

К ВОПРОСУ О ЗАМЕНЕ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. БЕСЦИАНИСТОЕ СЕРЕБРЕНИЕ *

А. Левин

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова. Свердловск

Введение

Вопросы замены чрезвычайно ядовитых, мало эффективных и неустойчивых цианистых электролитов более подходящими электролитами продолжают привлекать внимание многих авторов.

Из исследований по бесцианистому серебрению заслуживает внимания ряд работ. Так, например, Бете [1] применял в качестве электролита раствор серебряной соли метилсерной кислоты. Несколько позднее, в лаборатории Акционерного общества Сименс-Гальске [2] испытывался раствор перхлората серебра. Несмотря на то, что в обоих случаях при электролизе получались довольно хорошие осадки серебра, промышленного применения эти ванны не получили, главным образом вследствие сложности их приготовления.

Простые некомплексные соли серебра оказались полностью непригодными для гальваностегических целей вследствие склонности их давать грубокристаллические, неплотные осадки металла. Несвязные осадки серебра получались и в тех случаях, когда в электролит, приготовленный из простых солей, вводились различные добавки [3].

Неподходящими оказались также различные неорганические комплексные электролиты: серно-кислые, азотнокислые, фтористые и борфтористые, которые испытывались Е. В. Сенигером [4]. Гокелем были предложены ванны, содержащие комплексную соль нитрата серебра и тиомочевины [5]. Испытание этих электролитов показало, что, несмотря на нагрев и постоянное умеренное движение катодов, незначительное количество комплексной соли серебра выкристаллизовывается в непосредственной близости к анодам. Допустимые плотности тока не превышают 0.2 А/дм^2 .

При всем этом осадки, полученные из этих электролитов, не уступают по качеству осадкам серебра, полученным из обычных цианистых растворов.

Кодек Пате рекомендует применять тиосульфатные комплексы серебра [6]. Тиосульфат натрия как безопасный заменитель цианистого калия применяли также для серебрения полированных валов медно-тинто [7].

Как было показано Вейнером [8] из растворов хлористого серебра и тиосульфата натрия при известных условиях можно получить блестящие осадки. Недостатками этих ванн являются — саморазложение электролита, значительная пассивность анодов и хрупкость катодноосажденного серебра.

Шлоттером была предложена ванна, содержащая роданиды серебра и натрия [9]. Осадки серебра из этого электролита получались весьма гладкими, но совершенно матовыми. При добавлении 0.2 г/л клея катодноосажденный металл значительно улучшался. Но даже при блестящем серебрении осадки имели несколько темную, от красноватой до фиолетовой, окраску.

Значительное распространение получили иодидные ванны, которые, согласно данным ряда авторов [10], позволяют получать блестящие мелкокристаллические осадки серебра. Так, например, на заводе автотракторного оборудования разработан и внедрен именно такой электролит для серебрения никелевой жести [11].

Как показали испытания одной из таких ванн [8], содержащей $\text{Ag } 23.8, \text{NaI } 520$ и лимонной кислоты 60 г/л , она работала с перемешиванием при 25° и $D_K = 1.0 \text{ А/дм}^2$ с выходами по току $80-90\%$. Осадки серебра иногда содержали иод, вследствие чего они окрашивались в золотисто-желтый цвет. Механические свойства осадка, полученного из этого раствора, несколько уступали обычным, полученным из цианистых ванн. В других ваннах, составленных на иодидной основе, плотности тока, обычно, не превышали 0.5 А/дм^2 .

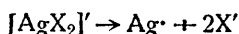
Предметом настоящего исследования явилось испытание некоторых электролитов, не содержащих цианистых соединений серебра.

* В экспериментальной части работы принимала участие Е. Н. Дряклова.

Выбор и приготовление электролита

При выборе и приготовлении электролита имелась в виду известная особенность трудно растворимых солей серебра более или менее легко растворяться в концентрированных растворах соответствующих солей щелочных металлов вследствие образования комплексных соединений типа $K[AgX_2]$.

В виду исключительной устойчивости полученных таким образом комплексных соединений диссоциация их по схеме



обычно крайне незначительна, и концентрация катионов Ag' в растворе, в особенности при избытке аниона X' , ничтожно мала. Однако не всякая соль щелочных металлов одинаково пригодна для поставленной цели. Так, например, испытанные нами роданидные комплексы серебра оказались настолько неустойчивыми, непрочными, что, во всех случаях, даже при большом избытке $KCNS$,* эти растворы цементировали не только железо, но и медь.

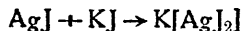
После длительных испытаний различных электролитов было установлено, что наиболее устойчивыми являются иодидные комплексы. В этих растворах, при значительном избытке KJ , потенциал железа оказывался положительным по отношению к серебру.

В качестве трудно растворимой соли мы употребляли серноокисное серебро, так как применение $AgNO_3$ или свежесозданного $AgCl$ ведет к саморазложению электролита, обусловленному наличием следов азотной или соляной кислот [8].

Таким образом в растворе имеет место реакция:



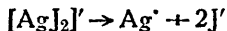
В избытке KJ иодистое серебро легко растворяется, образуя устойчивые комплексы:



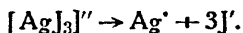
и



анионы которых диссоциируют весьма незначительно по схеме:



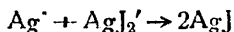
и



При создании благоприятных условий (щелочная среда, низкая плотность тока и др.) преобладающим катодным процессом будет разряд ионов серебра, который, вследствие очень незначительной концентрации последних, протекает при весьма большой поляризации. На аноде обычно происходит растворение серебра:



Если, однако, при этом происходят реакции:



и



то анод будет закрываться устойчивой нерастворимой пленкой иодистого серебра, которая неизбежно поведет к пассивации анода и в дальнейшем к разряду ионов J' . Так как иодиды тяжелых металлов, как уже указывалось, хорошо растворимы в концентрированных растворах KJ , то необходимым условием борьбы с пассивацией анодов является значительный избыток иодистого калия.

* Даже при содержании $KCNS$ свыше 750 г/л.

Избыток KJ необходим также и потому, что и сами комплексные соли серебра устойчивы лишь в растворах, концентрированных относительно солей щелочных металлов.

Исходя из приведенных соображений, нами испытывались электролиты, содержащие:

Ag_2SO_4	15 — 35 г/л
KJ	420*—650 "

Аммиака (25%) 45 — 80 мл/л

В некоторых случаях в раствор вводились второстепенные добавки, например, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, желатина и другие.

Лучшие результаты были получены в электролите, содержащем:

Ag_2SO_4	30 г/л
KJ	630 "
Аммиака (25%)	75 мл/л
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	60 г/л

который готовился следующим образом.

Все компоненты растворялись в малом количестве воды, в различных сосудах. Так как присутствие солей аммония при электроосаждении тяжелых металлов служит хорошим буфером, то добавка аммиака в ванну ведет к стабилизации pH^[12]. Кроме того, аммиак способствовал растворению трудно растворимой в воде соли сернокислого серебра. Убедившись в полном растворении Ag_2SO_4 , раствор его при интенсивном перемешивании приливают к нагретому раствору иодистого калия. Затем, приготовленный ранее раствор пиррофосфорного натрия сливают с первым раствором (Ag_2SO_4 и KJ). После этого раствор доводится до необходимого объема. pH приготовленного таким образом раствора равно 8.2.

Методика экспериментирования

Опыты проводились в небольших стеклянных кюветках размером $2 \times 6 \times 8$ см. Таким образом объем электролита обычно не превышал 75 мл. В качестве анодов употреблялись сетки из чистого серебра. Катодами служили медные пластинки площадью около 8 см². Electrodes отстояли друг от друга на расстоянии 2.7 см. Катоды перед гальваническим покрытием тщательно полировались, затем электролитически обезжиривались в ванне, содержащей:

Na_2CO_3	75 г/л
KOH	20 "

при t 80—90° и D_K 4—6 А/дм² в течение нескольких минут. Аноды в обезжиривающей ванне употреблялись железные. Перед погружением в ванну покрытия катоды в течение нескольких секунд декапировались в растворе, содержащем 10% H_2SO_4 .

Подготовленные таким образом пластинки промывались и влажными погружались в серебряную ванну. Все опыты проводились в покоем электролите. В питающую цепь, для определения выходов по току, включался медный кулонометр.

Для определения "равновесного" потенциала серебра электролизер соединялся, с помощью гребера, через промежуточные растворы, содержащие NH_4NO_3 (элиминирующие диффузионный потенциал), с нормальным каломельным электродом сравнения.

Измерение э. д. с. этой цепи проводилось обычным компенсационным методом с зеркальным гальванометром, как нуль-инструментом. Рассеивающая способность ванны определялась по методу Херинга и Блюма^[13].

Результаты опытов

Из имеющегося в нашем распоряжении экспериментального материала мы приводим только часть опытов, результаты которых позволяют сделать заключение о возможности электролитического выделения серебра в приемлемой для гальваностегии форме и, кроме того, определить оптимальные условия электролиза (табл. 1).

Из анализа данных табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1) Приведенный электролит позволяет получить равномерные, мелкокристаллические, плотные осадки серебра.

* Указанная концентрация иодида является, по видимому, наименьшей, при которой наблюдалась цементация не только железа, но и меди.

2) По мере повышения температуры электролита, интервал плотностей тока, позволяющих получить удовлетворительные осадки, расширяется (до 2.15 А/дм^2), что значительно увеличивает производительность ванны по сравнению с ранее испытанными электролитами.

3) Выходы по току в большинстве случаев близки к 100% , тогда как в других ваннах на иодидной основе они не превышают 90% .

4) Серебряные аноды растворяются совершенно нормально с выходами по току, также близкими к 100% .

Было замечено, кроме того, что осадок серебра сохраняет свою блестящую поверхность в электролите в течение незначительного промежутка времени.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний электролита для серебрения, содержащего Ag_2SO_4 — 30 г/л, KJ — 600 г/л, аммиака (25%) — 70 мл/л и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — 60 г/л

№ п.п.	Длительность опыта, в мин.	D_K , в А/дм^2	t°	Прошло Ач	Выход по току, в %		Толщина осадка, в мм	Характеристика осадка
					катодный	анодный		
1	10	0.450	14°	0.0133	—	84.9	0.00321	Матовый, плотный
2	5	0.454	14	0.0074	—	—	0.00109	Матовый
3	10	0.490	14	0.0149	100.0	75.0	0.00378	Серый, рыхлый
4	10	0.570	14	0.0166	—	—	0.00560	То же
5	10	0.260	17	0.0083	86.6	—	0.00163	Белый, блестящий, плотный
6	10	0.360	17	0.0099	100.0	100	0.00250	То же
7	10	0.270	25	0.0083	—	—	—	" "
8	5	0.490	35	0.0085	91.8	—	0.00158	" "
9	10	0.550	35	0.0183	77.0	97.8	0.00297	" "
10	10	0.710	40	0.0224	87.0	—	0.00432	" "
11	10	0.865	40	0.0266	96.2	—	0.00645	" "
12	10	1.040	40	—	100.0	—	0.00785	Матовый, плотный
13	10	1.060	40	0.0398	100.0	—	0.00880	Матовый, плотный
14	10	0.570	45	0.0166	—	—	—	Белый, блестящий, плотный
15	10	0.980	60	0.0332	100.0	100	0.00383	То же
16	5	1.031	60	0.0180	89.9	—	0.00346	" "
17	10	1.111	60	0.0332	97.4	—	0.00760	" "
18	10	1.181	60	0.0370	100.0	—	0.00835	" "
19	10	1.231	60	0.0415	100.0	—	0.00845	Серый, бархатистый, плотный
20	10	1.261	60	0.0431	—	—	0.00609	То же
21	10	1.590	60	—	81.2	—	0.00900	" "
22	10	1.820	60	0.0499	—	—	—	" "
23	10	2.150	60	0.0581	—	—	—	" "
24	10	0.990	65	0.0330	99.5	—	0.00630	Белый, блестящий, плотный

Если спустя две-три минуты после начала электролиза вынуть катод из электролита и обмыть его в струе воды, то блестящая поверхность серебра сохраняется. Однако осадки при этом получаются чрезвычайно тонкими. При более длительном пребывании катодов в электролите осадки становятся матовыми, бархатистыми и требуют последующей полировки (протирки суконкой). Нарастание серебра, как это следует из таблицы, происходит довольно быстро.

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы серебра в цианистых ваннах

Концентрация, в г/л	Свободный цианид, в г/л	Равновесный потенциал, в В
27	—	+0.150
27	1.6	—0.217
27	1.6	—0.369

Испытание осадка на максимальную силу сцепления с основным металлом показало, что по механическим свойствам полученный осадок мало уступает цианистым электролитам.

В целях более подробной характеристики испытуемого электролита была определен равновесный потенциал серебра (E_{Ag}) в растворе; он оказался при 18° равным -0.148 V (по водородной шкале). Сравнение этой величины с потенциалами серебра в цианистой ванне, полученными Фрери и Портером^[14] (табл. 2), позволяет сделать вывод, что иодидный комплекс достаточно устойчив. Концентрация ионов серебра в растворе может быть приближенно оценена из уравнения

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + 0.0002 \cdot T \cdot \lg C_{Ag} \cdot f_{Ag}.$$

Если далее, в первом приближении принять, что $E_{Ag}^0 = -0.808$ V^[15] и $f_{Ag} = 1$, то

$$C_{Ag} = 10^{\frac{-0.808 - 0.148}{0.0002(273+18)}} = 10^{-16} \frac{\text{г-ионов}}{\lambda},$$

тогда как при электролизе простых солей серебра (типа $AgNO_3$) концентрация составляет около $10^{-1} \frac{\text{г-ионов}}{\lambda}$.

Приведенные значения потенциала и примерная оценка концентрации ионов в растворе позволяют полагать, что рассеивающая способность ванны должна быть положительной. Действительно, если, например, изогнутую спиралью медную пластинку поместить в качестве катода на расстоянии 4 см от анодов, то она покрывается серебром совершенно равномерно по всей поверхности.

Измеренная же рассеивающая способность ванны (T), при 18°, $D_K = 0.475$ A/дм² и 100% выходе по току, при $l_1:l_2 = 4:1.5$, оказалась равной -1.79% .

Резюме

1. В целях замены ядовитых, малоэффективных и неустойчивых электролитов, пригодных для гальванического серебрения, были исследованы растворы, не содержащие цианистых соединений серебра.
2. Подтверждено, что одним из наиболее подходящих оказался иодидный комплекс серебра, который при значительном избытке KJ предотвращает цементацию меди и даже железа.
3. В качестве соли, дающей ионы Ag^+ , применялось сернокислосое серебро, что исключало опасность саморазложения электролита.
4. Для стабилизации pH в электролит добавлялся аммиак.
5. Определены оптимальные условия эксплуатации и состав ванны, позволяющие получить плотные, мелкокристаллические осадки серебра с выходами по току (катодными и анодными), близкими к 100% при плотностях тока до 2.15 A/дм² (в покоящемся электролите).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. E. Betts. Trans. Am. Electroch. Soc., 8, 121 (1905). — [2] О. Звягинцев. О. Есин. Аффинаж благородных металлов, 194, ОНТИ (1934). — [3] R. Taft u. L. H. Horsley. Trans. Am. Electroch. Soc., 74, 305 (1938). — [4] E. B. Sanigar. Trans. Am. Electroch. Soc., 58, 307 (1931). — [5] H. Gockel. Z. Electroch., 40, 302 (1934). — [6] Kodak Pathé. Франц. пат. 704663; Zbl., 1937, II, 2055. — [7] К. Южный. ТЕХСО, 2265 (1938). — [8] Weiner. Z. Flektroch., 45, 743, 757 (1939). — [9] M. Schlötter. Герм. пат. 608268. — [10] M. Schlötter, J. Korpium u. Burmeister. Z. Metall., 25, 107 (1933); Fleetwood a. Intema. Ind. Engin. Ch., 27, 340 (1937); D. K. Alpern a. S. Toporek. Trans. Am. Electroch. Soc., 74, 321 (1938). — [11] М. И. Гамов и С. Г. Карапетян. ТЕХСО, 1629 (1939). — [12] Ж. Биллиер. Основы гальванопластики, 187 (1937); Р. И. Агладзе. ЖОХ, 10, 340 (1940). — [13] Trans. Am. Electroch. Soc., 44, 313 (1923). — [14] Г. Краузе. Гальванотехника, 178, ОНТИ (1933). — [15] Jellinek u. Gordon. Z. phys. Chem., 172, 207 (1924).

Поступило в Редакцию
28 июня 1940 г.

ZUR FRAGE ÜBER DEN ERSATZ VON CYANIDELEKTROLYTEN

I. CYANFREIE VERSILBERUNG

A. Levin

1. Zwecks Ersatzes giftiger wenig effektiver und instabiler Cyanidelektrolyte, die für galvanische Versilberung anwendbar sind, wurden Lösungen untersucht, die keine Silbercyanverbindungen enthalten.

2. Festgestellt ist, dass am geeignetsten der Silberjodid-Komplex erscheint, welcher bei bedeutendem Überschusse von KJ die Zementierung von Kupfer und sogar Eisen verhütet.

3. Als Silberionen bildendes Salz wurde Silbersulfat angewandt, was die Gefahr der Selbstzersetzung des Elektrolyts ausschliesst.

4. Zur Stabilisierung des pH wird dem Elektrolyten Ammoniak beigelegt.

5. Bestimmt sind die optimalen Exploitationsbedingungen und die Zusammensetzung der Wanne, welche erlauben feste feinkristallinische Silberniederschläge mit Stromausbeuten (kathodischen und anodischen) von nahezu 100% bei Stromdichten bis zu 2.15 A/dm² (in ruhendem Elektrolyte) zu erzielen.
