

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТЛОЖЕНИЕ НИКЕЛЯ
В ПРИСУТСТВИИ МЫШЬЯКА

М. И. Морохов, Д. В. Степанов и С. Мороко

Отдел технической электрохимии Физико-химического института им. Я. Карпова

Незначительные примеси мышьяка в кислых электролитах сильно влияют на катодный процесс. Стальные катоды, поляризуемые в серной кислоте, содержащей примеси мышьяка, поглощают большое количество водорода [1], увеличивают его электродиффузию [2], становятся хрупкими и уменьшают свое сопротивление разрыву [3]. Аналогичное действие оказывает мышьяк, находящийся и в самой стали, как при ее катодной поляризации, так и при химическом травлении [1]. При электролитическом отложении цинка [4], меди, никеля [5] и др. металлов из водных растворов, содержащих примеси мышьяка, отложения их получают хрупкими, порошкообразными, губчатыми.

Настоящая работа ставила целью выяснить влияние мышьяка на поглощение водорода электроосаждающимся никелем и установить характер связанного с этим изменения его сопротивления разрыву.

Никель получался следующим приемом: катоды из нержавеющей стали обрабатывались мелкой наждачной шкуркой, обезжиривались венской известью, промывались водой, декантировались в 5% растворе серной кислоты, промывались дистиллированной водой и завешивались под током в электролит, содержащий: сернокислого никеля 140 г/л, хлористого никеля 10 г/л, борной кислоты 10 г/л. Электролит приготовлялся на дистиллированной воде.

Электроосаждение никеля производилось при $D_k = 0.5$ А/дм², рН около 5.0 по хингидринному электроду и около 4.0 по стеклянному электроду и при комнатной температуре. Применявшиеся химически чистые реактивы перед составлением электролита подвергались одной перекристаллизации. Мышьяк вводился в электролит перед началом электролиза в виде мышьяковистокислого натрия, полученного обработкой мышьяковистого ангидрида раствором едкого натра при слабом нагревании. Анодами служили пластинки электролитического никеля, предварительно отожженные при 1000°.

После электролиза катоды тщательно промывались дистиллированной водой, сушились между листами фильтровальной бумаги и затем в эксикаторе над хлористым кальцием не менее 18 час. Затем края катода надрезались ножницами, и пленка никеля легко отделялась от основного металла. Полученные пленки имели размер 60 × 45 мм и толщину 0.023—0.025 мм. Таких пленок с каждого катода снималось две: одна из них последовалась на содержание водорода, другая — на сопротивление разрыву, структуру и содержание мышьяка.

При концентрации As_2O_3 в электролите до 50 мг/л пленки никеля получались светлосерого цвета, плотные и гибкие. При концентрации As_2O_3 от 75 до 100 мг/л на внешней поверхности пленки никеля появляются шишечки темного цвета. При концентрации As_2O_3 200 мг/л пленки никеля получались очень хрупкими, частично порошкообразными; их внешняя поверхность имела темносерый цвет. При слабом ударе такие пленки рассыпались на кусочки или в порошок.

Водород и другие газы извлекались из пленок никеля при нагревании их до 1000° в высоком вакууме.

Анализ газов производился по методу Ryder [6], который состоит в том, что компоненты газовой смеси отделяются друг от друга посредством вымораживания и сжигания. В этот метод нами внесены следующие изменения:

1. Пары воды замерялись тепловым манометром Пирани вместо ртутно-зеркального.
2. Перед частями микроанализатора, подвергающимися высокому нагреванию (сосудики для сжигания смеси газов, кварцевая трубка с исследуемой пленкой никеля), были поставлены ловушки с жидким воздухом для предохранения этих частей от проникновения паров ртути, так как предварительными опытами было установлено, что при отсутствии этих ловушек пары ртути реагируют с кислородом.

Исследуемая пленка никеля весом 500—600 мг разрезалась на полоски, взвешивалась и помещалась в кварцевую трубку. Последняя присоединялась к анализатору при помощи шпифа, залитого лицевым. Затем при комнатной температуре и при разряжении 10—4 мм рт. ст. пленки никеля выдерживались в указанной аппаратуре 1 час (при непрерывной работе ртутных конденсационных насосов). Эта операция применялась для удаления газов и влаги, находящихся на поверхности никелевой пленки.

После этого кварцевая трубка с находящейся в ней никелевой пленкой нагревалась в электрической печи в течение 2 часов при 1000°. Выделяющиеся газы немедленно удалялись из сферы реакции. Газы, конденсируемые при температуре жидкого воздуха, задерживались в погруженной в жидкий воздух ловушке, находящейся около кварцевой трубки с исследуемой никелевой пленкой. Газы, неконденсируемые при температуре жидкого воздуха, собирались насосом Теллера в сосудик, где затем производилось сжигание их.

Обычно в первые 10—15 мин. нагревания из никелевой пленки удалялось до 70% всего газа, найденного при 2-часовом нагревании. К концу 2-часового нагревания выделение газов было ничтожно. Сразу же после дегазации никелевой пленки производился микроанализ собранных газов.

В числе газов обнаружены H_2 , CO_2 и CO. Кроме того, содержатся также пары воды. Результаты микроанализа приведены в табл. 1 и представлены графически на рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация As_2O_3 в никелевом электролите (мг/л)	Получено на один объем никеля объемов газа				
	H_2	H_2O	CO_2	CO	Всего
—	1.21	0.66	0.03	0.68	2.58
1	1.44	0.50	0.09	0.74	2.77
5	1.62	0.61	0.11	0.89	3.23
10	2.17	0.57	0.15	0.88	3.77
25	3.27	0.74	0.16	1.28	5.45
50	3.82	0.53	0.08	1.42	5.85
75	2.49	0.63	0.11	0.97	4.20
100	1.76	0.61	0.14	0.79	3.30

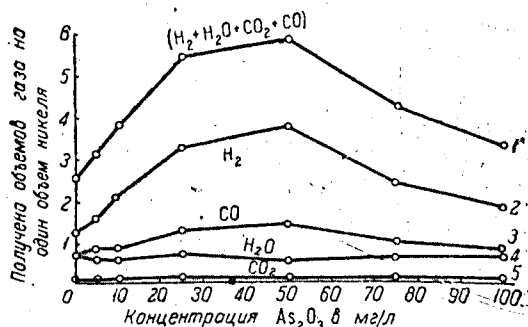


Рис. 1.

Из табл. 1 видно, что примеси мышьяка, находящиеся в электролите, увеличивают при электроосаждении никеля поглощение газов последним. Это увеличение происходит непро-

порционально увеличению концентрации мышьяка в никелевом электролите. Например, при концентрации As_2O_3 от 0 до 50 мг/л содержание газа в пленках никеля увеличивается с 2.6 до 5.8 объемов на 1 объем никеля, при большей концентрации As_2O_3 содержание газов в пленке начинает падать и при 100 мг/л доходит до 3.3 объемов на 1 объем никеля. Это изменение в содержании газов в никеле, как видно на рис. 1, происходит преимущественно за счет водорода.

Подобное активирующее действие мышьяка в зависимости от увеличения его концентрации в растворе серной кислоты наблюдали другие исследователи [2] при электродиффузии водорода через железные катоды.

Результаты исследования никелевых пленок на содержание в них мышьяка, на сопротивление разрыву и на постоянную их кристаллической решетки приведены в табл. 2.

Для испытания на разрыв применялись полоски никеля размерами 10×60 мм, вырезанные из средней части никелевой пленки в вертикальном направлении катода. Разрыв производился на разрывной машине Шопера с предельной нагрузкой 80 кг. Такой метод испытания дает не абсолютные, а относительные величины сопротивления разрыву никелевой пленки.

Данные табл. 2 показывают, что содержание мышьяка в никелевых пленках растет с увеличением концентрации его в электролите; при этом процент содержания мышьяка в никелевых пленках выше, чем в электролите.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация As_2O_3 в никелевом электролите (мг/л)	Содержание As в никелевой пленке (%)	Сопротивление разрыву никелевой пленки (кг/мм ²)	Постоянная кристаллической решетки никелевой пленки $\bar{A}$
0	0.00	99	3.517
25	—	87	—
50	0.52	71	3.520
100	0.81	58	3.520
200	1.41	—	—

С увеличением содержания мышьяка в никелевых пленках их сопротивление разрыву падает. Так, если для никелевых пленок, не содержащих мышьяка, сопротивление разрыву равно 99 кг/мм², то при содержании 0.81% As оно составляет уже 58 кг/мм², а при 1.41% As падает почти до нуля. В последнем случае пленки

никеля испытать на разрыв не представилось возможным, так как они были настолько хрупки, что при снятии их с катода рассыпались.

При содержании в никеле до 0.81% As постоянная кристаллической решетки почти не изменяется. Кристаллики никеля в никелевой пленке ориентированы кристаллографическими осями [110] перпендикулярно к поверхности катода (параллельно линиям тока). Степень их ориентации около направления [110] улучшается с увеличением содержания мышьяка в никелевой пленке. Линейные размеры кристаллитов для чистого никеля лежат в пределах 10^{-2} — 10^{-5} мм, а для никеля, содержащего 0.81% As, они больше 10^{-2} мм. При таком малом содержании мышьяка в никелевой пленке решить вопрос о том, образуются ли между мышьяком и никелем твердые растворы или какие-либо соединения, не представляется возможным. Исследовать же никель с большим содержанием мышьяка нам не удалось.

Сопоставляя данные в табл. 1 и 2, можно отметить, что между количеством поглощенного водорода и сопротивлением никелевой пленки разрыву нет никакой отчетливой зависимости. Сопротивление разрыву понижается исключительно за счет содержания мышьяка в пленках никеля. Очевидно, мышьяк (или какие-либо его соединения) отлагаются в виде тончайшей прослойки на границах кристаллитов никеля, вследствие чего между последними понижается сила сцепления, что и приводит к понижению сопротивления разрыву. Видимо, чем толще такая прослойка мышьяка, тем меньше связь между кристаллитами никеля и тем меньше его сопротивление разрыву.

Заметное понижение сопротивления разрыву никелевых пленок начинается, когда они отлагаются из электролита, содержащего 25 мг/л As_2O_3 (18.9 мг/л As). По всей вероятности для практических целей никелирования содержание As в электролите не должно превышать 10 мг/л.

Другими исследователями [6] найдено, что содержание As в электролитическом никеле уменьшается с увеличением плотности тока. Следовательно, при больших плотностях тока концентрация As в электролите, очевидно, может быть несколько повышена.

Выводы

1. Исследовалось влияние примесей мышьяка в никелевом электролите на поглощение водорода и на механические свойства электроосаждающегося никеля.

2. В числе газов, извлеченных из никеля, обнаружены H_2 , CO_2 , CO и пары H_2O .

3. Примеси мышьяка способствуют увеличению поглощения никелем водорода.

4. Мышьяк отлагается на катоде совместно с никелем. Относительное содержание его в этом осадке выше, чем в электролите.

5. Сопротивление никеля разрыву сильно уменьшается с увеличением содержания в нем мышьяка. Для чистого никеля оно равно 99 кг/мм^2 , при содержании 0.81% As составляет только 58 кг/мм^2 , а при 1.41% As сопротивление разрыву настолько падает, что его не удастся измерить.

6. Содержание в никеле водорода (и других газов, см. выше) до 6 объемов на 1 объем никеля не вызывает заметного понижения его сопротивления разрыву.

7. Заметное понижение сопротивления разрыву никелевой пленки начинается, когда в никелевом электролите содержится более 20 мг/л As. Для практических целей никелирования рекомендуется содержание мышьяка в никелевых электролитах допускать не выше 10 мг/л .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Körler u. Ploum. Z. Elektroch., 39, 252 (1933). — [2] A. Alten u. Zieren. Rec. trav. chim., 49, 641 (1930). — [3] Д. В. Алексеев и М. Н. Полукаров. ЖРФХО, ч. хим., 58, 610 (1926). — [4] Ю. В. Баймаков. Электродитическое отложение металлов (1926). — [5] E. Raub u. M. Wittum, Korr. u. Metallsch., № 4, 127 (1939). — [6] H. M. Ryder. J. Am. Soc., 40, 1656 (1918).

Поступило в Редакцию
27 марта 1940 г.

FORMATION DE DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DE NICKEL EN PRÉSENCE D'ARSENIC

M. Morochov, D. Stepanov et S. Moroko

On a examiné l'influence d'additions d'arsenic dans l'électrolyte à nickel sur l'absorption de l'hydrogène et sur les propriétés mécaniques du nickel déposé par électrolyse.

On a établi que les additions d'arsenic favorisent l'accroissement de l'absorption de l'hydrogène par le nickel.

L'arsenic se dépose sur la cathode simultanément avec le nickel et sa teneur relative est plus élevée dans le dépôt que dans l'électrolyte. En même temps, la résistance du nickel à la rupture baisse fortement avec l'augmentation de sa teneur en arsenic.

Une baisse sensible de la résistance à la rupture de la pellicule de nickel commence à paraître dès que la teneur en As dans l'électrolyte à nickel dépasse 20 мг/л . Pour des buts pratiques de nickelage il est à recommander de ne pas admettre dans les électrolytes à nickel de teneur en arsenic dépassant 10 мг par litre.

L'hydrogène et d'autres gaz contenus dans le nickel jusqu'à 6 volumes par volume de nickel n'entraînent pas de diminution perceptible de sa résistance à la rupture.