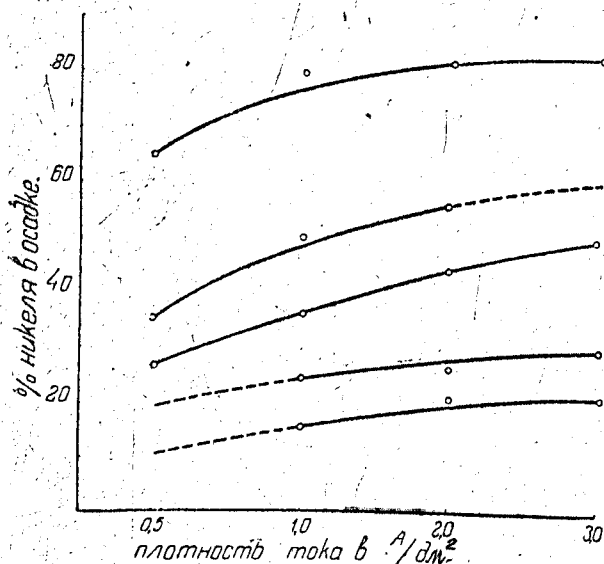


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 3

| № п.п. | Ni <sup>++</sup><br>Ni <sup>++</sup> + Fe <sup>++</sup><br>в электро-<br>лите в % | Процент никкеля<br>в осадке при плотн. тока<br>А/дм <sup>2</sup> |      |       |      |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------|-------|------|
|        |                                                                                   | 0,5                                                              | 1    | 2     | 3    |
| I      | 36                                                                                | —                                                                | 15,7 | 20,30 | 21,1 |
| II     | 52                                                                                | —                                                                | 24,1 | 26,5  | 29,6 |
| III    | 70                                                                                | 26,7                                                             | 36,1 | 44,6  | 51,0 |
| IV     | 78                                                                                | 35,5                                                             | 50,3 | 55,35 | —    |
| V      | 36                                                                                | 66,3                                                             | 80,4 | 82,3  | 84,3 |

Влияние катодной плотности тока исследовано нами от 0,5 А/дм<sup>2</sup>. Результаты представлены табл. 3 и рис. 3.

В исследованных пределах с увеличением плотности тока содержание никкеля в отложении растет; очевидно катодная поляризация железа растет сильнее, чем катодная поляризация никкеля.

#### Характеристика отложений

Отложения в большинстве случаев получа-

ТАБЛИЦА 4

| % никкеля<br>в сплаве | Ширина царапины<br>в микронах при<br>нагрузке г |      |
|-----------------------|-------------------------------------------------|------|
|                       | 5                                               | 10   |
| 19,1                  | 59,3                                            | 62,3 |
| 25,5                  | 57,6                                            | 60,9 |
| 34,5                  | 54,3                                            | 59,9 |
| 51,4                  | 53,3                                            | 56,6 |
| 59,3                  | 46,9                                            | 54,3 |
| 81,6                  | 44,6                                            | 53,3 |

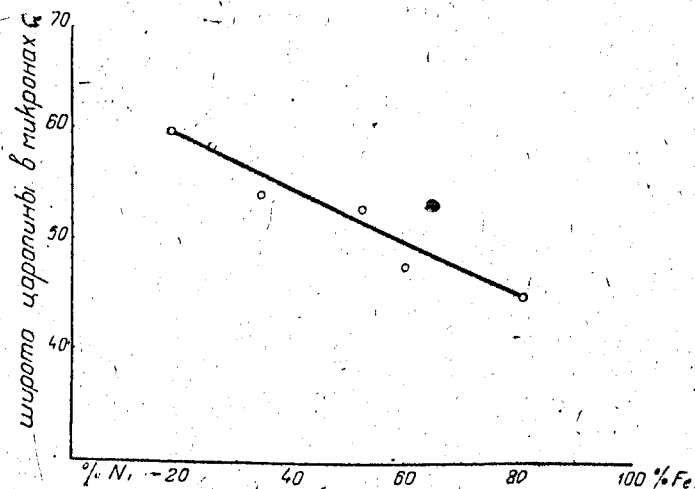


Рис. 4.

лись ровные, гладкие, мелкокристаллические (см. рис. 5), плотно прилегающие к основному слою. Внутренняя структура, слегка выявленная травлением в 2% пикриновой кислоте, обнаруживает слоистое строение осадков (см. рис. 6). По цвету

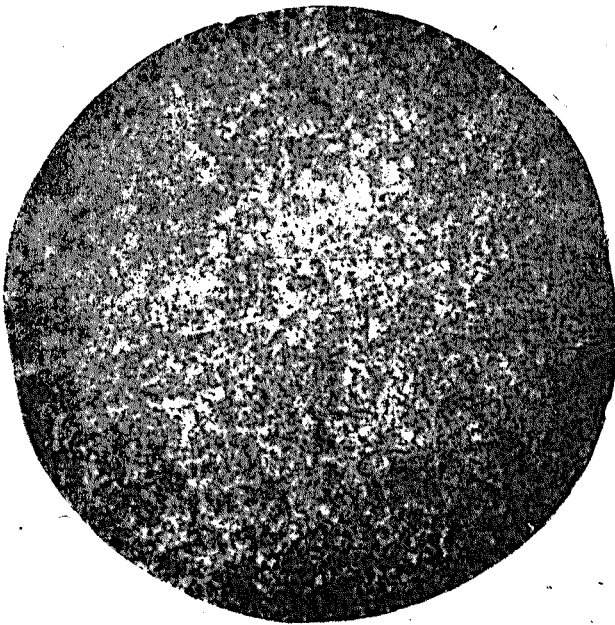


Рис. 5.



Рис. 6.

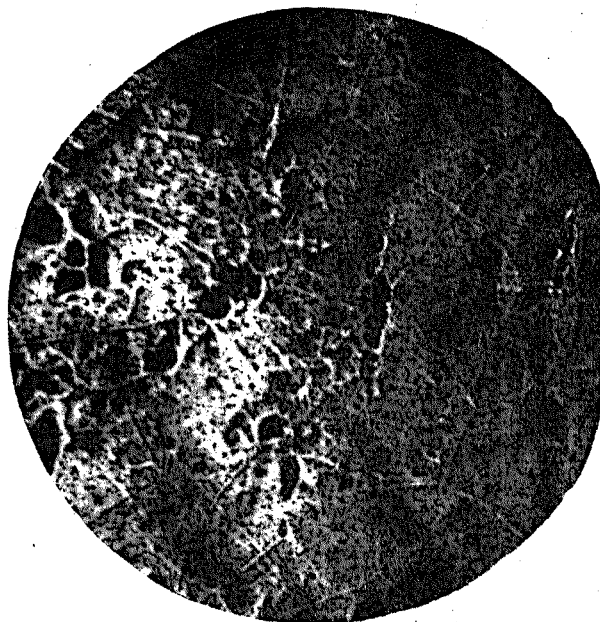


Рис. 7.

отложения напоминают электролитический никкель или железо, в зависимости от преобладания того или иного компонента. Тонкие отложения, порядка 0,02—0,03 мм, отличаются эластичностью, допуская неоднократный сгиб на 180°. Более толстые отложения, порядка 2—3 мм, бывают иногда испещрены воронкообразными углублениями—следы приставших пузырьков водорода. Эти осадки отличаются хрупкостью, особенно на краях. По твердости отложения несколько превосходят железо, напоминая мягкую сталь при 10% содержании никкеля в сплаве. Измерение твердости методом нанесения царапины по Мартенсу, показало, что по мере увеличения никкеля твердость отложения возрастает (см. табл. 4 и рис. 4).

Чем выше содержание никкеля в сплаве, тем меньше ширина черты, тем тверже, следовательно, сплав. В редких случаях без видимой причины при небольшом содержании никкеля свежеполученные или же долго полежавшие отложения самопроизвольно растрескиваются (см. рис. 7). С увеличением плотности тока осадки приобретали более светлый оттенок, соответственно увеличению содержания в них никкеля. При недлительном электролизе можно повышать плотность тока до 10 А/дм<sup>2</sup> и несколько больше без ущерба для качества отложений.

### В ы в о д ы

1. Исследованы электролитические отложения, получаемые при одновременном выделении на катоде железа и никкеля из смешанных растворов простых солей в присутствии коллоидов и проводящих солей.

2. Получаемые отложения вполне равномерны, мелкокристалличны, прочно прилегают к основному слою, при небольшой толщине эластичны.

3. В отличие от прежних исследований выявлено, что при длительном электролизе из растворов с небольшой концентрацией никкеля содержание его в отложении растет; при значительной концентрации никкеля в электролизе, наоборот, содержание его в осадке с течением времени падает.

Поступило в Редакцию  
31 марта 1934 г.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Zts. Elektroch. 6, 342 (1899). — 2. Zts. Elektroch. 7, 257 (1900). — 3. Zts. Elektroch. 17, 910 (1911). — 4. Trans. Far. Soc. 19, 574 (1923). — 5. Trans. Amer. Elektroch. Soc. 58, 357 (1930). — 6. Trans. Far. Soc. 23, 213 (1927). — 7. Kremann—Müller, Elektrolyse u. Polarisation 292 (Bd. 8, T. 2).