

ВЛИЯНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ

Н. Д. Бирюков и Г. И. Мсмихов

Центральная гальваностегическая лаборатория

Следуя теории хромирования, развитой Е. Либрейхом¹ и Г. Сарджентом,² можно считать твердо установленным, что роль сильных кислот, добавляемых к хромовой кислоте при хромировании, заключается в следующем: сильные кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и ряд слабых кислот, как HF и др., химически действуют на те продукты, которые получаются при восстановлении хромовой кислоты на катоде. Окись хрома или основные хроматы по теории Е. Либрейха образуют с анионами кислоты SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- растворимые соединения, более диссоциирующие, и это препятствует созданию на катоде нерастворимого слоя восстановленных продуктов, препятствующих дальнейшему восстановлению окиси хрома сначала до закиси, а затем и до металла.

Американские исследователи Х. Гаринг и Х. Барроу³ впервые установили количественно зависимость выхода по току металлического хрома как функции концентрации серной кислоты, фтористого калия, сернокислого хрома. Авторами было найдено, что кривая выхода хрома по току дает максимум, положение которого зависит еще и от концентрации хромовой кислоты.

Выхода хрома при малых концентрациях H_2SO_4 в хромировочном растворе (при 0.01—0.02 н. H_2SO_4) составляют 1—20%, затем достигают максимума в 20—25% и снова падают почти до нуля при 0.2—0.5 н. H_2SO_4 . Этот простой и очевидный факт, хорошо изученный практически, ждет своего теоретического объяснения. В электрохимии металлов, в гальваностегии это, повидимому, единственный случай, когда выход металла по току (хрома) имеет максимум, как функция концентрации кислоты.

Очевидно, что выход хрома зависит, по крайней мере, от двух факторов. И если вначале кривой, при увеличении концентрации H_2SO_4 от нуля до 0.08—0.10 н., выход хрома возрастает от нуля до максимума, то очевидно, что в этом интервале преобладает действие одного фактора, а после максимума при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 действует сильнее уже совершенно другой фактор.

Казалось бы, что теория Е. Мюллера,⁴ касающаяся механизма осаждения хрома, должна была бы дать объяснение этому факту — максимуму выхода хрома по току, как функции концентрации H_2SO_4 . Однако теория Е. Мюллера не в состоянии ответить нам на вопрос, почему выхода хрома дают максимум.

В самом деле, следуя теории Е. Мюллера, надо признать, что с того момента, как серной кислотой разрушена диафрагма, образовавшаяся на катоде*, уже не встречается никаких причин к тому, чтобы сокращался выход металла при увеличении концентрации H_2SO_4 . Если по теории Мюллера при некоторой концентрации H_2SO_4 — например при 0.01 н. — образование диафрагмы из основных хроматов невозможно, и на катоде осуществляется процесс кристаллизации хрома, то дальнейшее повышение концентрации H_2SO_4 не должно было бы снижать скорости осаждения хрома. Однако фактически имеет место обратное — падение выходов хрома при повышении содержания H_2SO_4 . Очевидно, что к теории диафрагмы Е. Мюллера надо внести существенный корректив для того, чтобы объяснить этот факт.

Теория Е. Мюллера совершенно не касается весьма важного вопроса о роли трехвалентного и двухвалентного окисного и закисного хрома, которые образуются на катоде и от которых зависит осаждение хрома. Между тем, развивая теорию Либрейха, согласно которой выделение металлического хрома зависит от растворимости продуктов восстановления, логически можно прийти к выводу, что выхода хрома должны зависеть и от концентрации серной кислоты и от концентрации трехвалентного хрома.

Следуя теории Е. Либрейха, мы в ряде опубликованных работ⁵ попытались развить эту теорию и пришли к выводу, что на процесс кристал-

* Мы не касаемся здесь совершенно взглядов Мюллера о том, каким путем отрицательно заряженный анион SO_4^{2-} втягивается электростатическими силами в поры „катодной“ диафрагмы, заряд которой, возможно, тоже отрицательный.

лизации хрома влияют два рода факторов: с одной стороны, на осаждение хрома оказывают действие факторы электрохимического порядка, влияющие на скорость восстановления окиси хрома в закись — red и с другой стороны, осаждение хрома зависит и от скорости чисто химических процессов окисления закиси хрома в окись электролитом — ox . Соотношение скоростей этих двух процессов $\frac{\text{red}}{\text{ox}} = C$ и определяет положение: будет ли осаждаться на катоде металлический хром или не будет. Только в том случае, если C больше единицы, может идти практически осаждение металла.

Более подробно значение величины $C = \frac{\text{red}}{\text{ox}}$ было изложено в опубликованной работе, касавшейся влияния температуры электролита на процесс хромирования.⁶

Представляло значительный интерес а) исследовать влияние изменения концентрации H_2SO_4 в хромировочном электролите на кинетику всех процессов с точки зрения дальнейшего развития теории Е. Либрейха и б) попытаться объяснить причину образования максимума выхода хрома.

В ранее опубликованной работе⁷ была уже дана предположительно схема распределения выходов по току трех катодных процессов: выделения водорода, образования трехвалентного хрома и осаждения металла. Намеченные схематически закономерности (кривые выходов) были рассмотрены и объяснены с точки зрения изучения скоростей электрохимических и химических процессов, о чем говорилось выше. Роль серной кислоты при хромировании заключается в следующем: образующиеся на катоде продукты восстановления хромовой кислоты, реагируя с H_2SO_4 и H_2CrO_4 , образуют сложное комплексное соединение типа $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$, т. е. хромово-сернокислый хром. Вследствие достаточной растворимости этого соединения, на катоде не образуется „днафрагмы“, а создается между катодом и электролитом так называемый средний защитный слой раствора. Функции и роль этого среднего слоя следующие: со стороны катода в него проникает закись хрома, получающаяся восстановлением окиси хрома атомарным водородом, со стороны электролита в него проникает электролит-окислитель. Закись окисляется химически хромовой кислотой, восстанавливающейся до окиси. Электролит, следовательно, восстанавливается до окиси хрома не катодно, а химически, а дальнейшее восстановление окиси до закиси совершается уже электрохимически, и, следовательно, хромовая кислота не соприкасается непосредственно с поверхностью катода. В самом же внутреннем слое, у поверхности катода, осуществляется процесс восстановления окиси до закиси и закиси хрома до металла.

Таким образом функции среднего слоя и заключаются в защите собственно катодного слоя, содержащего закись хрома от полного окисления электролитом. Так как в единицу времени образуется катодно закиси больше, чем может быть окислено обратно, то часть ее и оказывается восстановленной до металла.

Роль серной кислоты, очевидно, и заключается в обеспечении нормального течения электрохимических и химических процессов у катода. Так как сернокислые соединения и окиси и закиси хрома более растворимы и более диссоциированы на ионы, то совершенно очевидно, что с повышением концентрации серной кислоты эффект получится двоякого рода: во-первых, увеличится скорость растворения и образования комплексных хроматов и сульфатов, т. е. должна была бы возрасти скорость осаждения металла; с другой стороны, увеличение растворимости само по себе способствует увеличению скорости окисления закиси в окись, что должно было бы дать падение скорости осаждения хрома.

Итак, говоря *a priori*, следует ожидать, что повышение концентрации H_2SO_4 в хромировочном электролите должно оказать двоякого рода действие, и повышение и понижение выходов хрома, т. е. вопрос представляется неясным.

Однако ясность вносится в том случае, если учесть, что увеличение содержания H_2SO_4 по крайней мере в одном отношении, всегда будет односторон-

ним без максимума, а именно скорость обратного окисления закиси и, следовательно, накопления трехвалентного хрома всегда будет возрастать с повышением содержания H_2SO_4 . На основании этих соображений ранее уже и было указано, что кривая выхода $Cr(3)$, как $f[H_2SO_4]$ и кривая общего восстановления — red — также будут подниматься.⁷

Отсюда можно прийти к важному выводу, который мы уже и сделали однажды: что осаждение металлического хрома не является основной независимой переменной; напротив, основными независимыми переменными являются два фактора — скорость электрохимического восстановления окиси хрома атомарным водородом в закись и скорость обратного химического окисления закиси электролитом. Выделение же хрома получается в результате различия скоростей общего восстановления и обратного окисления закиси, причем, конечно, первое должно быть больше второго.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

а) Влияние концентрации H_2SO_4 . Даваемые ниже результаты по изучению влияния концентрации H_2SO_4 на кинетику процессов и структуру осадков

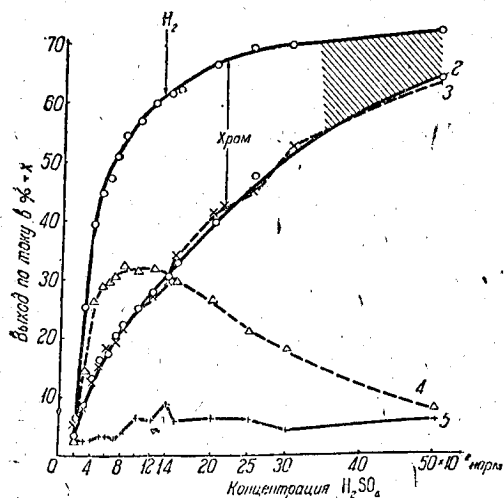


Рис. 1. Зависимости выходов хрома от концентрации H_2SO_4 .

Обозначения: 1 — red = общее восстановление; 2 — ox = $Cr(3)$ определено газовым способом; 100 — $(H_2 + Cr)$; 3 — ox = $Cr(3)$ найдено анализом раствора; 4 — met = хром; 5 — анодное окисление $Cr(3) \rightarrow Cr(6)$.

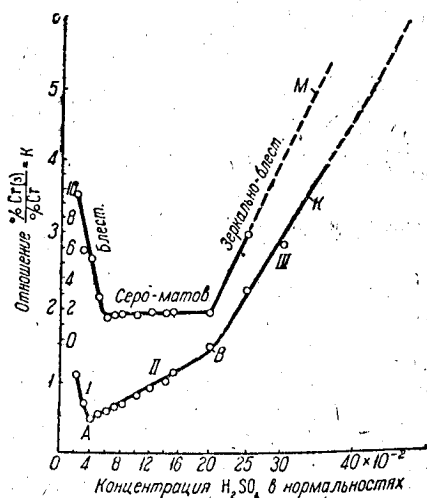


Рис. 2. Изменение отношения расхода тока на накопление трехвалентного хрома и осаждение хрома $K = \frac{\% Cr(3)}{\% Cr}$.

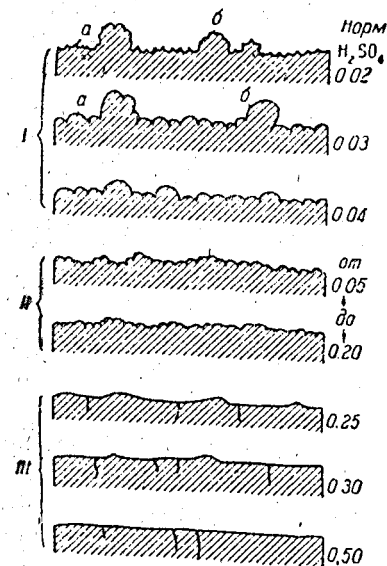
хрома получены экспериментально точно в таких же условиях, как это было описано ранее. Электролит: 305 г CrO_3 + 3 г H_2SO_4 на литр раствора. Температура 25° ; Д/к — 15 А/дм². Объем электролита 59.4 мл.

Определение трехвалентного хрома персульфатом аммония. Катодами были пластинки красной меди, общей поверхностью 10 см², хромированные одновременно.

В табл. 1 собраны все данные, касающиеся изменения окислительно-восстановительных процессов при электролизе хромовой кислоты в зависимости от увеличения концентрации серной кислоты. На рис. 1 даны кривые выходов по току всех процессов. Сопоставление этого рисунка со схемой рис. 3⁸, которая ориентировочно ранее была намечена, подтверждает правильность намеченной тогда схемы кривых и правильность высказанных ранее предположений о роли H_2SO_4 в механизме осаждения хрома.

На рис. 2 вычерчена кривая изменения величины $K = \frac{\% Cr(3)}{\% Cr}$ как функции концентрации H_2SO_4 , состоящая из трех участков I, II и III. Соответственно этим участкам располагается кривая средних размеров зерен хрома, выраженных в микронах.

Аналогично тому, как это было найдено при изучении температуры, и здесь, в случае изменения концентрации H_2SO_4 , изменение средних размеров зерен следует параллельно за изменением величины K . Правда, хотя перегиб кривой значений K наблюдается при 0.04 н. H_2SO_4 в точке А, а перегиб кривой размеров зерен наблюдается позднее — при 0.06 н. H_2SO_4 , однако это несоответствие надо отнести на счет возможных ошибок и неточности опытов. Перегиб же кривой K в точке В в точности совпадает с изменением структуры осадков хрома.



На ряде микрофотографий с соответственными обозначениями можно проследить изменение структуры и внешнего вида осадков хрома, которые можно разделить на три группы (см. также рис. 3):

- | | |
|-----|------------------------|
| I | 0.02—0.04 н. H_2SO_4 |
| II | 0.05—0.20 " " |
| III | 0.25—0.50 " " |

Рис. 3. Схематический вид осадков хрома в разрезе для различных концентраций H_2SO_4 .

Хром при 0.02 H_2SO_4 состоит из двух различного вида кристаллов. Часть из них, на фотографиях (рис. 4—12) (а) более светлая, состоит из мелких зерен, расположенных в плоскости пластинок. Эта часть хрома и является очень блестящей. Другая часть осадка хрома (б) состоит из крупных кристаллов — в виде наростов, сильно повышающих шероховатость. Эти кристаллы сильно выдаются вверх и в фокус микроскопа при съемке не попадают, поэтому и выходят в виде темных пятен.

При 0.03 н. H_2SO_4 соотношение количеств блестящего и матового хрома на поверхности сильно меняется — блестящего хрома получается меньше.

Далее, с возрастанием концентрации H_2SO_4 при 0.04—0.05 н. блестящий хром совершенно вытесняется и оказывается закрытым матовым осадком, причем средний размер зерен не меняется до концентрации 0.20 н. Дальнейшее резкое изменение внешнего вида наблюдается в точке В (рис. 2), дальше которой получается всегда зеркально блестящий хром, почти не требующий полировки.

Характерно, что именно с концентрации 0.25 н. H_2SO_4 хром получается с сеткой трещин, что указывает на повышение содержания водорода в хrome; водород увеличивает внутреннее натяжение, понижает силу сцепления между зернами и повышает хрупкость хрома.

Для концентрации 0.3 н. H_2SO_4 приведена фотография осадка (рис. 12) хрома на углу пластинки, где образовался небольшой „загар“ или кайма слегка сероватого осадка. Для данной точки, очевидно, значения K были меньше, так как выход хрома на углах был больше в силу большей D/k , и поэтому на углах хром по своим свойствам приближается к осадкам хрома, получающимся при 0.014—0.016 н. H_2SO_4 . Три типа осадков хрома схематически показаны в разрезе на рис. 3.

б) Влияние времени электролиза. Представляло принципиальный интерес более детально исследовать еще один момент, а именно: если вести электролиз достаточно длительное время, то как изменяется выход металлического хрома с течением времени, если в электролите было различное содержание кислоты? Ранее уже были опубликованы данные для двух концентраций



Рис. 4. 0.02.



Рис. 5. 0.03.

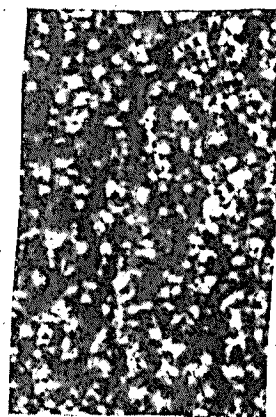


Рис. 6. 0.04.

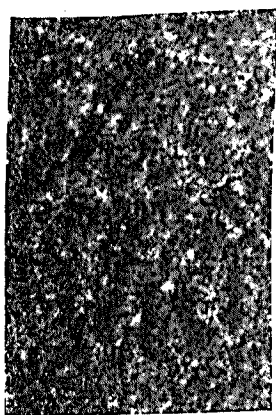


Рис. 7. 0.05.

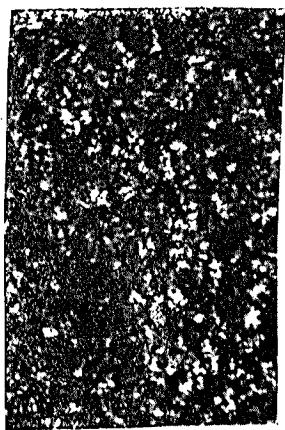


Рис. 8. 0.14.

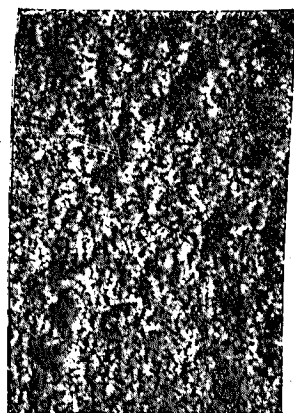


Рис. 9. 0.20.



Рис. 10. 0.25.



Рис. 11. 0.50.

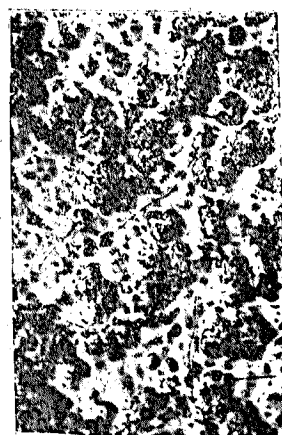


Рис. 12. 0.3 (край).

Рис. 4 — 12. Влияние серной кислоты в хромировочном электролизе на структуру осадков хрома. (Цифры обозначают концентрацию H_2SO_4 в нормальностях. Увеличение $\times 570$.)

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при электролизе хромовой кислоты

№ в/п	Конц-тр. H_2SO_4 в норм.	Время хромиро- вания (в мин.)	Выход газов (в %)		За-вещен газом остатки на		Выход хрома (в %) мет	Выход $Cr(3)$ (5-8) (в %) ок	Данные аналитических определений				$\frac{C}{C_0} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{100}{\%}$ Значения N в единицах	Средняя величина кристаллов хрома μ	Переход вязкость хрома μ
			H_2	O_2	восстано- вленное (в %) red	анодное окисление (в %) red			найденно $Cr(3)$ (в м)	восстан. $Cr(3)$ (в %)	восстано- ванное + анодное окисление (в %) (11+7)	расход. (12-8) (в %)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.02	120	93.6	96.5	6.4	3.5	3.1	8.3	20	2.1	5.6	+2.2	1.07	9.7	9.7
2	0.03	120	76.8	97.4	25.3	2.6	14.9	10.4	57	5.9	8.5	-1.9	0.70	5.9	14.8
3	0.04	106	60.2	97.5	39.8	2.5	26.5	13.8	97	10.0	12.5	-0.8	0.50	5.3	6.0
4	0.05	120	55.1	97.3	44.9	2.7	28.6	16.3	120	12.3	15.0	-1.3	0.57	2.9	6.3
5	0.06	135	52.9	97.0	47.1	3.0	29.6	17.5	141	14.6	17.6	+0.1	0.59	1.3	6.5
6	0.07	135	49.8	97.4	51.2	2.6	30.7	20.5	160	16.6	19.2	-1.3	0.67	1.5	7.0
7	0.08	90	45.3	96.3	54.7	3.7	32.4	22.3	178	18.3	22.0	-0.3	0.69	1.6	6.7
8	0.10	90	43.4	93.2	56.6	6.8	31.5	25.1	187	19.2	26.0	+0.9	0.80	1.5	7.0
9	0.12	185	36.5	94.0	59.5	6.0	31.8	27.7	198	20.4	26.4	-1.3	0.87	1.6	6.7
10	0.14	135	38.8	91.3	61.2	8.7	30.5	30.7	201	20.7	29.4	-1.3	1.01	1.7	6.5
11	0.15	90	38.2	93.9	61.8	6.1	29.2	32.6	273	28.1	34.2	+1.6	1.12	1.8	6.5
12	0.20	90	33.7	94.0	66.3	6.0	26.6	39.7	342	35.1	41.1	+1.4	1.49	1.8	6.3
13	0.25	90	31.7	93.8	68.3	6.2	21.0	47.3	372	38.1	44.3	-3.0	2.25	7.0	блест.
14	0.30	90	30.9	96.2	69.1	3.8	17.8	51.3	472	48.5	52.3	+1.0	2.88	—	—
15	0.50	90	28.3	94.0	71.7	6.0	7.8	63.9	545	56.4	62.4	-1.5	8.20	—	—

серной кислоты — 0.09 — и 0.17 н. При этом было установлено следующее: при осаждении хрома из одного и того же раствора выход хрома по току не остается постоянным: вначале выход хрома растет, достигает максимума, затем падает. Было найдено, что

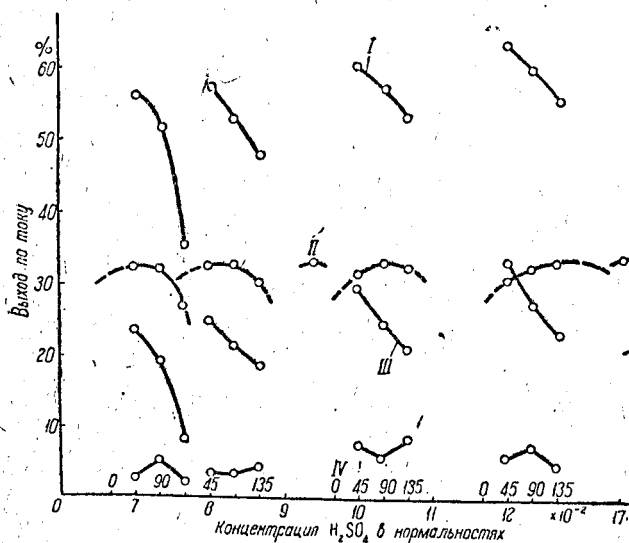


Рис. 13. Влияние концентрации H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при длительном электролизе.

I — общее восстановление, II — металлический хром, III — восстановление хрома, IV — анодное окисление $Cr(3) \geq Cr(6)$.

ции H_2SO_4 выхода хрома достигаются позднее. Если грубо определить соответственные точки времени, к которому достигается максимум выхода, то оказывается, что это время возрастает пропорционально концентрации H_2SO_4 , как видно на рис. 14, где дана соответственная прямая.

Данные для 0.07 и 0.17 н. H_2SO_4 заимствованы из опубликованной работы.

В особенности следует обратить внимание на рис. 13, что максимум выхода хрома одинаков в пределах от 0.07 до 0.17 н. H_2SO_4 . Резкое падение выходов хрома при небольших концентрациях H_2SO_4 вызывается тем, что часть H_2SO_4 после электролиза связывается в виде сернокислого хрома и сернокислого-хромовокислого хрома, причем диссоциация на ионы этих соединений мала и, кроме того, сернокислый хром только на одну треть диссоциирует, образуя ионы, так что две трети ионов SO_4^{2-} остаются в недиссоциирующем комплексе.

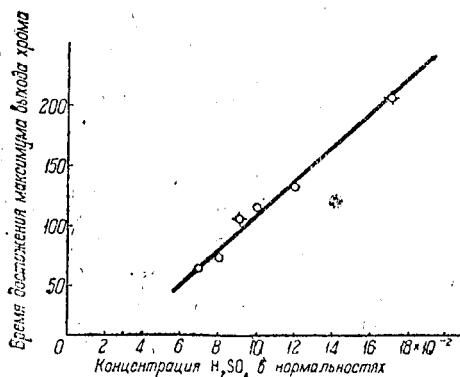


Рис. 14. Влияние концентрации H_2SO_4 на время достижения максимума выхода хрома при длительном электролизе.

Выводы

1. Исследовано влияние различных концентраций H_2SO_4 на окислительно-восстановительные процессы при осаждении хрома из водных растворов хромовой кислоты.

2. Установлено, что величина $K = \frac{\% Cr(3)}{\% металла}$ (по току) изменяется параллельно с изменением средней величины зерна хрома.

3. Структура осадков хрома, его внешний вид, блеск изменяются параллельно с изменением величины K следующим образом: при концентрации H_2SO_4 от 0.02 до 0.05 н. величины K и размеры зёрен падают. При 0.06—0.20 н. величина K возрастает по прямой, а размер зерен хрома и внешний вид сероматового хрома не меняется, выше 0.20 н. H_2SO_4 K снова резко возрастает и осадки хрома делаются зеркально-блестящими.

4. Подтвердилась схема кривых выходов по току окислительно-восстановительных процессов, предположительно намеченных в одной из предыдущих работ.

5. Еще раз было найдено подтверждение, что выхода хрома меняются при длительном электролизе одного и того же раствора и дают одинаковый максимум, время достижения которого прямо пропорционально концентрации H_2SO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Liebreich. Zt. El., 27 (1921) 94; 29 (1923), 208, 452; 32 (1926). — 2. G. Sargent. Tr. Amer. El. Soc. (1921). — 3. H. Haring and Barrows. Journ. of Res. Pap. Bur. of Stand., № 346. — 4. E. Müller. Zs. f. El., 32, 399 (1926) и последние работы. — 5. Н. Бирюков, С. Макарьева, А. Тимохин. Теория и практика хромирования 1934; Вестник металлопром., № 4, 5, 6, 8, 11, а также Korrosion u. Metallsch., № 8, 9, 12, (1935). — 6. Вестн. металлопром., 1934, № 11, рис. 5; Korros. u. Metallsch., № 12 (1935), рис. 2. — 7. Вестн. металлопром., 1934, № 11, рис. 5; Korros. u. Metallsch., 1935, № 12, рис. 2. — 8. Korros. u. Metallsch. (abb. 2), 1935, № 12, рис. 2; Вестн. металлопром., № 11, 1934, рис. 5. — 9. Korros. u. Metallsch., № 8 (1935).

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939.

L'INFLUENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES PROCESSUS D'OXYDORÉDUCTION EN JEU DANS LA CHROMURATION

N. D. Birjukov et G. I. Melichov

1. On a étudié l'influence de différentes concentrations de H_2SO_4 sur les processus d'oxydoréduction s'accomplissant à la précipitation du chrome de solutions aqueuses d'acide chromique.

2. On a établi que la valeur de $K = \frac{\% Cr_{(3)}}{\% \text{ métal}}$ (d'après le courant) varie parallèlement avec la variation de la grosseur moyenne du grain de chrome.

3. On a étudié la structure des précipités du chrome, son aspect extérieur et son éclat parallèlement avec la variation de la valeur de K .

4. Le schéma des courbes des rendements d'après le courant des processus d'oxydation et de réduction indiqués à titre hypothétique dans un des travaux précédents est confirmé.

5. On a trouvé une nouvelle confirmation de ce que les rendements du chrome varient au cours d'une électrolyse prolongée d'une même solution, et qu'ils donnent le même maximum s'obtenant au cours d'une période de temps directement proportionnée à la concentration.