

К ВОПРОСУ О ЗАМЕНЕ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*

А. И. Левин

Лаборатория электрохимии Уральского индустриального института им. С. М. Кирова

Введение

При непосредственном омеднении стали и железа особенно выгодно пользоваться таким электролитом, который сам по себе действует как восстановитель и обезжиривающее средство. Такой способностью обладает цианистая ванна, в которой медь по своим электрохимическим свойствам приближается к неблагоприятным металлам.

Рецептура цианистых ванн весьма разнообразна. Большинство рецептов, однако, страдает тем, что они сложны по своему составу. Ванны неустойчивы и неудобны в отношении ухода и контроля за ними. Изменение соотношения компонентов сильно отражается как на качестве осадка, так и на выходе по току.

При недостатке цианида аноды плохо растворяются вследствие образования желтой пленки $\text{Cu}(\text{CN})_2$, катодные осадки нередко покрываются черными пятнами. Последние объясняют проникновением в поры металла электролита, который впоследствии и разрушает его поверхность. Ряд перечисленных недостатков и особенно ядовитость цианистых растворов послужили причиной поисков других растворов, в которых в результате комплексобразования концентрация ионов меди была бы сведена к очень малым величинам.

Так, Вюррих [1] (1842) предложил электролит, содержащий углекислую медь в избытке сернокислого калия, Ньютон (1858 г.) — электролиты, содержащие уксуснокислые или лимоннокислые соли меди.

Вейль и Розелер применяли растворы основных виннокислых солей меди в щелочной среде. Такие растворы, благодаря чрезвычайно слабой диссоциации комплексного аниона, дают возможность получать так же, как и в цианистых растворах, мелкозернистые осадки меди.

Предложенная Годуином [2] ванна содержит органические щавелевомедные и щавелево-кислом электролите, как на наиболее устойчивом и абсолютно безвредном, остановились также Финк и Янг [3]. Г. Листер [4] измерил потенциал меди в растворе, содержащем комплексную щавелево-кислую медь, и вычислил константу диссоциации его. Одновременно он измерил также потенциалы и константы диссоциации растворов, содержащих молочнокислые и фталевокислые комплексные соли меди. Измерения показали, что из перечисленных солей наиболее устойчивым (прочным) комплексом является щавелево-кислый. Позднее, при детальном исследовании, Лайнер [5] установил, что основными недостатками щавелево-кислой ванны являются малые плотности тока ($0,3-0,5 \text{ А/дм}^2$), пассивирование анодов и падение кислотности электролита. Тем не менее ванна эта может быть с успехом применена в целях омеднения железа, ибо медные покрытия, полученные из этого электролита, уже в тонких слоях ($0,0025 \text{ мм}$) предохраняют поверхность железа от цементации. К аналогичным выводам пришли также Камми, Янг и др. [6].

В 1936 г. в Московском полиграфическом институте Мамотовым была поставлена работа по замене цианистого калия в медных подслоиных ваннах [7].

Электролит состава, идентичного ранее предложенному Годуином [2], при употреблении химически чистых реактивов давал хорошие результаты. Полученные осадки были беспористы и наращивание металла происходило быстро. Испытание осадка на максимальную силу сцепления с основным металлом показало, что по механическим свойствам полученный в этой ванне осадок не уступает осадку, полученному в цианистой ванне.

* В экспериментальной части работы принимали участие студенты: С. М. Щербатов, Ф. А. Зорин, В. М. Свитский и Р. А. Гохина.

Главным был предложен электролит, содержащий желтую кровяную соль [8]. Режим для этой ванны обычный для щелочных комплексных электролитов.

Ю. В. Баймаков и Р. Б. Попов [9] при извлечении меди из обрывков биметалла (железо-медь), в целях подыскания такого электролита, в котором медь растворяется, а железо нет, применяли растворы, содержащие аммиачные комплексные соли меди.

В 1937 г. на заседании английского электрохимического общества были доложены результаты работ Брокмана по применению щелочных ванн, содержащих органические амины, для меднения стали и железа. Автор сообщил, что в случае применения диэтанол-амина в щавелевокислой ванне [10], удается получить блестящие, хорошо пристающие к железу осадки меди с выходами по току, близкими к 100%. Растворы сернокислой меди, содержащие моноэтаноламин и щавелевокислый натрий [11], в значительном диапазоне применяемых плотностей тока также дают удовлетворительные осадки. Ванны, содержащие моноэтаноламин, обладают несколько меньшей рассеивающей способностью, чем аналогичные электролиты, содержащие ди- и триэтанол амины.

Наконец, в статье "Покрyтие медью из растворов, содержащих этилендиамин" Брокман [12] указывает, что растворы сульфата меди, содержащие достаточно этилендиамина, дают светлоглубой электролит, в котором при различных концентрациях сульфата меди в широких пределах изменений температур были получены твердые блестящие осадки меди, обладающие хорошим сцеплением с основным металлом.

Предметом настоящего исследования являлось испытание некоторых электролитов, не содержащих цианистых солей, в целях защиты железа и стали от воздействия кислого медного электролита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЯ

Электролизером служила стеклянная кюветка на 250 мл. Железные катоды (с поверхностью 40 см²) полировались, затем электролитически обезжиривались при 4,5 А/дм² и 70° в растворе, содержащем 75 г/л Na₂CO₃ и 20 г/л NaOH.

Для достижения хорошего сцепления осадка меди с основным металлом особое внимание уделялось декапировке, которая производилась в течение 10—15 минут в растворе, содержащем 180 г/л FeSO₄ и 32 г/л NaOH при t = 18° и анодной плотности тока 8—10 А/дм².

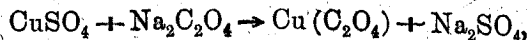
Относительно толщины слоя меди, надежно защищающего железо от цементации, имеются данные Роудана [13] и значительно более поздние исследования Лайнера [14]. Лайнер показал, что основную роль в защите стали от цементации играет структура осадка, его беспористость. При последнем условии, для целей, поставленных нами, вполне достаточно слой меди, толщиной в 0,002 мм.

Структура осадков определялась путем осмотра их через бинокулярную лупу, а также обычными испытаниями на пористость и качество сцепления с основным металлом.

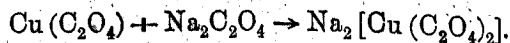
Электролит, содержащий избыток щавелевокислого натрия

Так как основной помехой в применении щавелевокислого комплекса меди для покрытия железа является пассивация анодов, была поставлена задача найти такой состав электролита, в котором аноды растворялись бы нормально.

При взаимодействии щавелевокислого натрия с сернокислой медью первоначально образуется нерастворимый в воде белый осадок оксалата меди



который в избытке щавелевокислого натрия легко растворяется, образуя устойчивый комплекс



Таким образом в растворе имеют место ионы:

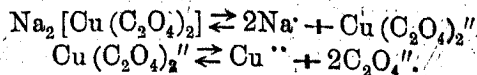
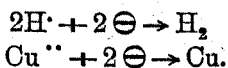


ТАБЛИЦА 1

Испытание щавелевокислого электролита, содержащего избыток оксалата натрия при 18°

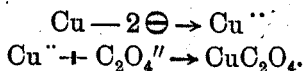
№ п/п.	Длительность опыта (мин.)	$D_k \text{ А/дм}^2$	Толщина осадка в 10—3 мм	Выход по току (%)	Характеристика осадка
1	3	0.04	5	—	Едва заметный
2	9		9.9	97	
3	15		10.1	68	
4	18		12.7	71	Плотный, блестящий
5	24		12.9	57	
6	27		13.2	55	
7	30		13.9	52	
8	3	0.08	7.6	98	Едва заметный
9	6		6.9	86	
10	9		11.4	72	
11	12		15.0	66	Плотный, блестящий
12	15		21.6	62	
13	3	0.16	21.7	—	Отличный
14	6		22.9	100	
15	9		41.2	100	
16	12		50.0	91	
17	15		55.0	80	
18	3	0.24	11.7	100	Хороший
19	6		23.1	90	
20	3	0.32	22.1	96	
21	6		45.6	84	
22	3	0.40	23.3	100	Отличный
23	6		51.1	79	
24	1	0.48	8.5	—	Появл. губка
25	2		13.0	—	
26	3		—	8	
27	4		—	—	
28	1	0.56	6.8	—	Отличный
29	2		16.6	—	
30	3		—	—	
31	4		—	—	
32	1	0.64	11.0	—	Отличный
33	2		16.7	—	
34	3	0.64	—	—	Отличный
35	4		—	—	
36	1	0.72	10.0	—	Появл. полосы
37	2		23.0	—	
38	3		—	—	
39	4		—	—	
40	1	0.80	15.1	—	Появл. губка
41	2		29.1	—	
42	3		—	—	
43	4		—	—	
44	1	0.90	12.0	—	Хороший
45	2		31.0	—	
46	3		—	—	
47	4		—	—	
48	1	1.00	14.3	—	Осадок темный
49	2		24.5	—	
50	1	1.4	20.0	—	Хороший

При пропускании тока на катоде могут протекать процессы:



При создании благоприятных условий (малые плотности тока, низкая температура и др.) преобладающим катодным процессом является разряд ионов меди, который вследствие очень незначительной концентрации последних в растворе протекает при весьма значительной поляризации.

Возможными анодными процессами являются:



В последнем случае анод покрывается устойчивой, нерастворимой пленкой оксалата меди, которая и ведет к пассивации.

Так как оксалаты тяжелых металлов хорошо растворимы в оксалатах щелочных металлов [15], необходимым условием борьбы с пассивацией анодов является наличие в растворе избытка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Имея это в виду, мы применяли электролит состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12 г/л]
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25 "
H_3BO_3	20 "
Na_2SO_4	6 "

который готовился следующим образом. В отдельных сосудах, при нагревании до 70° , растворялись сернокислая медь и оксалат натрия. Далее, при интенсивном перемешивании горячий раствор шавелевокислого натра постепенно вливался в раствор медного купороса. После того как оба компонента прореагируют, на холоду добавлялись борная кислота и сернокислый натрий. Затем объем раствора доводился до литра.

В приготовленном таким образом электролите было проведено 50 опытов (см. табл. 1), из которых следует, что полученные из приведенного электролита осадки имеют достаточную толщину. Как показали испытания, осадки беспористы, обладают хорошим сцеплением с металлом. Катодный выход по току близок к 100% . Аноды растворяются нормально.

Электролиты, содержащие аммиак

Известно, что медь в присутствии воздуха хорошо растворяется в аммиаке, образуя два вида комплексных соединений: окисное $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ — темного синего цвета и закисное $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — бесцветное. В растворах сернокислой меди, содержащих достаточное количество аммиака, контактное вытеснение меди железом не имеет места. Таким образом применение электролитов, содержащих аммиачный комплекс, представляло известный практический интерес.

а) Испытание электролита, содержащего аммиачный комплекс

Нами для получения первого слоя меди на железе применялся электролит, состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	68 г/л
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 "
Своб. NH_3	9 "
Алкоголь	8 "

Оказалось, что работать с применением малых плотностей тока с этим раствором не представляется возможным, так как почти весь ток расходуется на перезарядку ионов меди.

При более значительных плотностях тока, порядка $1-2 \text{ А/дм}^2$ и комнатной температуре, из приведенного электролита удавалось получить блестящие

мелкокристаллические осадки меди с выходами по току 110—130% (в расчете на двухвалентную медь). В этих условиях за несколько минут электролиза наращивался слой меди, толщиной в $3 \cdot 10^{-3}$ мм.

В случае применения еще более высоких плотностей тока благодаря возникновению значительной концентрационной поляризации нормальное течение электродных процессов нарушалось. На катоде имел место разряд ионов водорода, следствием чего являлось осаждение неплотного порошкообразного, чрезвычайно хрупкого осадка меди. Аноды при этом пассивировались вследствие кристаллизации на них аммонийных солей меди.

Хрупкость катодного осадка наблюдалась и в других случаях. Кроме того, электролит в процессе электролиза менял свой состав. Росла концентрация меди, главным образом, за счет окисления закисной меди, при этом уменьшалась концентрация свободного аммиака. Применение наряду с медными анодами железных (нерастворимых) анодов позволяло несколько корректировать состав электролита.

б) Железистосинеродистый электролит, содержащий аммиак

Испытание железистосинеродистого электролита, предложенного Глазлевым [8], показало, что хотя здесь и удастся получить осадки меди с тонкой, мелкокристаллической структурой, однако этот электролит имеет ряд существенных дефектов. Основные из них следующие: 1) раствор содержит твердую фазу, 2) выходы по току чрезвычайно низки (порядка 1.8%), 3) получить осадки значительной толщины не представляется возможным, 4) аноды покрываются слоем черного осадка.

Однако, если к приготовленному по методу Глазлева электролиту (несколько измененного состава) добавить аммиака (до 120 мл/л) и раствор отфильтровать, то получается электролит светлозеленого цвета. Состав его следующий

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	206 г/л
NaHCO_3	60 "
K_2CO_3	20 "
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	148.6 "
NH_4OH (25%)	120 мл/л

Электролиз велся при комнатной температуре. Результаты испытаний полученного таким образом электролита сведены в табл. 2. Таким образом на ряду с некоторым увеличением выходов по току добавка аммиака не ухудшает структуры катодного осадка по сравнению с осадками, полученными в электролите Глазлева.

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытания железистосинеродистого электролита, содержащего аммиак, при 18°

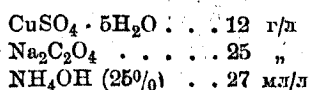
№ п/п.	D_k А/дм ²	Толщина осадка в 10—3 мм	Длительность опыта (в мин.)	Выход по току (%)	Характеристика осадков
1	0.15	0.9	80	10.0	Отличный, плотный
2	0.22	1.0	80	6.4	
3	0.28	1.8	15	10.0	
4	0.33	0.6	5	8.0	
5	0.33	0.8	15	7.0	
6	0.33	2.3	80	10.0	
7	0.42	4.5	60	9.0	

в) Щавелевокислый электролит, содержащий аммиак

Так как аммиак прекрасно растворяет медь и медные соли, то введение его способствует непрерывному и равномерному обогащению раствора ионами меди, вследствие чего электропроводность электролита возрастает.

С другой стороны, избыток щавелевой кислоты хорошо растворяет окись железа. При комбинировании обоих компонентов поверхность предмета одновременно очищается и покрывается медью.

Электролит отличается от вышеприведенного щавелевокислого электролита только тем, что вместо борной кислоты и сернокислого натрия вводится аммиак:



В приготовленном таким образом электролите была проведена серия опытов, результаты которых сведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытания щавелевокислого электролита, содержащего аммиак, при 25°

№ п/п.	$D_k \text{ А/дм}^2$	Длительность опыта (мин.)	Толщина осадка в 10—3 мм	Выход по току (%)	Характеристика осадков
1	0.21	5	—	—	Плотный, темный, хрупкий
2	0.42	5	—	—	
3	0.62	30	—	—	
4	0.84	10	12.7	122.0	Плотный, эластичный, блестящий
5	1.00	10	13.8	134.0	
6	1.21	10	—	—	
					Темный, хрупкий

Лучшие результаты были получены при плотностях тока 0.7—1.0 А/дм². Температура электролита 25—30°. Работа ванны в глубину испытывалась по методу Филда [18]. Как оказалось, величина рассеивающей способности электролита (T) во всех случаях положительна. Так, например, при $D_k = 0.2 \text{ А/дм}^2$, выходе по току, близком к 100%, и отношении расстояний между электродами $l_1:l_2 = 10:4$ рассеивающая способность $T = 41\%$.

Растворяя окись железа, электролит понемногу обогащается щавелево-железной солью. Но качество осадка при этом не ухудшается. Наоборот, как показали испытания, свежий электролит дает хрупкую медь, старый же, послуживший, дает ковкий, мягкий слой металла.

Резюме

1. В целях нанесения первого слоя меди на железо был применен электролит, содержащий аммиачный комплекс. Так как в этом электролите при малых плотностях тока почти весь ток расходуется на перезарядку ионов, электролиз велся при $D_k = 1\text{—}2 \text{ А/дм}^2$ и комнатной температуре. В этих условиях получаются блестящие, мелкокристаллические, хрупкие осадки с выходом по току 110—130% (в пересчете на двухвалентную медь).

2. Железистосинеродистый электролит с добавкой аммиака позволяет получать блестящие мелкокристаллические осадки, но с малыми выходами по току (до 12%).

3. Установлено, что условием предупреждения пассивации анодов в щавелевокислой ванне является наличие в электролите избытка оксалатов щелочных металлов.

4. Комбинирование щавелевокислого и аммиачного комплекса меди позволяет получить электролит, в котором поверхность железа одновременно очищается и покрывается медью. Электролит дает мягкий ковкий слой металла при $D_k = 0.6-1.0$ А/дм² и выходе по току 120% и выше (в пересчете на двухвалентную медь).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pfauder. *Galvanotechnik*, 444 (1928). — [2] См. Эмиль Буан. Гальванопластика, стр. 95. Изд. Губинского, Петроград. — [3] Fink a. Jong. *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 68 (1933). — [4] Lister. *J. chem. Soc.* (1929). — [5] В. И. Лайнер. Коррозия и борьба с ней, III, 58, (1937). — [6] *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 68 (1933). — [7] Н. А. Моматов. Полиграфическое производство, № 1, 23-26 (1938). — [8] Глазлев. *Техсо*, № 416, 1933. — [9] Ю. В. Баймаков и Р. Б. Попов. Сб. труд. НИИ Салюминия, 170 (1934). — [10] *Metallwaren Ind.*, I/IX, № 17, 335 (1937). — [11] С. I. Brockman a. C. P. Тебеаи. *Trans. Electrochem. Soc.*, LXXIII, 365 (1938). — [12] С. I. Brockman. *Trans. Electrochem. Soc.* LXXIII, 371 (1938). — [13] Г. Роудан. Предохранительное покрытие металлами, 126 (1934). — [14] В. И. Лайнер и Н. Г. Кудрявцев. Основы гальваностегии, ч. I, 232 (1936). — [15] Ю. С. Залькинд. Химия органических соединений с открытой цепью. — [16] *Fild. Met. Ind.*, 40, 408.

Поступило в Редакцию
20 декабря 1939 г.

AU SUJET DU REMPLACEMENT DES ÉLECTRODES CYANIQUES

A. Levin

1) Pour l'application de la première couche de cuivre sur le fer on a fait usage d'un électrolyte contenant un complexe ammoniacal. Comme dans cet électrolyte pour les densités de courant faibles presque tout le courant se dépense en rechargement des ions, l'électrolyse s'effectuait pour $D_k = (1-2)$ А/дм² et à la température de laboratoire. Dans ces conditions on obtient des dépôts brillants, finement cristallins, fragiles avec un rendement d'après le courant de 110-130% (calculé pour le cuivre bivalent).

2) Un électrolyte de ferricyanure avec addition d'ammoniac permet d'obtenir des dépôts brillants finement cristallins, mais avec des rendements d'après le courant faibles (jusqu'à 12%).

3) Il a été établi qu'une condition de prévention de la passivation des anodes dans le bain oxalique réside dans la présence dans l'électrolyte d'un excès d'oxalate de métaux alcalins.

4) En combinant les complexes de cuivre oxalique et ammoniacal on peut obtenir un électrolyte dans lequel la surface du fer est en même temps purifiée et recouverte de cuivre. L'électrolyte donne une couche de métal molle malléable pour $D_k = (0.6-1.0)$ А/дм² et un rendement d'après le courant de 120% et davantage (à calculer pour le cuivre bivalent).