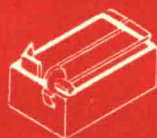




苏联电镀丛书

SULIAN DIANDU CONGSHU



第一册

电 镀 基 本 知 識

П·М·維亞切斯拉沃夫著

蔡建宏 李松靜譯

机械工业出版社

苏联电镀丛书叙述了电镀过程方面的主要报导，并总结有苏联和国外的电镀经验。

本丛书可供电镀车间的技术工人、实验员及工长参考之用。

本丛书的全部书名列在每册的后面。

在本小册子内叙述的是正确地实现电镀过程所必需的知识——化学和电化学方面的基本知识。

П. М. Вячеславов

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Машгиз 1958

* * *

苏联电镀丛书

第一册 电镀基本知识

蔡建宏 李松静译

*

机械工业出版社出版 (北京苏州胡同141号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $1\frac{3}{8}$ · 字数 31 千字
1960 年 2 月北京第一版 · 1964 年 8 月北京第二次印刷
(1963 年 9 月中国工业出版社印 2,953 册)

印数 8,161—22,100 · 定价 0.16 元

*

统一书号: T15033 · 2041(2756)

目 录

前言	2
第一章 化学的基本知識	3
1 原子-分子学說	3
2 原子量和分子量	3
3 克原子和克分子	4
4 原子的結構和离子	5
5 金屬	8
6 无机化合物的基本分类	10
7 溶液的一般概念	13
第二章 电化学的基本概念	15
8 溶液的导电性及电离	15
9 电解	18
10 法拉第定律	19
11 电流效率	23
12 計算实例	24
13 金屬的标准电位	6
14 电池。金屬的腐蝕	9
15 金屬的鈍性	1
16 极化、氫的超电压	2
17 鍍槽的电压	35
18 焦耳-楞次定律	35
第三章 电鍍层	36
19 鍍层的分类和应用范围	36
20 对金屬鍍层所提出的要求	38
21 影响电鍍层結構的因素	39
22 鍍槽的分散能力和着落能力	43

前 言

目前人們是难以举出有不采用电镀层的国民經济部門。特別是在机器制造业、仪器制造业和生产广大消費物品的工业中它获得了广泛的应用。随着工业生产的繼續发展，对采用电镀层的要求将增加，因而电镀工艺还会得到較广泛的发展。

电镀工艺是研究在电流的作用下在制品上鍍复金屬被复层的问题。

电镀工艺分为二个主要的部分：电镀和电鍍。

电镀主要是获得与被鍍制品牢固結合在一起的相当薄的鍍层。电鍍主要是获得不同物体的金屬复制品。

在目前极广泛的采用电镀工艺是为了达到二个主要的目的：防止腐蝕和使制品具有裝飾性外觀。

人們要了解电镀过程时必须研究屬於化学和电化学理論方面的基本知識，这些知識将在这本小冊子中給予敘述。

作 者

第一章 化学的基本知識

1 原子-分子学說

原子-分子的理論是近代化学的基础。

原子-分子理論的基本原理可归結成如下几点：

(1) 所有物质均由分子組成。分子是維持物质的組成和化学性质的最小质点。

(2) 物质分子相互之間具有吸引力——結合力。物质分子間的結合力是不同的：其中以固体为最大，液体次之，气体最小。

(3) 物质分子之間具有空隙——分子間的空隙决定着物质的体积，分子間空隙增大时，物质的体积也就增加。

(4) 分子是由原子所組成。原子是最小的质点，它参与化学反应时并不分解。

(5) 表现出相同化学性质的一定种类的原子称为化学元素。目前知道的化学元素已有一百种以上。化学元素的原子彼此之間的重量、尺寸和其他性质各不相同。

(6) 物质的分子和原子是处在不断地运动中。

2 原子量和分子量

原子和分子是很小的。例如氧原子重已确定为 0.000 000 000 000 000 027克，而硫原子重0.000 000 000 000 000 057216克。类似的数字在計算时是很不方便的。所以在数量上的計算时一般不采用绝对重量，而是采用 相对 的 重

量。我們採用专用的单位来表示原子量：即十六分之一的氧原子重量，它被称为氧单位。

以氧单位表示的原子重量称为元素的原子量。

原子量是表示該元素比1/16的氧原子量重几倍。

某些元素的原子量列于表 1 中。

表 1 元素原子量

元 素	化学符号	原 子 量	元 素	化学符号	原 子 量
氮	N	14.008	銅	Cu	63.54
鋁	Al	26.98	鈉	Na	22.99
硼	B	10.82	鎳	Ni	58.69
鋇	Ba	137.36	錫	Sn	118.70
溴	Br	79.92	鉑	Pt	195.23
氫	H	1.008	銻	Rh	102.91
鐵	Fe	55.85	汞	Hg	200.61
金	Au	197.20	鉛	Pb	207.21
碘	I	126.91	硫	S	32.07
鎘	Cd	112.41	銀	Ag	107.88
鉀	K	39.10	碳	C	12.01
氧	O	16.00	磷	P	30.97
鈷	Co	58.94	氟	F	19.00
硅	Si	28.09	氯	Cl	35.46
鎂	Mg	24.32	鉻	Cr	52.01
錳	Mn	54.94	鋅	Zn	65.38

例如銀的原子量等于107.88，这就是說銀原子重量比1/16氧原子重量重107.88倍。物质分子的重量同样亦以氧单位表示。

物质的分子重量称为分子量，以氧单位表示。

3 克原子和克分子

在化学方面除了普通度量重量的克、公斤和其他之外，还采

用了特別的化學度量單位。它們被稱為克原子和克分子。

克原子——這個元素的量以克表示，在數字上等於元素的原子量。例如氯原子量為35.46。因此，35.46克氯就等於一個克原子氯。克分子就是物質的量以克計算，在數字上等於它的分子量。克分子簡稱為摩爾。

以含5個結晶水之硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作為例子。

我們從原子量表中查得這種硫酸銅的分子量，它是249.6。因此，249.6克硫酸銅等於一個克分子。

從克分子定義本身的概念中，可以得到這樣的結論，就是在一克分子的任何物質中的分子數是相等的。

4 原子的結構和離子

根據近今的觀點，原子不是不可分割的質點，它是由帶正電荷的核和圍繞核作旋轉運動的帶負電荷的電子所組成。氫原子是最簡單的原子。它是由核和一個電子所組成（圖1）。氫原子核（或稱質子）具有一個最小可能的正電荷，它的數值等於電子的負電荷。在原子中負電荷和正電荷的量是相同的，所以總的來說原子是中性的。

其他元素原子核的電荷亦是固定的。例如：圍繞鈉原子核旋轉的有11個電子，而圍繞氯原子核的有17個電子等等。

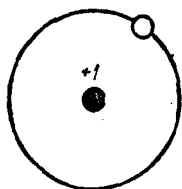


圖1 氫原子的結構圖解。

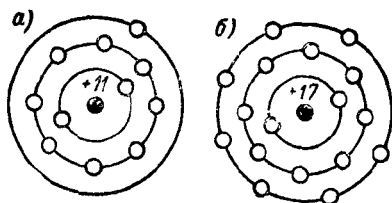


圖2 鈉原子 (a) 和氯原子 (b) 的結構圖解。

原子中的电子是圍繞原子核并保持不同距离地旋轉，形成若干电子层或軌道，而且每一层上都有着严格一定的电子数目。所有元素（氫除外）的原子中在第一层軌道（最接近原子核的）上有 2 个电子，在第二层上最多的可以有 8 个电子，在第三层上不多于 18 个电子等等。

元素原子結構通常是用一点为中心而画成的若干同心圓的形式的图解来表示。中心点表示核心，而同心圓則表示电子层。位于电子层中的电子是以小圓圈来表示。現以鈉原子和氯原子的結構图解作为例子（图2）。

鈉原子的电子层中电子的分布情况如下：第一层有 2 个电子，第二层有 8 个，而第三层（外层）有 1 个。在氯原子中第一层亦有 2 个电子，第二层中有 8 个电子，而第三层（外层）有 7 个电子。

电子被核心吸引的力量是不一致的。距离核心較远（外层）的电子被吸引的力量是較弱小的，并且往往是有可能使一个原子最外层上的电子脫离出来而轉移到另外一个原子的最外层上去。

在外层軌道上具有的电子数少于 4 个的原子（金屬），是比較容易将其本身的电子轉移給别的原子。同样在外层軌道上具有的电子数大于 4 个的原子（非金屬）是很容易从其他原子处夺取电子，使其最外层达到最稳定的 8 个电子的状态。

原子失去了电子之后，获得了过剩的正电荷。原子和电子結合在一起之后就获得了过剩的負电荷。

形成带电荷的质点我們称为离子。离子电荷的数值相当于原子失去或得到的电子数目。

离子与原子的标明符号是相同的。区别只在于离子符号上加有表明正負电荷数的正負号。同样也采用其它的符号：用点（·）

表明正电荷，用撇(′)表明负电荷。

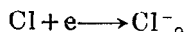
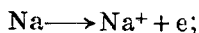
原子结构学说可以解释原子相互作用的原因，也就是生成化合物。

大家知道，所有的惰性气体其外层的电子数目都等于2个或8个。同时这些气体不参与化学反应。

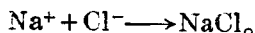
原子的化学活性不高是因为它有特别稳定的外电子层。相反地其他化学元素所表现之化学活性是因为其原子外电子层的结构不稳定之故。因此原子总是要使其外电子层成为具有8个或2个电子的电子层。我们以研究氯化钠分子形成的图解作为例子。

由图2所示，在钠原子的最外层轨道上仅只有一个电子，而氯原子有7个电子。为了形成稳定的电子轨道，氯仅缺少一个电子，而钠缺少7个电子。自然，钠原子给出一个电子要比得到7个电子容易。氯原子则相反。这时就生成了正离子钠和负离子氯。

电子以 $\langle e \rangle$ 表示，上述反应可以表示如下：



钠离子和氯离子由于其彼此之间发生吸引力，故而形成了化合物NaCl：



由离子所生成的物质，我们称为离子化合物。

可以用原子结构学说解释元素不同价的原因。

根据原子价我们可以了解元素原子与一定数量的其他元素原子化合的性质。由于氢原子从来不与一个以上的其他元素原子有加成反应，所以通常采用氢原子价作为原子价的测量单位。任何元素原子只能与一个氢原子结合的就认为是一价元素。元素原子

价不是一成不变的。例如銅可以是一价或二价；錫可以是二价或四价。

原子价可以根据已知化合物中元素的当量来确定。在化合物中与八个重量份的氧或1.0080个重量份的氢化合或取代它們的重量称为元素当量。化合物中原子量 (A)、原子价 (B) 和化学当量 ($\mathcal{Q}$) 間有如下的关系。

$$B = \frac{A}{\mathcal{Q}}$$

例如鋁的原子量为27，而查得其化学当量为9，因之鋁的原子价等于3。

前面所闡明的关于形成离子化合物的机理 概念 (例如 NaCl 形成)，使我們可以得出这样的結論，就是离子化合物中的 元素原子价不是别的，就是其离子所带电荷的数目。

当形成离子化合物时，元素原子价可以是正的或負的。

如果原子失去了电子，并形成带正电荷的离子时，原子价将是正的，并且其正价的大小将决定于原子所失去电子的数目，例如氯化鈉中的鈉具有正一价。

如果当原子得到电子，形成带負电荷的离子时，原子价就是負的，其負价的大小决定于原子所得到电子的数目。以氯化鈉为例，氯是負一价的。

5 金屬

化学元素可分为金屬与非金屬两大类，但是他們之間鮮明的差別是不存在的。許多元素在某些条件之下显示出其金屬性，而在另外一些条件之下就显示出其非金屬性。

金屬具有独特的光澤，延展性、良好的导热性和导电性、以及其他許多性质。

電鍍車間常採用的金屬有銅，鎳，鋅，鉛，鋁，錫，銀，鉻，鐵等等。

金屬所表現出的全部性質是因為其具有獨特的晶體組織。大家知道，金屬原子是比較容易失去電子，而轉移成為帶正電荷的離子。

金屬組織中同時有中性原子，正離子和若干數量的自由電子存在。這些電子在金屬體積中是或多或少的比較容易轉移的。由此，決定了金屬的一些通性。

我們已提到金屬具有良好的導電性和導熱性。銀、銅和鋁是比較良好的導熱體和導電體。金屬是不透明的。當光線照射於金屬表面時有良好的反射能力，這就說明着為什麼金屬具有獨特的光澤。

金屬具有塑性，特別在強烈的加熱狀態時，僅有少數金屬（如鎂，錒，鉍）是例外的，它們具有脆性。

在鑑別金屬的機械性能時，應提出熔點、硬度和比重具有特別重要的意義。

金屬的熔點是各不相同的。最難熔的金屬有：鎢（ 3357°C ），鐵（ 2700°C ），鉻（ 1800°C ），鉑（ 1773°C ），最易熔的金屬是水銀（ -39°C ）。

金屬的硬度亦互相不同。最硬的金屬是鉻和鎳，而最軟的金屬是鈉和鉀。

金屬的比重是它們最重要的性質。最重的金屬是鐵和鉑，而最輕的金屬是鋰、鉀和鈉。

在工業上通常將金屬假定的劃分為輕金屬和重金屬二類，比重小於5的金屬為輕金屬，比重大於5的金屬為重金屬。

在表2中列出了一些金屬的比重和熔點。

金屬的基本化学性质表现在金屬原子能够很容易的給出其电子，而变成带正电荷的离子的能力。各种金屬所能給出电子的能力不是一致的。

愈容易給出电子的金屬，它与其他物质反应的能力就愈大。

金屬变成正离子能力的最明显的例子就是金屬从其他金屬盐类的溶液中置换出該金屬的反应（詳閱第二章）。

表2 某些金屬的比重和熔点

名 称	比 重 (克/厘米 ³)	熔点(°C)	名 称	比 重 (克/厘米 ³)	熔点(°C)
輕 金 屬			鉄	7.87	1535
鋰	0.53	186	鋁	8.65	320.9
鉀	0.86	63	鎳	8.9	1455
鈉	0.97	97.7	銅	8.9	1083.2
鈣	1.54	850	銀	10.49	960.5
鎂	1.74	651	鉛	11.34	327.4
鋁	2.70	658.9	汞	13.55	-38.9
重 金 屬			鎢	19.3	3370
鉻	7.14	1800	金	19.3	1063
鋅	7.14	419.5	鉑	21.45	1773.5
錫	7.30	231.9	鐵	22.48	2700

6 无机化合物的基本分类

全部元素均是单质的，亦即仅由一种元素原子組成分子的物质。由几种元素原子組成分子的物质称为化合物。化合物被分为四类：氧化物，碱，酸和盐类。

氧化物之被称为化合物是因为它由二种元素組成，其中之一为氧。

氧化物分为成盐氧化物和不成盐氧化物二种。在化学反应后成为盐类的氧化物称为成盐氧化物。它亦分为碱性和酸性二种。仅

有金屬能形成碱性氧化物。

如果这种金屬的原子价是固定的，就只能形成一种氧化物，那末我們称它为氧化物。例如： Na_2O ——氧化鈉， Al_2O_3 ——氧化鋁， MgO ——氧化鎂。

如果金屬形成二种氧化物，那末金屬在低价时所生成之氧化物称为亚氧化物，金屬在高价时所生成之氧化物称为氧化物。例如： FeO ——氧化亚鉄， Fe_2O_3 ——氧化鉄。

酸性氧化物是由金屬与非金屬所形成。当将酸中最后水份除去时，就可以得到酸性氧化物。所以它亦可以称为酸酐（酐字表示无水的意思）。例如： CrO_3 ——鉻酸酐， SO_3 ——硫酸酐 CO_2 ——碳酸酐（碳酸气）和其他都可以作为酸性氧化物之例子。

不成盐氧化物在参与化学反应之后不能形成盐类。属于此类的有： CO ——氧化碳， NO ——氧化氮。

在实际电镀工艺中，非常广泛的使用某些氧化物。特别是制品磨光和抛光时用的磨料，大多数是金屬或非金屬的氧化物：剛玉（ Al_2O_3 ），研磨粉（ Fe_2O_3 ），氧化鉻（ Cr_2O_3 ），硅藻石（ SiO_2 ）和其他許多品种。氧化物与水結合的反应称为氧化物的水化作用。而所得到的反应产物称为氢氧化物。

✓ 金屬的氢氧化物（碱或盐基类）是化合物。碱的分子是由金屬原子和一个或若干个氢氧基所組成。

水，碱类及若干其它物质中所含有的 OH 原子团叫作氢氧根或羟基。知道 OH 是一价的，就容易写出任何一种碱的化合分子式。例如：氢氧化鈉（苛性鈉或苛性苏打）—— NaOH ，氢氧化鈣（消石灰）—— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，氢氧化鉄—— $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。盐基类溶于水中时称为（强）碱。最重要的有：苛性鈉 NaOH ，苛性鉀 KOH ，消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。苛性碱溶液有如用手摸肥皂的感觉。碱有很大实

际意义。在电镀工艺中，苛性钠或苛性钾作为产品去油之用。

化合物中含有能被金属原子所置换的氢原子，且置换后能生成盐的称为酸。例如盐酸 HCl ，与金属锌作用时生成氯化锌 ZnCl_2 。酸可以是液体的和固体的。属于液体状的酸有硫酸，硝酸，盐酸，铬酸和其他。固体状的酸有硼酸 H_3BO_3 。在电镀工艺中，酸的应用非常广泛，像硫酸，硝酸，和盐酸用来作为强腐蚀和弱腐蚀，硼酸和正磷酸可加入电镀槽中作为电解液成份之用。

酸分子中的氢原子被金属原子所置换或碱分子中的氢氧根被酸根所置换的生成物叫做盐。

各种盐的性质是大不相同。盐是固体物质。盐类大多是有颜色的。例如镍盐的颜色是绿色的，铜盐是蓝色的。

许多盐在形成的时候，有水分子参加进来，盐中所含的水就被称为结晶水，而此种盐被称为结晶水合物。

在这样的物质中每个分子是有固定数量的水分子，它具体表示在盐的分子式上。在电镀工艺上广泛应用的盐有： $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ——氯化锡， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ——硫酸铜， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ——硫酸镍， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ——硫酸钠和其他种种。

各种物质与结晶水分子之间的结合强度是不一致的。某些盐在空气中会自动的失去水分子。例如结晶透明的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 逐渐混浊（风化作用）并风化成粉末状。而其他盐类如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在失水时就要求相当强烈的加热才行。

在电镀工艺上我们常常会遇到称为络合盐的物质。

例如在制备镀锌用的氰化电解液时，由氰化锌 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和氰化钠 NaCN 的水溶液相互作用后就形成了氰化锌钠 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 络合盐。

在制备其他溶液时，我们同样亦遇到有络合盐的形成情况

况。例如氰化鍍鎘電解液含有鈉鎘絡合鹽 $\text{NaCd}(\text{CN})_3$ ，氰化鍍銅電解液含有氰化銅鈉絡合鹽 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ ，氰化鍍銀電解液有氰化銀鈉絡合鹽 $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ 等等。

絡合化合物的形成是不可以以原子價學說的觀點來說明，由于它的組成不按照一般化合物分子式組成的原子價數目計算。

氰化絡合化合物分子是一種離子化合物，它是由相互間有強烈吸引力聯繫起來的帶有正電荷和負電荷離子所組成。

可以用圖解示出，一般帶有正電荷的其中之一離子位於中心位置，直接靠近它的周圍是帶有負電荷離子形成的內層圈，其餘的離子位於離開中心離子較遠的地位而形成外層圈。

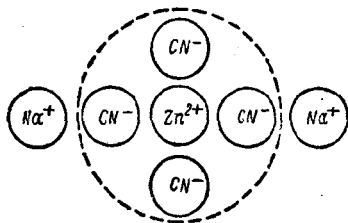


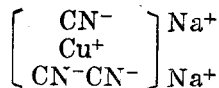
圖 3 氰化絡合鹽 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 結構圖解。

在圖 3 中是氰化絡合鹽分子 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 結構的示意圖。

從圖中可以看到，中心的離子在所示情況下是帶正電荷的鋅離子（這裡鋅為二價），在它的周圍是由 4 個 $(\text{CN})^-$ 負離子形成的內層圈，而在外層有二個帶正電的鈉離子。

為了把絡合物的結構表示得較明顯，我們常以結構式的形式表示之。

例如 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ 結構形式：



7 溶液的一般概念

溶液是由溶質和溶劑所組成的，也就是溶質是均勻的以分子

或离子分布于溶剂之中。水是最常用的溶剂。物质同样可以溶解于乙醇，汽油，苯之中。它們也同样是溶剂。

在不同的溶剂中，物质溶解的情况亦不相同。例如脂肪是很难溶解于水，但能很好的溶解于汽油或苯。相反地，硫酸铜几乎不溶解于酒精而能很好地溶解于水。

在配制任何物质的溶液时，应使这些物质与溶剂能充分地接触。同时大部分物质仅在一定的限度内溶解。

在一定的温度之下，加入新数量的溶质于溶液内不再溶解时称为饱和。如果在一定的温度下还继续溶解则溶液称为不饱和。

在电镀工艺中很少使用饱和的溶液，在大多数情况下都使用不饱和的溶液。

物质的溶解度大小不是一成不变的。它决定于溶液的温度，温度升高时，固体物质的溶解度通常也是增加的。

在一定重量或一定体积的溶液或溶剂中所含有溶质的量，称为溶液的浓度。

溶液的浓度可以用几种方法来表示。在化学生产中大多使用下列表示浓度的方法。

(1) 在1升溶剂中溶质的克数（以克/升表示）。

(2) 溶质与溶液的重量的百分数，例如10%氯化钠溶液——就是每100克溶液中含有10克盐和90克水。

(3) 在1升溶液中所含有的溶质的克分子数（摩尔）。

以此种方法所表示的溶液浓度称为克分子溶液，通常以下述方式表示：

1 M —— 1 克分子溶液（1升溶液中含1克分子溶质）。

0.1 M —— 0.1 克分子溶液（1升中含0.1克分子）等等。

为了配制一定克分子的溶液，例如0.1 M 碳酸钾 K_2CO_3 溶液，

可按下述方法进行。称取 0.1 克分子 K_2CO_3 亦就是 13.8 克 (因 K_2CO_3 分子量等于 138), 倒入 1 升的量瓶中。

先加适量的水于量瓶中, 使碳酸鉀全部溶解, 然后在量瓶中加水一直到刻度。

（4）1 升溶液中含有溶质的克当量数。

等于該物质当量的克数称为物质克当量数。在测定化合物的克当量时, 应该注意到, 酸的当量等于其分子量被酸的碱度, 也就是酸分子中的氢原子数相除而得。碱的当量等于其分子量被相应的金属原子价数相除而得。盐的当量等于其分子量被其分子中金属原子数目和該金属的原子价相除而得。

当量 $NaOH$ (分子量 40) 等于 $40:1=40$

当量 H_2SO_4 (分子量 98) 等于 $98:2=49$

当量 $Al_2(SO_4)_3$ (分子量 342) 等于 $342:(2 \times 3)=57$

一般称这种溶液为当量溶液。它們一般是这样表示的:
1 N——1 当量溶液 (1 升中含 1 克当量溶质); 0.5 N——0.5 当量溶液 (1 升中 0.5 克当量) 等等。

在电镀車間中电解液的配制, 一般以每升中克数和百分数表示濃度。对进行化学分析用的很稀的溶液使用当量和摩尔溶液比較方便。

第二章 电化学的基本概念

8 溶液的导电性及电离

正如前面所指出的, 金属是电流的良好导体 (参看第一章第 5 节)。酸、碱、盐类的水溶液亦同样具有导电的能力。