

К ВОПРОСУ О ЗАМЕНЕ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. БЕСЦИАНИСТОЕ МЕДНЕНИЕ*

А. Левин

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

В предыдущей работе [1] сообщалось о результатах испытания некоторых электролитов, не содержащих цианистых солей, пригодных для нанесения слоя меди, защищающего железо и сталь от воздействия кислого медного электролита. Было показано, что условием предупреждения пассивации анодов в щавелевокислой ванне является наличие в электролите избытка оксалатов щелочных металлов. Комбинирование щавелевокислого и аммиачного комплексов меди позволяет получить электролит, в котором поверхность железа одновременно очищается и покрывается медью.

Предметом настоящего исследования является дальнейшее изучение таких электролитов в целях повышения их эффективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролизером служила стеклянная кюветка емкостью около 100 мл. В качестве анодов применялись медные пластинки с рабочей поверхностью до 8 см². Железные катоды (таких же размеров) полировались, затем электролитически обезжиривались при плотности тока, равной 4—6 А/дм² и 75° в ванне, содержащей:

Na₂CO₃ 75 г/л

KOH 20 „

Декапирование производилось в 10% H₂SO₄ при 18°. Подготовленные таким образом пластинки промывались и влажными погружались в медную ванну для нанесения слоя меди.

Железный катод помещался на одинаковых расстояниях (2,7 см) от обоих анодов, чем достигалось более равномерное распределение линий тока. В опытах с перемешиванием циркулирующего электролита осуществлялась стеклянной мешалкой. Для определения выходов по току в питающую цепь вводился медный кулонометр. Чтобы иметь суждение о прочности (устойчивости) применяемых комплексных солей, а также в целях примерной оценки концентрации ионов меди, были произведены измерения „равновесных“ потенциалов. С этой целью медный электрод соединялся при помощи гебера через промежуточные сосуды, содержащие NH₄NO₃** с нормальным каломельным электродом сравнения. Потенциал каломельного электрода предварительно был сравнен с нормальным водородным электродом и найден равным +0,284 В (при 25°).

Измерение э. д. с. производилось простым компенсационным методом с помощью потенциометра и стрелочного гальванометра, как нуль-инструмента. Структура осадков определялась путем осмотра их через бинокулярную лупу, а также обычными испытаниями на пористость и качество сцепления с основным металлом.

Рассеивающая способность электролитов находилась по методу Херинга и Блюма [2].

I. Щавелевокислый электролит, содержащий органические амины и аммиак

Предварительно испытывались электролиты, аналогичные тем, которые были предложены Брокманом [3], т. е. содержащие только органические амины. Однако почти во всех случаях в этих растворах железо цементировалось. Как показали опыты, добавка аммиака в раствор предотвращала цементацию.

* В экспериментальной части работы принимала участие Т. А. Барбаш и К. Я. Азерьер.

** Для элиминирования диффузионных потенциалов.

Таким образом для получения первого слоя меди на железе готовился электролит, содержащий:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	76 г/л
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	50 "
Органические амины . .	50 мл/л
Аммиак (25%)	80 "

pH раствора равнялось 9.92. Применяемые для приготовления ванны этанол-амины содержали: триэтанолamina 82.31, диэтанолamina 1.72, моноэтанолamina 0.58 и H_2O 10.42%. При испытании электролита приведенного состава (табл. 1) было обнаружено, что работать при температуре ниже 15° не представляется возможным вследствие того, что незначительное количество комплексной соли меди выкристаллизовывается на анодах. Выше 30° осадки были также не всегда удовлетворительными, так как имели тенденцию к отслаиванию. Таким образом оптимальной температурой электролиза можно считать 25° . Наиболее подходящими плотностями тока оказались $D_k = 1.2\text{--}1.7 \text{ А/дм}^2$, при которых в течение нескольких минут наращивался плотный, мелкокристаллический, блестящий слой меди, вполне достаточный для защиты железа от воздействия кислого медного электролита. Внешне осадки выглядят так же, как и при электролизе обычных цианистых растворов.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний электролита для меднения, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 76 г/л, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 50 г/л, этанолamin 50 мг/л, аммиак (25%) 80 мг/л при 25°

№ п/п.	Длительность опыта, в мин.	D_k , в А/дм ²	Прошло Аh	Выход по току, в %		Толщина осадка, в мм	Характеристика осадка
				катодный	анодный		
1	10	0.8	0.0267	83	109	0.0016	Блестящий, мелкокристаллический, плотный
2	20	0.83	0.0500	82	103	0.0030	
3	5	0.95	0.0133	80	101	0.0038	
4	15	1.00	0.0473	74	102.5	0.0029	
5	10	1.20	0.0210	—	—	0.0027	
6	15	1.25	0.050	88	107	0.0037	
7	20	1.30	0.066	75	97	0.0043	
8	10	1.66	0.031	83	108	0.0030	

Равновесный потенциал меди относительно испытываемого раствора оказался равным 0.006 V. Рассеивающая способность его, при 20° , $D_k = 1.0 \text{ А/дм}^2$ и отношении расстояний между электродами $l_1:l_2 = 4:1.5$, была положительной и равнялась $+42\%$.

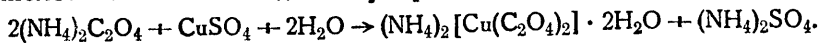
II. Электролит, содержащий избыток щавелевокислого аммония и аммиака

Указанный электролит похож на испытанные нами ранее [1], но за тем исключением, что вместо борной кислоты и щавелевокислого натрия вводились щавелевая кислота, щавелевокислый аммоний и некоторое количество аммиака. Значительный избыток оксалата аммония и щавелевой кислоты, которые имелись в ванне, растворяли пленку Cu_2O на анодах и являлись, таким образом, необходимым условием борьбы с пассивацией анода [4]. Повышение температуры и перемешивание содействовали этому. Наличие соли аммония и свободного аммиака способствовали стабилизации pH раствора [5], который рекомендуется держать около 9—10 [6].

Таким образом электролит содержал:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	26 г/л
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	58 "
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	33 "
Аммиак (25%)	150 мл/л

В полной аналогии со щавелевокислым натрием, при взаимодействии щавелевокислого аммония с медным купоросом образуется устойчивый комплекс:



Приготовленный раствор имел интенсивно синий цвет. рН его оказался равным 8,93. Результаты испытания электролита приведенного состава собраны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытания электролита, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 26 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 58 г/л, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 33 г/л, аммиака (25%) 150 мл/л

№ п/п	Длительность опыта, в мин.	D_K , в А/дм ²	t°	E_h	Выход по току, в %		Толщина осадка, в мм	Характеристика осадка	Примечание
					катод- ный	анод- ный			
1	10	1.14	25°	1.6	100	102	0.0018	Блестящий, плотный	Без перемешивания
2	5	0.72	35	0.8	100	92	0.0007	Осадок слегка подгорел	То же
3	15	1.10	40	0.8	100	83	0.0028	Блестящий, плотный	С перемешиванием
4	10	1.15	40	1.0	96	84	0.0018	То же	То же
5	5	1.85	40	1.3	—	100	0.0006	Слегка подгорел	" "
6	10	2.16	40	0.9	100	103	0.0034	Блестящий, плотный	" "
7	5	2.70	40	1.6	78.6	105	0.0020	Слегка подгорел	" "
8	5	1.20	45	0.9	95.5	100	0.0008	Блестящий, плотный	Без перемешивания
9	10	1.41	45	—	100	—	0.0023	То же	То же
10	15	1.61	45	1.0	100	103	0.0046	Блестящий, слегка отслаивается	С перемешиванием
11	5	1.13	50	1.0	81	103	0.0028	По краям подгорел	Без перемешивания
12	5	1.31	50	—	83.5	—	0.0005	Блестящий, слегка отслаивается	То же
13	15	1.44	50	0.8	100	100	0.0040	Блестящий, плотный	С перемешиванием
14	10	2.20	50	0.8	100	100	0.0033	То же	То же
15	5	3.42	50	1.4	94.5	101	0.0021	Блестящий, по краям слегка подгорел	" "
16	5	3.70	50	1.6	83.5	105	0.0026	То же	" "

Приведенные опыты показывают полную возможность получения блестящих мелкокристаллических, плотных осадков меди. Опыты с меньшими плотностями тока не производились, так как они не представляют интереса в виду медленного наращивания меди.

По мере повышения температуры и с введением перемешивания электролита интервал плотностей тока, позволяющих получить хорошие осадки, расширяется (до 3.7 А/дм²), что значительно увеличивает производительность ванны по сравнению с ранее испытанными электролитами.

Катодные выходы по току во всех случаях близки к 100%, тогда как, например, в цианистой ванне они не превышают 56%, а в ванне, содержащей амины, 88%. При этом аноды растворяются совершенно нормально. „Равновесный“ потенциал этого электролита оказался равным $+0.004$ В, а рассеивающая способность при $D_K = 1.1$ А/дм² и $t = 40^\circ$ составляла $+39.5\%$.

ТАБЛИЦА 3

t°	D_K , в А/дм ²	Время, в мин.	E_h	Выход по току, в %	Толщина слоя, в мм	Характеристика электролита
18°	0.3	15	2—2.3	17.0 55.2	0.0010	Цианистая ванна
25	1.0	15	—	74	0.0029	
25	1.25	15	—	88	0.0037	
40	1.1	15	0.8	100	0.0028	Щавелевокислый электролит, содержащий амины и аммиак
50	1.44	15	1.0	100	0.0040	
45	1.61	15	0.8	100	0.0046	

Интересно сопоставить полученные результаты с показателями работы обычной цианистой ванны [7] (табл. 3), составленной по рецепту Форстера [8] и содержащей:

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 г/л
KCN	20 "
Na_2SO_3	25 "
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17 "

Из табл. 3 видно, что в цианистой ванне напряжение в 2—3 раза выше, чем например, в ванне с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, тогда как производительность ее значительно уступает щавелевокислой ванне (в 2.8—4.6 раза). Необходимо иметь в виду также то, что состав цианистой ванны довольно быстро меняется и аноды, как правило, закрываются $\text{Cu}(\text{CN})_2$ и вследствие этого пассивируются.

Сравнение приведенных величин для „равновесных“ потенциалов со значениями потенциалов для других комплексных электролитов меди (табл. 4) позволяет сделать вывод, что щавелевокислые электролиты, содержащие избыток оксалатов щелочных металлов, значительно устойчивее обычных (не содержащих избытка) растворов.

ТАБЛИЦА 4

№№ п/п.	Характеристика электролита	E_h , в В	Рассеивающая способность (Т), в %
1	Цианистый электролит [9] 0.1 н. раствор ($\text{CuCN} + 2\text{KCN}$) . .	— 0.61	+ 50
2	Щавелевокислый электролит [10]	+ 0.124	—
3	Щавелевокислый электролит, содержащий избыток $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NH_3	+ 0.004	+ 39.5
4	Щавелевокислый электролит, содержащий избыток $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NH_3 [1]	—	+ 41.0
5	Щавелевокислый электролит, содержащий органические амины и NH_3	— 0.006	+ 42.0

Величина рассеивающей способности их во всех случаях положительна и близка к величине рассеивающей способности цианистой ванны.

Наконец, известный интерес представляет хотя бы приближенная оценка величины концентрации ионов меди в приведенных ваннах. Величина эта может быть получена из уравнения:

$$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0.0092}{2} T \lg C_{\text{Cu}^{2+}} f_{\text{Cu}^{2+}}$$

Если, далее, принять $E^0_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$, а $f_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, то, подставляя значение для „равновесных“ потенциалов меди, получим: концентрация ионов меди в электролите, содержащем органические амины и аммиак (при 25°), будет равна $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-11.6 \frac{T-\text{нон}}{x}}$.

Для второго электролита, содержащего избыток $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NH_3 , концентрация, соответственно, будет равна $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-11.3 \frac{T-\text{нон}}{x}}$. Такие малые концентрации ионов Cu^{2+} в растворах предопределяют собою очень значительную поляризацию, при которой протекает процесс.

Резюме

1. В целях замены ядовитых, малоэффективных и неустойчивых цианистых электролитов, пригодных для нанесения первого слоя меди на железо, были испытаны растворы, не содержащие цианистых соединений меди.

2. Установлено, что щавелевокислый электролит, содержащий органические амины и аммиак, позволяет получать блестящие, мелкокристаллические осадки меди с выходами по току до 88% (в пересчете на двухвалентную медь), при D_K до 1.7 A/dm^2 . Этот электролит, однако, требует строгой регулировки температуры.

3. Щавелевокислый электролит, содержащий избыток оксалата аммония, щавелевой кислоты и аммиака, позволяет получать хорошие осадки меди при $D_K = 3.7 \text{ A/dm}^2$ и выходах по току, близких к 100% .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Левин. Ж. Пр. Х., 13, 686 (1940). — [2] Trans. Am. Electroch. Soc., 44, 313 (1923). — [3] С. J. Brockman. Metallwaren-Ind., 17, 355 (1937); Trans. Am. Electroch. Soc., 73, 355, 371 (1938). — [4] Ю. С. Залькинд. Химия органических соединений с открытой цепью. — [5] Ж. Биалитер. Основы гальванотехники, 187 (1937); Р. И. Агладзе. ЖОХ, 10, 340 (1940). — [6] Ю. В. Баймаков. Электролиз в металлургии, 1, 408 (1939). — [7] Н. П. Лапин, В. Н. Харламов и Г. С. Гониев. Химическое сопротивление материалов, 46, ОНТИ (1934). — [8] Ю. В. Баймаков. Электролитическое осаждение металлов, 102. — [9] Spitzer. Electroch., 17, 345 (1905). — [10] G. Lister. J. Chem. Soc., 1929.

Поступило в Редакцию
5 июля 1940 г.

ZUR FRAGE ÜBER DEN ERSATZ VON CYANIDELEKTROLYTEN

II. CYANFREIE VERKUPFERUNG

A. Levin

1. Zwecks Ersatzes giftiger, wenig effektiver und instabiler Cyanidelektrolyte, die für ein Auflegen der ersten Schicht Kupfer auf Eisen verwendbar sind, wurden Lösungen geprüft, die keine Cyanverbindungen des Kupfers enthalten.

2. Festgestellt ist, dass an oxalsaure organische Amine und Ammoniak enthaltene Elektrolyt erlaubt glänzende feinkörnige Kupferniederschläge mit Stromausbeuten bis zu 88% (berechnet auf zweiwertiges Kupfer) bei D_K bis zu 1.7 A/dm^2 zu erzielen. Dieses Elektrolyt erfordert aber eine genaue Temperaturregulierung.

3. Das Oxalatelektrolyt, das überschüssiges Ammoniumoxalat, Oxalsäure und Ammoniak enthält, lässt die Erzielung guter Kupferniederschläge zu bei $D_K = 3.7 \text{ A/dm}^2$ und bei Stromausbeuten von nahezu 100% .