

АКАДЕМИЯ НАУК ЛИТО
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ХРОМИРОВАНИЯ

*(Основные материалы дискуссии по вопросам
теории механизма хромирования, состоявшейся
в Вильнюсе 2—3 октября 1958 г.)*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПОЛИТИЧЕСКОЙ И НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЛИТОВСКОЙ ССР
ВИЛЬНЮС — 1959

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р Вишомирскис, Ю Матулис (*председатель*), М Мицкус,
В. Петраускас (*отв секретарь*)

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Настоящий сборник содержит сообщения и выступления на Всесоюзном совещании по вопросам теории процессов хромирования, которое состоялось 2—3 октября 1958 г. в Вильнюсе. В работе совещания приняли участие представители научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений Москвы, Свердловска, Харькова, Черновиц, Вильнюса и Каунаса.

В основном докладе совещания, прочитанном чл.-корр. АН СССР Ю. Ю. Матулисом (Вильнюс), был дан исчерпывающий обзор основных работ, проведенных до настоящего времени по исследованию теории механизма хромирования. На основе имеющегося экспериментального материала сделан подробный анализ и дана критическая оценка существующих теорий. На основе работ вильнюсских электрохимиков развиты некоторые представления, удовлетворительно объясняющие совокупность явлений, наблюдаемых в процессе электролиза хромовой кислоты.

В сообщении, сделанном канд. хим. н. М. А. Мицкусом (Вильнюс), основное внимание было уделено выяснению природы явлений, вызывающих периодические и другие изменения потенциала хромового катода.

Детальный анализ характерных особенностей процесса электроосаждения хрома привел канд. хим. н. Д. Н. Усачев (Москва).

А. Ю. Мицкене (Вильнюс) доложила о результатах экспериментального исследования зависимости реакции электровосстановления хромовой кислоты от материала катода и состава основного раствора.

Д. К. Римджюте (Вильнюс) в своем сообщении дала характеристику свойств коллоидов, состоящих из соединений хрома различной валентности, и наглядно проиллюстрировала зависимость этих свойств от природы посторонних анионов.

Экспериментальные данные о закономерностях процесса выделения водорода на хромовом катоде в растворах различных кислот и сопоставление этих результатов с закономерностями, установленными в хромовой кислоте, было приведено в сообщении канд. хим. н. Р. М. Вишомирскиса (Вильнюс).

Полярнографическому исследованию механизма катодного процесса восстановления хромового ангидрида было посвящено сообщение А. И. Лопушанской (Черновицы).

В своем сообщении проф. А. И. Левин (Свердловск) привел данные о практическом способе получения сильно концентрированных растворов хромового ангидрида.

Проф. А. Н. Сысоев (Харьков) в своем сообщении привел экспериментальные результаты исследования процесса электровосстановления хромовой кислоты на различных катодах.

Выступая в дискуссии, проф. А. Т. Ваграмян (Москва) более подробно остановился на причинах и условиях возникновения катодной пленки, а также роли посторонних анионов в механизме процесса хромирования.

Выступление проф. А. И. Левина (Свердловск) было посвящено вопросу концентрационных изменений, происходящих в прикатодном слое хромовой ванны.

Проф. В. И. Лайнер (Москва) в своем выступлении подчеркнул отличительные особенности хромового элек-

тролита по сравнению с растворами солей других металлов

В своем выступлении проф. А. Н. Сысоев отметил некоторые вопросы методики исследования электродных процессов в хромовой ванне.

В выступлении канд. хим. н. М. А. Шлугера (Москва) основное внимание было уделено осциллографическому исследованию кинетики катодного электроосаждения хрома.

В принятой резолюции совещание отметило, что за последнее время в Советском Союзе значительно расширены теоретические исследования, направленные на выяснение механизма процесса электроосаждения хрома. Однако, несмотря на получение нового экспериментального материала, в настоящее время все еще существуют различия во взглядах на механизм электроосаждения хрома из его шестивалентных соединений и, в частности, неясным остается вопрос о природе катодной пленки, возникающей в процессе электроосаждения хрома.

Совещание подчеркнуло недостаточную связь теории с практикой хромирования и наметило перспективы дальнейшего развития исследований механизма процесса хромирования.

Совещание отметило также необходимость в регулярном проведении подобных дискуссий как по отдельным вопросам, так и по практическим проблемам электрохимии

К ВОПРОСУ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Ю. Ю. МАТУЛИС

Электролитическое хромирование за последние десятилетия приобрело чрезвычайно широкое распространение в практике многих металлообрабатывающих, приборостроительных, автомобильных и других производств. Однако механизм электроосаждения металлического хрома из водных растворов хромовой кислоты выяснен еще недостаточно. До сих пор не имеется единой общепризнанной теории, которая могла бы объяснить всю совокупность наблюдаемых явлений. Это, по-видимому, объясняется тем, что электролитическое хромирование развивалось на базе эмпирических исследований, направленных в первую очередь на решение технических, прикладного характера задач. Кроме того, электрохимическая реакция восстановления хромовой кислоты до металлического хрома оказалась чрезвычайно сложной и трудно поддающейся выяснению на базе опытных данных, полученных обычными методами электрохимического исследования. Тем более, что сам опытный материал, установленный разными исследователями, часто сильно расходится и многие данные трудно воспроизводимы. Вследствие этого по вопросу механизма электро-

осаждения хрома возник ряд теоретических толкований, ни одно из которых не может полностью охватить и, тем более, предвидеть всех явлений, наблюдаемых на практике.

Первые контуры самой общей и упрощенной теории хромирования пытались набросить Карвет и Карры еще в 1905 году [1]. Они впервые установили каталитическое действие SO_4^- — анионов на процесс электроосаждения хрома из хромовой кислоты и сделали вывод, что хром осаждается непосредственно из положительно заряженных шестивалентных ионов хрома, концентрация которых в растворе сильно увеличивается под действием добавок серной кислоты. Конечно, эта простая гипотеза в дальнейшем не получила более широкого признания, так как она основывалась на двух явно неверных предположениях. Во-первых, Карвет и Карры предполагали, что хромовая кислота, или раствор хромового ангидрида является весьма слабой кислотой. В действительности же оказалось наоборот — хромовая кислота относится к группе весьма сильных кислот. Во-вторых, существование положительных шестивалентных ионов хрома в растворах хромовой кислоты не могло быть обнаружено самыми утонченными методами химического анализа. Поэтому строить на упомянутых предположениях какую-либо теорию хромирования не осталось реальных оснований.

Не останавливаясь на некоторых опытах Зальцера, Баума, Аскеназы и Ревай, Шнейдевинда и других [2, 3], проведенных между 1905 и 1915 годами, следует отметить серию более обстоятельных работ по вопросам хромирования, начатых почти одновременно Сарджентом [4] и Либрейхом [5]. Они не только довели процесс электроосаждения хрома до его технического применения, но также выдвинули новую теорию хромирования, основанную на известных в то время опытных данных. Особенно широкое признание получила теория хромирования, раз-

работанная Либрейхом, которая с некоторыми изменениями и до сих пор имеет многих последователей.

Либрейх [5—9] на основе анализа полученных им поляризационных кривых пришел к выводу, что электрохимическая реакция восстановления хромовой кислоты до металлического хрома проходит последовательно через следующие ступени: $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^0$. Каждая ступень реакции обуславливает соответствующий потенциал катода, выражающийся

определенными ветвями на кривой катодной поляризации. Таких ветвей Либрейхом было обнаружено четыре, одна из которых отражает разряд ионов водорода. В качестве примера одна из поляризационных кривых, установленных Либрейхом на платиновом катоде [6], приведена на рис. 1. Согласно Либрейху, последняя ступень электрохимической реакции — осаждение металлического хрома из двухвалентных его ионов — начинается только после образования защитной пленки на поверхности катода, состоящей из окисей двухвалентного и трехвалентного хрома.

Вопросу о роли SO_4^{--} анионов в механизме процесса электроосаждения хрома Либрейх в первых своих работах не придавал более существенного значения. В последних опубликованных работах он при-

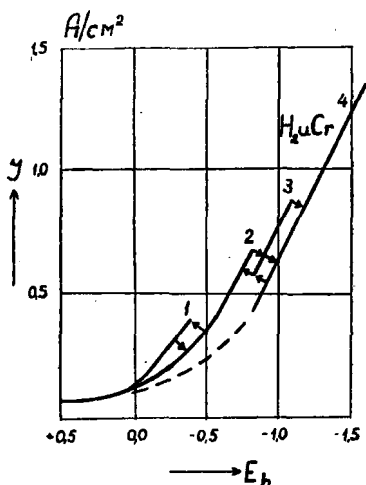


Рис. 1. Кривые катодной поляризации, установленные Е. Либрейхом в чистом растворе хромовой кислоты, состоящем из 22 г $\text{CrO}_3 + 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$, на платиновом катоде

нимал, что действие добавок серной кислоты или SO_4^{--} -анионов в растворе выражается в частичном растворении коллоидной пленки на катоде, состоящей из основных соединений хрома.

Выдвинутую Либрейхом теорию последовательного восстановления хромовой кислоты до металлического хрома развивал далее Бирюков с сотрудниками [10—14], пытаясь обосновать ее положения новыми данными анализов изменения раствора во время электролиза в зависимости от разных условий опыта. Принимая предположение Либрейха, что металлический хром осаждается из двухвалентных ионов хрома, Бирюков с сотрудниками при обсуждении своих опытных данных большую роль в механизме процесса хромирования отводил выделяющемуся водороду. Они предполагали, что выделяющийся на катоде атомарный водород восстанавливает хромовую кислоту до трехвалентного хрома и далее до CrO . Часть образующейся закиси хрома, согласно Бирюкову, восстанавливается электрохимически на поверхности катода до металлического хрома, а другая его часть, диффундируя от катода в более отдаленные слои раствора, реагирует химически с хромовой кислотой, и оба соединения превращаются в окись трехвалентного хрома: $\text{CrO}_3 + 3\text{CrO} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$. Следовательно, в соответствии со взглядами Бирюкова и его сотрудников, можно предполагать, что молекулы хромовой кислоты во время электролиза совершенно не соприкасаются с поверхностью катода и не взаимодействуют с его электронами. Роль SO_4^{--} и других анионов в механизме процесса хромирования, согласно Бирюкову, состоит в том, что они растворяют образующиеся на катоде осадки окислов трехвалентного и двухвалентного хрома, превращая их в соответствующие сернокислые соли.

Аналогичные Либрейху взгляды о механизме электроосаждения хрома высказывал также Сарджент [4], ко-

торый первым выдвинул идею образования изоляционной пленки на поверхности катода, состоящей из продуктов восстановления хромовой кислоты. Эта пленка, согласно Сардженту, является проницаемой только для водородных ионов. Следует отметить, что идея образования полупроницаемой пленки на катоде сыграла важную роль в разработке теории Мюллера и в последующих представлениях о механизме электроосаждения хрома. Однако Сарджент на основе анализа полученных им данных катодной поляризации, значительно расходящихся с данными, установленными Либрейхом, пришел к выводу, что металлический хром выделяется не в процессе разряда двухвалентных, а при разряде трехвалентных ионов хрома. Гипотезу Сарджента о происхождении металлического хрома из трехвалентных ионов отстаивали также многие последующие исследователи, из которых можно упомянуть Гаринга [15], Щербакова и Есина [16], Олларда [17], Пирсола [18], Бриттона и Весткотта [19] и ряд других [20]. Бриттон и Весткотт даже утверждали, что трехвалентные ионы хрома в растворах хромовой кислоты находятся в каких-то особых «подходящих условиях ионизации» («suitably ionized condition»), создаваемых шестивалентным хромом. Следует отметить, что как Сарджентом, так и другими упомянутыми авторами единогласно признается, что необходимым условием для образования трехвалентных ионов хрома в процессе электролиза хромовой кислоты, а также для их восстановления до металла является присутствие в растворе SO_4^{--} или некоторых других анионов.

Иные представления о механизме процесса электроосаждения хрома из хромовой кислоты выдвинул более чем 30 лет тому назад Мюллер [21—26]. Мюллер с сотрудниками, изучая поляризационные явления при восстановлении хромовой кислоты на платиновых, палладиевых, золотых, ртутных и угольных катодах, получил

кривые, на которых явно выступают только две ветви катодной поляризации. Эти ветви видны на рис. 2, где представлены кривые поляризации, полученные Мюллером на платиновом и угольном катодах [21] в чистом рас-

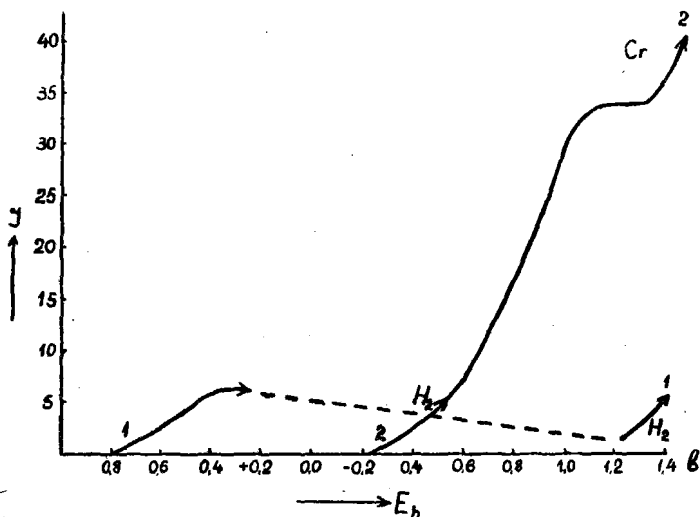
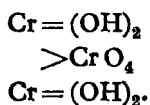


Рис. 2. Кривые катодной поляризации, установленные Е. Мюллером в чистом растворе 30% хромовой кислоты: 1,1 — на угольном катоде; 2,2 — на платиновом катоде

творе 30% хромовой кислоты. На основе анализа полученных кривых Мюллер пришел к выводу, что металлический хром осаждается непосредственно из хромовой кислоты, т. е. из шестивалентного хрома. Этот вывод Мюллер обосновывал еще тем, что добавки даже значительных количеств трехвалентных ионов хрома к электролиту не оказывают более значительного влияния на выходы металлического хрома по току.

Объясняя действие SO_4^{--} анионов, Мюллер в первых своих работах руководствовался чисто коллоидными со-

ображениями. Вначале он предполагал, что сульфатные ионы коагулируют частицы основного золя, которые образуют защитную пленку на поверхности катода и задерживают электроосаждение хрома. Однако от этой гипотезы Мюллер скоро отказался и в последующих своих работах развивал другую теорию действия SO_4^- анионов. Мюллер высказал предположение, что образующаяся во время электролиза пленка на катоде состоит из молекул основного хроми-хромата, примерно следующей структуры:



Эти молекулы в пленке ориентированы таким образом, что основная их часть направлена к катоду, а кислая — к электролиту. В поры молекулярной защитной пленки, согласно представлению Мюллера, могут проникать только малые по размеру водородные ионы. Однако убывание водородных ионов в пленке вследствие их разряда на катоде происходит быстрее, чем растворение основных молекул хроми-хромата. Поэтому в чистых растворах хромовой кислоты защитная пленка сохраняется все время в течение электролиза и препятствует электроосаждению металлического хрома. Если в электролите имеются посторонние анионы таких размеров, которые вместе с водородными ионами могут проникать в маленькие поры защитной пленки, то они задерживают разряд последних, удлиняют время их соприкосновения с основными молекулами хроми-хромата и способствуют их растворению. Следовательно, согласно изложенной гипотезе Мюллера, чем меньше размеры посторонних анионов, тем эффективнее должно проявляться их каталитическое действие на восстановление хромовой кислоты до металлического хрома. Однако этот взгляд на практике

не подтверждается. Одновременно следует отметить, что как другие взгляды вышеупомянутых авторов, так и гипотеза Мюллера совершенно не предвидит и не может объяснить оптимальных концентраций посторонних анионов, необходимых в растворе для получения максимальных выходов металлического хрома по току.

Каспер, критикуя аргументы Мюллера, которыми он доказывал происхождение хрома непосредственно из хромовой кислоты, сам выдвинул аналогичную гипотезу [20, 27, 28]. Он пытался обосновать электроосаждение металлического хрома непосредственно из шестивалентных соединений тем, что, по данным Шнейдевинда [29], Альтера и Мазерса [30], Фарбера и Блюма [31], Филлипса [32], а также Бакера [33], присутствующие в электролите хромовой кислоты катионы никеля, железа, меди и другие не осаждаются на катоде вместе с металлическим хромом. Поэтому Каспер считает, что еще менее вероятно электроосаждение хрома из его трехвалентных или двухвалентных ионов, имеющих более отрицательные равновесные потенциалы по сравнению с железом, никелем и медью. Конечно, этот аргумент Каспера за непосредственное восстановление хромовой кислоты до металлического хрома является также не безупречным. Недавно Фрей и Кнорр установили [34], что электроосаждение меди и никеля из растворов, не содержащих SO_4^{--} анионов, задерживается пленкой хроми-хромата на катоде. Следовательно, при электролизе хромовой кислоты эти катионы не могут проникнуть к поверхности катода, между тем как трехвалентные ионы хрома входят в состав защитной пленки и непосредственно соприкасаются с металлом катода.

Ускоряющее действие SO_4^{--} анионов на катодный процесс Каспер пытался увязать с изменениями электрофоретической скорости частиц золя хроми-хромата, образующего защитную пленку на поверхности катода. Со-

гласно Касперу, свойства коллоидной пленки, образующейся на катоде во время электролиза растворов хромовой кислоты, и особенно ее проницаемость для реагирующих ионов обуславливаются скоростью движения коллоидных частиц в электрическом поле и их размерами. Поэтому быстрота образования пленки и ее прочность должны быть в сильной степени зависимы от присутствия посторонних отрицательных ионов в электролите, которые могут легко адсорбироваться на поверхности положительно заряженных частиц золя хроми-хромата. Такими легко адсорбирующимися ионами являются SO_4^{--} анионы. При увеличении концентрации сульфат-ионов в растворе хромирования их больше адсорбируется на частицах золя, электрофоретическая скорость последних снижается и проницаемость образуемой ими пленки возрастает. Вместе с тем при росте количества адсорбированных SO_4^{--} анионов частицы золя хроми-хромата укрупняются, т. е. начинают коагулировать, возрастает толщина образуемой ими пленки и снижается ее проницаемость для реагирующих веществ, за исключением водородных ионов. Этими противоположно направленными процессами Каспер объясняет существование оптимальных концентраций SO_4^{--} анионов в электролитах хромирования, при которых получают максимальные выходы металлического хрома по току, а также изменения оптимальных концентраций сульфат-ионов от температуры.

Коллоидно-химические представления Каспера нашли дальнейшее развитие в трудах В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева [35]. Они считают, что эти представления являются наиболее удовлетворительными для объяснения наблюдаемых явлений при электролитическом осаждении хрома по сравнению с другими существующими взглядами. Не отставая гипотезы Каспера о восстановлении хромовой кислоты до металлического хрома без

образования ионов промежуточной валентности, В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев принимают, что адсорбированные коллоидными частицами хром-хромата сульфат-ионы сразу образуют зеленые нереакционно-способные комплексы с трехвалентным ионом, вероятный состав которых может быть выражен: $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{++}$. Такие комплексные ионы могут легче проникнуть через защитную пленку и, разряжаясь на катоде, высвободить сульфат-ионы.

Иден Мюллера, Каспера и других о восстановлении хромовой кислоты непосредственно до металлического хрома, т. е. без образования ионов промежуточной валентности, в последние годы получили более широкое признание в связи с применением метода радиоактивных изотопов для изучения механизма хромирования. Впервые Огбурн и Бреннер [36] установили, что при электролизе хромовой кислоты радиоактивный изотоп Cr^{51} переходит в металлический осадок лишь в тех случаях, когда он содержится в препаратах окиси шестивалентного хрома. При добавлении радиоактивного изотопа Cr^{51} в электролиты хромирования с препаратами хлористых солей трехвалентного хрома он в гальванический осадок не переходит и электропокрытия хрома получаются почти нерадиоактивными. Отсюда Огбурн и Бреннер сделали вывод, что металлический хром осаждается непосредственно из хромовой кислоты, минуя промежуточную стадию электрохимической реакции — образование трехвалентных ионов хрома с последующим их восстановлением до металла.

Опыты Огбурна и Бреннера были проверены А. Т. Ваграмяном и Д. Н. Усачевым [37], которые исключили некоторые неточности первых исследователей и возможные им методические упреки. В частности, А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев применяли меченый трехвалентный хром не в форме хлорида, а в форме сульфата и в обеих