

МАТЕРИАЛЫ К ЭЛЕКТРОХИМИИ ХРОМА

Статья 3

ХАРАКТЕР ОСАДКОВ ИЗ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ РАСТВОРОВ¹

А. В. Памфилов и О. С. Федорова

Лаборатория аналитической химии и технической электрохимии Иваново-Вознесенского химико-технологического ин-та

Электролизом хлорида Бунзен² в 1854 г. получил металлический хром. Его опыты с успехом повторял Борхерс.³ Естественно поэтому, что в конце столетия, в период искания способов технического получения хрома, этот путь привлек к себе внимание. Между прочим в литературе имеются сведения, что таким путем работала Лондонская электрометаллургическая компания.⁴ Однако скоро выяснилось, что, как метод получения металлического хрома, электролиз не может конкурировать с термическими способами, а для целей гальваностегии несравненно удобнее применение шестивалентного хрома, возможность получения из растворов которого осадков металлического хрома была показана Гейтером⁵ лишь несколько позднее Бунзена. Поэтому работа в первоначальном направлении была почти оставлена, хотя вопрос и не был еще освещен достаточно ясно. В таком же почти положении он остался и до последнего времени.

Так один из новейших обзоров⁶ современной техники хромирования начинается фразой: „Электролитическое выделение хрома идет из водных растворов как трех-, так и шестивалентного хрома“. Далее, после краткого описания предложений условий осаждения из вани трехвалентного хрома следует только указание, что гораздо многочисленнее способы осаждения из шестивалентных растворов и что хромовокислые ванны имеют преимущественное значение для хорошего хромирования. Если сопоставить такую характеристику с экспериментальными данными ряда работ, дающих выход по току в 40—50 и даже до 90%, нередко сопровождающимися указаниями на хорошее качество осадков, то может пока-

¹ Статья 2: А. В. Памфилов, В. А. Грекк, А. А. Троицкая. Ж. О. Х. 1.

² R. Bunsen. Pogg. Ann. 91, 619, 1854. В новейшей американской литературе приоритет электролитического получения хрома принадлежит Lippot на основании его патентов: английского, заявленного в 1852 г. и французского — в 1847 г. См. R. Schneidewind. A. Study of Chromium Plating. Engineering Research Bulletin. University of Michigan. № 10 (1928), стр. 77. Это обстоятельство, разумеется, несколько не касается основного значения классической работы Бунзена, где впервые, между прочим, формулировано значение плотности тока в электрохимических процессах.

³ В. Борхерс. Электрометаллургия. Петербург 1898, стр. 362.

⁴ Fr. Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie 3, 521, 1916.

⁵ A. Geuther. Lieb. Ann. 99, 314, 1856.

⁶ A. Siemens. Zts. Elektr. 34, 264, 1928. Еще труднее правильно ориентироваться в вопросе по обзору В. В. Шишкина и Е. В. Гернет. Вестник металлопромышленности 1927, № 12, стр. 13.

заться неясным, почему дальнейшая разработка вопроса и его практическое применение оставлены.

Нашей лабораторией было показано и специально подчеркивалось, что приводимые в литературе высокие выходы являются более или менее случайными, а кроме того в достаточной мере неустойчивыми и трудно воспроизводимыми. Что же касается качества получающегося осадка, то на него, в сущности говоря, не обращалось достаточного внимания. Между значения имеет выход по току, а определяющим пригодность процесса критерием являются качество осадка и возможность его равномерного получения вне зависимости от формы поверхности катода. У большинства же авторов нет не только достаточной характеристики получающихся осадков, но и указаний на форму электродов, их размеры и т. п. В обстоятельной работе Карвет и Мотта¹ осаждение велось на катоде из проволоки; к такому же электроду относятся и материалы, опубликованные нашей лабораторией.

Только Либрейх² специально разбирает вопрос о форме электрода, и, можно думать, ему первому удалось из своих щелочных ванн, т. е. растворов хромита, получить не на проволоке, а на небольшой плоской поверхности относительно хороший металлического вида осадок. И то он специально подчеркивает чрезвычайную чувствительность таких ванн к изменениям плотности тока, вследствие чего в середине даже небольшой поверхности катода получается относительно более тонкий слой осадка. Из растворов простых солей, и варьируя подкисление, Либрейху не удалось получить на плоской поверхности осадков металла. Мы получали (табл. 4) из таких „кислых“ ванн на относительно большой поверхности (4 см²) серебристый, более или менее однородный осадок. Но нельзя не согласиться с Либрейхом, что условия осаждения требуют тонкой регулировки концентрации, кислотности, плотности тока и температуры. И все же качество осадка заметно ниже, чем из щелочных ванн, а тем шюттер³ в своих работах по электролитической кристаллизации, давая ряд интересных указаний.

В сущности говоря, несмотря на сравнительно большое число работ, касающихся электролиза растворов трехвалентного хрома, почти все они, за исключением отмеченных выше, носят характер небольших заметок.⁴ В частности работа Неймана, на которую, как мы уже указывали, чаще всего ссылаются в литературе и которая дает демонстративно благоприятные результаты, представляет собою небольшое предварительное сообщение об опытах Глазера на съезде Немецкого электрохимического обще-

¹ H. R. Carveth и M. R. Mott. Journ. of phys. Chem. 9, 231, 1905.

² Er. Liebreich. Zts. Elektr. 27, 109, 1921.

³ V. Kohlschütter и F. Jakober. Zts. Elektr. 33, 300, 1927; ср. также опыты В. И. Лайнера. Цветные металлы 5, 1325, 1930.

⁴ Выделению хрома из его трехвалентных растворов посвящены, кроме уже указанных выше, следующие работы: E. Placet. C. R. 115, 945, 1892; B. Neumann. Zts. Elektr. 7, 656, 1901; S. Cowper, Cowles. Chem. News 81, 16, 1900; J. Féréé. Bull. (3) 25, 614, 1901; Voisin. Rév. Metallurgie 7, 1137, 1910; Sigrist, Winkler u. Wantr. Helv. Acta 7, 968, 1924. Табличная сводка результатов работ, кроме последней, и ряда патентов приведена P. Askenasy u. A. Révai. Zts. Elektr. 19, 361, 1913.

По окончании нашей работы мы получили статью G. Fuseya u. K. Sasaki (Trans. Electrochem. Soc. 59, 445, 1931), посвященную получению электролизом железохромовых сплавов из растворов их сульфатов. Авторы касаются и вопроса осаждения одного хрома и получают осадки на поверхности в 2 см² из 0,95-молярного раствора сульфата хрома или насыщенного раствора хромовых квасцов, 0,05—0,1-молярных по свободной серной кислоте. Качество этих осадков характеризуется не достаточно полно, но, повидимому, по большей части они были не очень удовлетворительны.

ства. Отсутствие последующей подробной публикации может, пожалуй, быть показателем того, что авторам не удалось фиксировать намеченных ими успехов. Что касается многообещающих утверждений Пласо и Бонне, опубликованных ими, кроме небольшой статьи, в ряде патентов, то недостаточная надежность их сообщений была достаточно резко подчеркнута в свое время Лебланом.¹ Во всяком случае, для того чтобы окончательно разобраться в вопросе, нам пришлось его проработать экспериментально.

Резюмируя наш довольно большой материал (у нас имеется более 60 серий опытов, по 8—10 проб в каждой), можно сказать, что в смысле качества получающихся осадков дело обстоит еще менее благоприятно, чем в отношении выходов по току. Если даже на проволочном электроде в достаточной мере трудно длительно получать более или менее однородные и воспроизводимые осадки металлического внешнего вида и равномерно распределенные по поверхности электрода, то достичь хотя бы таких же результатов даже на небольших пластинчатых электродах для простых растворов еще более затруднительно и удается в сравнительно узких интервалах условий ведения электролиза. В щелочных ваннах Либрейха результаты получаются сравнительно более благоприятные, но и здесь вести процесс длительно не удается, так как качество осадка сравнительно быстро ухудшается.

Не останавливаясь на менее удовлетворительных пробах, мы приводим для характеристики качества осадков, получаемых не на проволочных, а на плоских электродах, один из сравнительно более удачных рецептов Фере (табл. 1), пробы с ваннами Либрейха (табл. 2 и 3) и наконец (в табл. 4) опыты с основным электролитом, где мы между прочим пытались проследить влияние на осадок двухвалентного хрома. Эти последние опыты характеризуются очень малым выходом по сравнению хотя бы с ваннами Либрейха, что обусловлено в значительной степени низкой плотностью тока, которую в данном случае нельзя поднять, не вызывая почернения осадка. Что же касается качества самого осадка, то оно относительно не плохое, особенно в ряде проб опыта 8 с продуванием воздуха. Определение двухвалентного хрома производилось иодометрически по Траубе² оттитровыванием пробы под слоем бензина. При энергичном пропускании воздуха через катодит концентрация двухвалентного хрома значительно (в 15 раз) снижается. Параллельно этому отмечается и изменение внешнего вида осадка. А именно, при уменьшении концентрации двухвалентного хрома осадок имеет более серебристый металлический вид, с ее увеличением он приобретает светлостальной тон. В смысле влияния на выход, если исключить первые опыты в свежем электролите, заметной разницы отметить нельзя. Но отличие в виде осадка особенно заметно именно на первом опыте в новом электролите, где он более блестящий и где естественно минимальна для данной серии концентрация двухвалентного хрома. В этих случаях одновременно и значительно выше выход. Конечно, приведенного опытного материала недостаточно для определенного утверждения, что соответствующие изменения и выхода и внешнего вида осадка обусловлены именно двухвалентным хромом. Но провести такую параллель довольно естественно. Траубе с сотрудниками³

¹ M. Le Blanc. Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen., 5: стр. 3—17 Halle 1902. В монографии дано подробное изложение патентов, обоих авторов. Ср. также замечания по поводу этих патентов Борхерса в указанной выше монографии. Значительно менее отрицательного к публикациям Пласо и Бонне относится Либрейх в цитированной выше работе.

² W. Traube и A. Goodson. Ber. 49, 1679, 1916.

³ W. Traube, E. Burmeister u. R. Stahn. Zts. anorg. Chem. 147, 50, 1925.

в опытах по выделению металлического хрома из растворов двухвалентного хрома нашел большое содержание окислов в полученном осадке. При металлическом виде последнего это обстоятельство, т. е. выделение из двухвалентных ионов металлического хрома с содержанием значительной примеси окислов, может отчасти объяснить и понижение выхода на металлический хром.

ТАБЛИЦА 1

Раствор по Фере

Анолит и католит: 260 г CrCl_3 и 223 г KCl в л.

• Продолжительность каждого опыта равна выделению 100 см^3 гремучего газа в кулометре. Анод — платиновый, катод — медная плоская пластинка поверхностью 4 см^2 (2 × 2), новая в каждом опыте

Серия 1

Д к	V	t°	Вид осадка
0,125	3,5	14—15,5	Не покрыта середина, края и низ гладкие, сероватосеребристые.
0,175	4,0—3,9	15—16	Середина покрыта легким светлосильным налетом, края — более плотным.
0,21	4,4	16—17	Середина просвечивает, но вообще слой более плотный, чем предыдущий, светлосерого цвета, матовый.
0,27	4,8	17—18,5	Более плотный слой и довольно равномерное, но неоднородное покрытие по всей пластинке.
0,27	4,8	18—18,5	Довольно ровное светлосерое покрытие, но середина покрыта слабее. Местами просвечивает медь.

Серия 2

Взят свежий электролит.

0,25	5	20	Сероватый матовый осадок.
0,25	5	20—22	Середина темноватая, остальной осадок светлый, края шероховаты.
0,25	5	22—24	Середина довольно гладкая, светлая, к краям осадок становится более темным и шероховатым.
0,25	5	23—24	Весь электрод стал шероховатым и темноватым.

Выход по току в течение всей серии 2, определенный по весу осадка, равен 25%. Он таким образом несколько преувеличен, так как в осадке вероятно содержание окислов.

Наши опыты¹ большой примеси окислов в осадках из трехвалентных растворов не отмечают. Во всяком случае определенно можно отметить, что, поскольку ионы двухвалентного хрома влияют на процесс выделения металлического хрома, это влияние в общих чертах количественно стабильно.

ТАБЛИЦА 2

Раствор по Либрейху № 1

Катодит и анолит одинаковые: 100 г хромовых квасцов + 100 г H_2O + 68 г 3,1-н. КОН
Анод платиновый, катод — медная пластинка размером 4 см² (2 × 2), новая в каждом опыте

Серия 3

Д к	V	t°	Вид осадка	Условия перемешивания
0,055	11—6,6	19	Сторона, обращенная к аноду, — сплошь черная, низ темно-зеленый. Обратная — края черные, кое-где светло-стальные, середина не покрыта.	Без перемешивания
0,05	5,8—5,3	21	Сторона, обращенная к аноду, покрыта плохо держащимся губчатым темнозеленым налетом. Обратная — с краев черная, середина темнотальная.	Без перемешивания
0,05	5,3—5,3	20—21	Сторона, обращенная к аноду, вся облетела, только края покрыты зеленым наростом, обратная — с краев черная, остальная часть стального цвета.	С перемешиванием
0,03	4,5	20,5—21	Передняя сторона вся покрыта зеленой губкой, обратная — вся черная.	Без перемешивания
0,11	7,7	21—25	С обеих сторон зернистый довольно яркозеленый осадок, и только середина на обратной стороне темнозеленая.	Без перемешивания
0,043	5	21,5	С обеих сторон зеленая губка.	

Вследствие неметаллического вида осадка выход не определялся.
После электролиза в катодите большой осадок.

лизуется уже при небольшой концентрации порядка тысячных молярной и заметно не изменяется при увеличении этой концентрации в десять и более раз. Если характеризовать описательно приводимые в таблицах ванны, то на первом месте надо поставить второй рецепт Либрейха. С первым его рецептом нам, кроме зеленого губчатого налета, ничего не удалось получить. Следует отметить, — это относится и к ваннам по Фере, — что точно воспроизвести указанные рецепты мы не могли, так как в приведенных описаниях нет данных анализа применявшихся препаратов. А так как особенно „кислые“ ванны весьма чувствительны к изменениям

¹ Табл. 1, статья 2, Ж. О. Х. 1, 804, 1931.

своего состава, особенно в смысле изменения концентрации ионов водорода, то небольшие отклонения здесь и могли сказаться весьма заметным образом.

Достоинства второго рецепта заключаются в лучшем рассеивании силовых лучей, а потому в меньшем влиянии на качество осадка относительного расположения электродов. Вместе с тем это же дает возможность больше варьировать плотность тока, что обуславливает увеличение выхода. Но последняя возможность ограничивается увеличивающейся вместе с повышающейся плотностью тока склонностью осадка отливаться. Последнее свойство является основным недостатком этой ванны. Оно, пожалуй, характерно для осадков из растворов трехвалентного хрома вообще. Второй недостаток ванны Либрейха состоит в сравнительно быстром образовании в них обильного плотного осадка, занимающего большую часть катодного пространства.

ТАБЛИЦА 3

Раствор Либрейха № 2

Католит — 225 г квасцов + 112 г H_2O — кипятилось, потом прибавлялось 22 г KOH, 21° Вё

Две диафрагмы. Анолит — 3% NaOH. Пространство между диафрагмами заполнялось раствором по Либрейху № 2, бывшим уже в электролизе. Анод — платиновый, катод — медный, 4 см², выпуклой полуцилиндрической формы. В опыте 7 катод плоский. Обратная сторона катода запарафинирована. Выход определялся по объему водорода, выделившегося при растворении всего осадка с данного электрода в соляной кислоте.

Серия 4

Д к	Выход в %	V	t°	Вид осадка
0,075	2,9	6—5,9	13—15	Серебристые края и легкий металлический налет по всей поверхности электрода.
0,10	6,7	7	15—17,5	Серебристый, с просвечивающей серединой.
0,125	12,6	8,1—6,9	17,5—20	Равномерный серебристый осадок
0,114	17,1	7,8—7,1	20—21	Как предыдущий.
0,175	24,7	8,1—7,5	21—24	Как предыдущий, но с мелкими отверстиями.
0,2	27,9	8,1—7,7	20—24	Ровный, без отверстий, серебристый матовый.
0,2	17,1	7,8—7,2	24—24	Матовый серебристый, края темные, облетающие.
0,22	26,1	8,0—7,4	21—22	Края начинают лупиться, но меньше чем у предыдущего, весь матовый серебристый.
0,24	28	8,7—7,7	22—24	Облетает несколько больше, чем предыдущий.
0,23	33	8,4	23—28	Меньше облетает.

Серия 5

Д к	Выход в %	V	t°	Вид осадка
0,25	—	10,8—10,0	13—16	Более блестящий, чем в серии 4, весь ровный серебристый, только внизу очень тонкие, облетающие полоски.
0,27	13,5	11,6—11,3	17—19	Матовосерый, сильно облетающий, на краях зеленая губка.
0,2	18	10,6—10,1	18	Меньше облетает, вид как и предыдущего.
0,125	14,8	7,0—7,2	18	Сильно облетает.
0,125	21	7,8—7,2	17—20	Вид хороший, серебристый, матовый.
0,2	23	9,6—8,7	20—23	Облетают края, вся поверхность сильно лупится, хотя однородная матовая.
0,175	—	8,1—7,8	18—20	Края сильно облетают, они покрыты губкой.
0,225	21,4	9,2—8,6	18—19	Края не так сильно облетают, и вся поверхность с проблесками меди.
0,275	18	9,4—8,4	19—21	Покрывание тонкое серебристое, просвечивает медь. На краях зеленая губка.

ТАБЛИЦА 4

Катодит. Раствор сульфата хрома с содержанием 62 г металлического хрома в л с избытком 27% Cr_2O_3 относительно всего Cr_2O_3 .

Анолит. Раствор сульфата хрома с содержанием 8—10 г металлического хрома в л с избытком 20% Cr_2O_3 .

Объем католита — 150 см³, анолита — 120 см³.

Катод — медная пластинка 4 см³ (2×2), согнутая полуцилиндром с запарафинированной обратной стороной.

Анод — кольцо из тонкой платиновой проволоки.

Плотность тока Д к — 0,1 амп./см².

Продолжительность каждой пробы равна выделению 100 см³ гремучего газа в кулометре.

Выход определялся по выделению водорода при растворении металлического хрома. Через катодит пропусклся ток водорода (серии 6 и 7) или воздуха (серии 8 и 9).

Серия 6

Выход в %	V	t°	Вид осадка
6,7	16—12	25	Почти весь однородный, серебристый, просвечивающий слой, рябоватый. Края плотнее.
1,8	12—9	23	Светлостального цвета, к краям плотнее, середина просвечивает.
1,1	9	25	Почти весь однородный, светлостальной, плотнее предыдущего.

Выход в %	V	t°	Вид осадка
1,5	9—8,5	25	Еще лучше, чуть просвечивает сбоку, остальной ровный, светлостальной.
1,5	3,5—7	25	Почти такой же как предыдущий.
1,5	7	25	Несколько оголен правый бок, остальной гладкий ровный, светлостальной, как предыдущий.
1,9	7—6,5	25	Слегка более темный, с рябинами.
2,6	6,5	25	Много рябин, темноматовый оттенок.
1,9	6,5	25	Светлостальной, но слабее покрытие.
0,9	6,5	25	Покрытие еще слабее.

К концу электролиза концентрация двухвалентного хрома в католите равна 0,074-молярной.

Серия 7

6,7	9—7,5	23	По цвету (более серебристый) похож на первый опыт серии 6, но плотнее и меньше рябин.
4,0	7—6,5	23—24	Светлостальной, много рябин, слабое покрытие особенно одной стороны.
2,3	6,5	—	Светлостальной, покрытый лучше предыдущего, есть рябины.
2,2	—	23,5	По стальному фону много рябин.
2,2	6,0	24	Светлостальной, почти серебристый.
—	6—5,5	24	То же, гладкий, блестящий, мало рябин фишелевого оттенка.
2,3	5,5	24	Как предыдущий.
2,3	5,5	24	Больше рябин, особенно около подводки.
1,6	5,5	24	Светлый, но просвечивающий слой.

Концентрация двухвалентного хрома — 0,064-молярная.

Серия 8

5,2	12—8,5	24	Серебристый, матовый, мелкие отверстия.
3	8,5—6,5	24	Стальной цвет, темные пятна у подводки, но покрытие просвечивающее.
1,9	6,5—6,0	24	Стальной цвет, без пятен, но покрытие просвечивающее.
1,8	6,0	24	Почти то же, блестящий, но тонкий слой.
2,2	6,0—5,5	24	
1,6	6,0	24,5	
1,9	5,5	25	Слабое, но более равномерное покрытие.
1,9	—	25	
1,6	5,5	25	
1,9	5,5	25	

Концентрация хрома — 0,025-молярная.

Серия 9

Выход в %	V	t°	Вид осадка
4,5 2,5	14—9,5 9,5—7,5	26 26	} Серебристый, блестящий, но слабое покрытие.
1,5	7,5—7	25	
—	7—6,5	25	Блестящий, светлостальной, слабо покрытый.
2,8	7—6,5	—	Усилен ток воздуха.
3,1	6,5	25	Несколько светлей оттенок, оголен бок.
—	6,5	24,5	Такой же, как предыдущий, оголен бок.
2,7	6,5—6	24,5	Такой же, как предыдущий.
—	—	—	Серебристое, но слабое покрытие.
1,8	6	25	Усилен ток воздуха.
—	—	—	Такой же, слабое покрытие.
2,6	6	25	То же.

Концентрация двувалентного хрома — 0,005-молярная.

Заключение

Резюмируя, мы приходим к выводу, что до сих пор в литературе нет материала по получению сколько-нибудь реальных осадков металлического хрома из его трехвалентных растворов на поверхности, имеющей заметный размер. Единственно ванны Либрейха, т. е. ванны, не имеющие с точки зрения обычных представлений значительных концентраций ионов трехвалентного хрома, а содержащие его в щелочном растворе в виде хромитов, т. е. в виде комплексного аниона, ближе подходящие в этом отношении к его шестивалентным растворам, — дают на пластинчатой поверхности относительно удовлетворительные осадки. Кроме того, осадок даже из щелочных растворов трехвалентного хрома и по своему виду, а главное — по своему отношению к поверхности, на которую он оседает, резко отличается от осадков, легко получаемых из шестивалентных растворов. Первые весьма неплотны и настолько плохо пристают к катоду, что легко стираются при сравнительно небольшом трении.

Здесь заключается одна из интересных проблем катодного выделения металлов и свойств получающихся осадков в зависимости от состава электролита. Эмпирически эта зависимость наблюдалась и отмечена давно. Но только в последнее время делаются попытки более тонко нащупать и формулировать эти взаимоотношения. До сих пор мы ничего не знаем об интимном механизме электродных процессов и, даже не имея здесь сколько-нибудь ясных, установившихся теоретических априорных представлений, а потому, естественно, невозможна и сколько-нибудь ясная формулировка закономерностей, о которых шла речь выше.

Работа проведена на средства Комитета по химизации народного хозяйства.

Поступило в Редакцию

8 марта 1932 г.

Отв. редактор Д. И. Лещенко и Е. А. Фаворский.

Техн. редактор Р. С. Эйдуc.

ОНТИ № 303. Индекс Т-Т-63. Сдано в набор 22 III 1932. Подписано в печать 25/IV. Тираж 3000. Формат бумаги 72 × 110. Колич. бумажных листов 3 1/2. Колич. печатных знаков на бумажном листе 124352. Заказ № 386. Ленингрит № 427-2. Выход в свет июнь 1932 г.