M 171/212

РИ 171
212

М 171/212

Г. Краузе

Гальванотехника

1933
ЦВЕТМЕТИЗДАТ

М 171/212

государственное научно-техническое издательство
цветной и золото-платиновой промышленности
цветметиздат — москва — ленинград

1933

Г. КРАУЗЕ

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

(гальваностегия и гальванопластика)

Переведено с 6-го немецкого
дополненного издания и
обработано
инж. Я. САМОЙЛОВИЧЕМ

Galvanotechnik

(Galvanostegie und galvanoplastik)

von

Ing-Chem. H. Krause

33-96045

2-я типография ОНТИ им. Евгении Соколовой. Ленинград, пр. Красных Командиров, 29.

М 171
212

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Исправить
	Обложка	. . . дополненного издания и обработано	дополненного и обработанного издания
4	10 снизу	Metal Industry	Metalindustry
6	11 „	электротермическими	Электрометаллургическими
22	3 „	Сернокислая закись меди	Сернистокислая закись — окись меди
22	3 „	Купри-сульфат Сульфат закиси меди	Купро-куприсульфит
23	3 сверху	$C_2\ O_3$	CrO_3
29	4 снизу	$(KSlO \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot H_2O$	$(KSbO \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot H_2O$
30	11 сверху	Натрит натрия	Нитрат натрия
31	10 снизу	$Na_3SlS_4 \cdot 9H_2O$	$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$
32	3 „	Двойная соль	Комплексная соль
32	3 „	Двойной цианид	Комплексный цианид
		(Страницу 33 данные таблицы опустить на 1 строку)	
33	4 сверху	$FeCO_4 \cdot 7H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
35	16 снизу	Пироголлоловая	Пирогаллоловая
36	4 „	C''	$C^{\cdot\cdot}$
36	2 „	K	$K^{\cdot}$
37	16 сверху	водяном	водном
37	25 „	SO_4^+	SO_4^{--}
37	22 снизу	K'	$K^{\cdot}$
37	18 „	Cü	$Cu^{\cdot\cdot}$
37	14 „	Cu'	$Cu^{\cdot}$
37	13 „	(закисным F'')	(закисным $F^{\cdot\cdot}$)
37	12 „	Sn'	$Sn^{\cdot\cdot}$
37	10 „	двойная	комплексная
38	19 „	друг друга	друг другу

Стр.	Строка	Напечатано	Исправить
44	Примечан.	кобальта немного больше-чем железа	потенциал кадмия несколько выше чем железа.
45	8 сверху	цель	цепь
46	14 „	Рядом	Наряду
74	4 снизу	в I м будет в I раз	в 1 м будет в 1 раз
88	7 сверху	0,5 г цианистого	0,5 кг цианистого
89	21 „	двойной	комплексной
89	25 „	двойной	комплексной
106	22 „	200 л	200 г
119	8 „	65	6,5
121	11 снизу	„Chram-Interessengemeinschaft“	Chrom-Interessengemeinschaft
125	19 сверху	трехфазного	трехвалентного
126	21 „	узнается по Шнейдевинду и Урбану; спустя некоторое время в работе	узнается, по Шнейдевинду и Урбану, спустя некоторое время: в работе
162	5 снизу	бисульфат	бисульфит
167	11 сверху	коалина	каолина
168	12 „	весы	веса
170	7 снизу	двойной	комплексной
171	4 сверху	двойной	комплексной
175	1 „	$^1/_2$ см^2	$^1/_2$ см^3
176	19 снизу	двойной	комплексной
178	21 сверху	ион	ионов
184	12 „	Абзац „Для приготовления ванны. . . как гремучее золото“	Выпустить
192	23 „	1 л воды едкой щелочи	1 л воды; едкой щелочи
193	10 „	Шлиппа	Шлиппе
210	5 снизу	„Metail“	„Metall“

ПРЕДИСЛОВИЕ К 6-му НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ.

Если книга, имеющая такой ограниченный круг читателей как эта, выдерживает шестое издание, то это служит доказательством права ее на существование. И так как вместе с этой «Гальванотехникой» общее число изданий моих книг, включая и переводные на три иностранных языка, превышает 100 000, то можно было бы считать, что они сумели удовлетворить потребности читателей как в отношении выбора темы, так и в отношении обработки материала.

Невзирая на это, я счел нужным снова подвергнуть это 6-е издание «Гальванотехники» строгой обработке ввиду того, что предыдущие издания лишь дополнялись вставками и приложениями.

При новой обработке я стремился принять во внимание все успехи техники и результаты научных исследований, но вместе с тем и сохранить главные преимущества книги: понятное, ясное изложение и небольшой объем. При довольно большом количестве необходимых добавлений, исправление состояло не только в отбрасывании устаревшего, но и в более целесообразном распределении материала, которое позволяло избегнуть повторений.

Читатель, прежде чем прочесть в главе VII об особом способе платинирования, должен уделить внимание общим отделам от I до VI Кроме того в отделе «Никелировочные ванны и никелевые покрытия» есть некоторые сведения, относящиеся и к другим ваннам, в особенности к кислым ваннам; в отделе «Серебряные ванны и серебряные покрытия» подробно описано все, что относится к цианистым ваннам. Следовательно эти два отдела должны прочесть и те, кто не занимается никелированием или серебрением.

Описанные прежде в самостоятельной главе способы получения покрытий без внешнего источника тока, были затем отнесены к отдельным главам, также и определения содержания металла; а общие сведения об исследовании ванн, определение содержания кислоты, цианидов, определение pH — были присоединены к вступительным главам. Описание аналитических методов для исследования ванн я ограничил лишь тем, что без затруднения может усвоить практик; подробное описание способов исследования ванн должно иметь примерно такой же объем, как и данная книга.

Следуя пожеланиям, высказанным при обсуждении последнего издания, я постарался остановиться подробнее на описании некоторых пунктов, указанных в оглавлении.

Но подробное описание конструктивных особенностей отдельных устройств, как напр. аппаратов массовой гальванизации, автоматов, кольцевых ванн, слишком увеличило бы объем книги, поэтому

мне пришлось ограничиться, как и прежде, описанием этих устройств лишь в общих чертах.

Считаясь с объемом книги, я принужден был не приводить примеров из специальной литературы; для дальнейшего изучения этих вопросов рекомендуется следующая литература.

Технические книги:

Pfanhauser, „Galvanotechnik (Die elektrolytischen Metallniederchlage)", Sehlötter, „Galvanostégie", I u II Teil, Hughes, „Modern Elektro-Plating"; Blum und Hogaboom, „Principles of Electroplating and Electroforming".

Научные книги:

Förster, „Elektrochemie wässeriger" Losungen, „Grube", „Grundzüge der theoretiscen und angewandten Elektrochemie", Daneel, „Elektrohcemie und ihre physikalisch — chemischen Grundlagen".

Журналы:

„Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie", Zeitscrift für Metallkunde, Metallwarenindustrie u. Galwanotechnik, „Korrosion u. Metallschutz, Oberflächentechnik; Metalindustry", London and New-York, Transactions of the American Electrochemical Society".

Химическое окрашивание осадков и металлов я описал в моей книге «Окрашивание металлов»; в настоящую же книгу могло войти лишь описание электрохимического крашения металлов.

Я надеюсь, что эта книга в новой обработке найдет новых друзей, а обладателям предыдущих изданий она поможет разобраться в обсуждении, применении и использовании достижений последних лет. Предложения и пожелания круга читателей я охотно приму во внимание при следующем издании.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые тела, как-то: стекло, эбонит, сургуч от трения приобретают способность притягивать обрезки бумаги и другие легкие тела, напр. подвешенный на шелковой нити шарик из бузинового (самбукового) дерева; тогда говорят, что эти тела стали электрическими. Если приблизить натертую стеклянную палочку к такому шарику, то он притягивается, но как только шарик прикоснется к стеклянной палочке, он отталкивается. Подобные же явления наблюдаются, если приблизить к шарику натертую смоляную палочку (сургуч, эбонит). Это объясняется тем, что при соприкосновении электричество переходит на шарик, или, как говорят, шарик становится электрически заряженным. Если к шарику, который был приведен в соприкосновение со стеклянной палочкой и значит оттолкнулся от нее, приблизить смоляную палочку, то смоляная палочка его притянет. Как только шарик прикоснется к смоляной палочке, он оттолкнется от нее и снова притянется к стеклянной палочке. Очевидно электрическое состояние смоляной палочки отличается от электрического состояния стеклянной палочки, т. е. существуют два рода электричества, получаемого натиранием: положительное (стеклянной палочки) и отрицательное (смоляной). Для тел, заряженных электричеством, существует следующий закон: одноименно заряженные тела отталкиваются (напр. палочка и шарик, который через соприкосновение перенял электричество палочки); разноименно заряженные тела притягиваются (напр. заряженный стеклянным электричеством шарик и смоляная палочка, или наоборот).

По современному воззрению на сущность электричества последнее состоит, как и материя, из атомов (см. отд. II). Электроны — это частицы отрицательного электричества; состояние положительной заряженности обусловливается недостатком электронов. Наблюдения над электричеством, вызываемым трением, мы закончим вышеописанным законом, так как этот вид электричества не имеет практического значения для вопросов, рассматриваемых в данной книге. Правда, с помощью электрической машины добывали трением электричество в таком масштабе, что удавалось этим электричеством разлагать воду и соли металлов, но практическое значение это разложение получило лишь тогда, когда научились добывать электричество другими способами.

Случайно сделанное в 1789 г. врачом Людвигом Гальвани наблюдение привело Вольта 10 лет спустя к открытию нового способа добывания электричества — погружением двух различных металлов в разбавленный раствор кислоты или соли. Получаемое таким спо-

собом электричество, в отличие от добываемого трением, было названо гальваническим электричеством, а производители тока, которые доставляли такое гальваническое электричество, — гальваническими элементами.

С помощью этих элементов достигалось более продолжительное действие электричества, так называемый «электрический ток»; с помощью тока вскоре удалось из различных солей металлов электролитическим путем выделить металлы в практически применимом виде.

Надо сказать, что металлы, уголь, кислоты, щелочи, растворы солей и влажные тела проводят ток. Шелк, сера, резина, гуттаперча, воск, стекло, смола, фарфор, масло, сухой воздух, сухое дерево, бумага, мрамор и т. п. тока не проводят, — эти вещества называются изоляторами.

В 1838 г. в б. Петербурге Якоби показал, что можно получить точные копии с различных предметов (напр. медалей) путем отложения на формах или оттисках, снятых с этих предметов, металлического слоя, чаще всего слоя электролитически выделенной меди. Это искусство, распространившееся впоследствии на более широкие области, назвали гальванопластикой. Вскоре затем применили это химическое действие гальванического тока для покрытия простых металлов благородными — это гальваностегия.

Получение электрического тока с помощью гальванических элементов было все же нецелесообразно, особенно для больших производств, так что лишь с изобретением динамомашины стало возможным применение гальванопластики и гальваностегии в крупных производствах, что вместе с тем дало значительное удешевление этого способа. С тех пор обе отрасли гальванотехники стали значительно развиваться.

Распространенное применение получило электролитическое обезжиривание; затем травление и окрашивание металлов стало также на электролитический путь. Электролитические процессы в большом объеме применяют в связи с электротермическими для получения и рафинирования металлов. Теперь для получения тока лишь изредка применяют гальванические элементы. Во всех больших производствах получают электрический ток с помощью динамомашины. Старые обозначения: гальванопластика, гальваностегия, гальванизер (тот, кто занимается гальванопластикой или гальваностегией) сохранились и по сей день, хотя часто вместо гальваностегии употребляют термин «плакировка металлов», а отдельные отрасли гальванотехники, как напр. травление с помощью гальванического тока, называют соответственно электротипией и гальваническим травлением.

I

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК И ИСТОЧНИКИ ТОКА

1. Гальванические элементы, закон Ома и единицы измерения

Для наших целей гальванические элементы как производители тока имеют малое значение, и поэтому мы о них упомянем лишь вкратце.

Если погрузить в разбавленный раствор кислоты одну пластинку цинковую, другую медную и соединить их между собою медной проволокой, то цинк растворяется, и уходящие в раствор частицы его вытесняют из раствора частицы водорода, которые выделяются на медной пластинке. Состояние обеих пластинок изменяется при этом таким же образом, как у натертых смоляной и стеклянной палочек — они становятся электрическими и притом различно заряженными. Цинковая пластинка заряжается отрицательным электричеством, а медная — положительным. Этот пример можно объяснить так: уходящие в раствор частицы цинка отличаются от мельчайших частиц металлического цинка (атомов цинка) тем, что содержат отрицательного электричества на две частицы меньше (меньше на два электрона) и поэтому являются заряженными положительно. Также сама находящаяся в растворе частица водорода (водородный ион) имеет на один электрон меньше, чем атом выделяющегося газообразного водорода. Когда цинк уходит в раствор, то электроны остаются как бы в свободном состоянии на цинковой пластинке, которая следовательно становится отрицательно заряженной. Чтобы у медной пластинки водородные ионы могли перейти в газообразную форму, они должны отнять у медной пластинки электроны, вследствие чего медная пластинка делается положительно заряженной. Электроны могут передвигаться в изолирующих веществах лишь с большим трудом, в растворах — только если они связаны с частицами вещества; в металлах же они движутся свободно. Стремясь к выравниванию, электроны путешествуют через внешнюю цепь тока, т. е. замыкающего проволоку, — от цинка к меди; таким образом возникает электрический ток. Электрический ток есть поток электронов. Этот поток электронов передвигается вне гальванических элементов от цинка к меди следовательно внутри раствора кислоты следовало бы считать направления тока от меди к цинку. Но прежде за направление тока принимали направление движения более бедных электронами и следовательно положительно заряженных ионов металлов и водорода. Мы должны в наших по-

следующих наблюдениях придерживаться общепринятых взглядов и значит понимать под «направлением тока» в растворе — направление движения не отрицательных электронов, а положительно заряженных ионов металлов и водорода.

Чтобы составить такой источник тока не надо употреблять непременно цинк и медь; можно привести в соприкосновение с жидкостью какие угодно два различных металла или два проводника электричества, напр. угли, газы. Возникающее при этом между обеими пластинками «напряжение», стремясь выравняться, создает электрический ток. Напряжение можно рассматривать как силу, производящую электрический ток. Эта сила будет различна в зависимости от примененных веществ. Можно указанные вещества расположить в ряд в таком порядке, чтобы при сочетании любых двух членов ряда ток в жидкости протекал от вышестоящего в ряду к нижестоящим. Вне жидкости — конечно в обратном направлении. Возбуждаемая при этом электродвижущая сила или напряжение будет тем больше, чем дальше одно от другого расположены в ряду данные два вещества. Этот ряд имеет следующий вид: калий, натрий, кальций, магний, алюминий, марганец, водород, цинк, кадмий, железо, никель, кобальт, свинец, олово, медь, сурьма, висмут, ртуть, серебро, платина, золото, углерод, фосфор, фтор, иод, бром, хлор, азот, сера, кислород.

Сочетание цинк-уголь дает высокое напряжение, олово-медь или платина-уголь способно создать только очень низкое напряжение. Такой ряд называется «рядом напряжений».

У меди скопляются положительно заряженные частицы водорода, которые там превращаются в газообразный водород. У цинка же происходит скопление отрицательно заряженных «кислотных остатков» и продуктов разложения последних. Эти скопляющиеся у пластинок различные вещества влияют точно так же, как погруженные в жидкость две различные металлические пластинки; они вызывают появление противодействующей силы, которая стремится двигать частички обратно, т. е. порождать ток противоположного направления. Этим ослабляется сила, производящая ток. Это явление, с которым приходится сталкиваться в гальванических ваннах, носит название гальванической поляризации. Чтобы гальванический элемент был пригоден для наших целей, надо бороться с появлением поляризации, для чего главным образом надо стараться воспрепятствовать скоплению на медной пластинке газообразного водорода. Это достигается отчасти применением вместо гладкой меди шероховатого угля; пузырьки водорода легче отделяются от неровной шероховатой поверхности; главным же образом это достигается применением химических реактивов, а именно: азотной кислоты, хромовой кислоты, окислов металлов, веществ, способных легко отдавать кислород, который связывает водород, давая безвредную воду; или же применением элемента Даниэля и его разновидностей, где медный купорос разлагается водородом, причем на место водорода выделяется медь. От силы этих средств, употребляемых для деполяризации, зависит пригодность гальванического элемента для наших целей, для которых нам необходимы продолжительные равномерные токи. Так напр., применяемый для электрических звонков в качестве деполяризатора пиролюзит (перекись марганца,

MnO_2) неприменим для гальванотехнических целей. Каждый элемент развивает известное давление, посредством которого старается вогнать электричество в провод. Эту силу, порождающую электрический ток, силу, движущую электричество, мы называем электродвижущей силой или разностью потенциалов или, в большинстве случаев кратко, напряжением. Единица его измерения — вольт. Электродвижущая сила элемента не зависит от величины элемента, а только от его состава.

Чем больше электродвижущая сила элемента, тем больше электричества протекает в единицу времени через цепь тока. Количество электричества, протекающее в 1 сек. через цепь тока, называется силой тока. Единица силы тока — ампер.

На силу тока влияет сопротивление, которое цепь оказывает протеканию электричества. Тем меньше через цепь будет протекать электричества, чем это сопротивление больше. Если напр. медь и цинк или уголь и цинк элемента мы соединим посредством длинной тонкой проволоки, то получим более слабый ток, чем если бы мы соединили обе пластинки данного элемента толстой, короткой проволокой.

Сопротивление цепи, затрудняющее протекание по ней электричества, зависит от длины, поперечного сечения и конечно от материала цепи. Сопротивление измеряется омами.

Установленные единицы для электрических измерений следующие: ом, ампер и вольт.

Ом (Ω) — единица электрического сопротивления — представляет собой сопротивление, которое оказывает электрическому току столбик ртути, длиной в 106,3 *см*, с поперечным сечением в 1 *мм²* и с массой в 14,4521 *г* при температуре тающего льда.

Ампер (A) — единица силы тока. Если неизменяющийся электрический ток, проходя через водный раствор азотно-кислого серебра ($AgNO_3$), осаждает из раствора в 1 сек. 0,001118 *г* серебра, то он имеет силу в 1 ампер.

Вольт (V) — единица электродвижущей силы или напряжения. Вольт — это такая э. д. с., которая в проводнике, имеющем сопротивление, равное одному ому, производит ток силой в 1 А.

Если желают вычислить количество электричества, протекающее в любое время через цепь тока, то надо силу тока умножить на данное время. За единицу измерения количества электричества принята ампер-секунда или кулон. В технике более употребительна единица ампер-час = 3600 кулонов. По вышеописанным наблюдениям э. д. с. и сопротивление влияют на количество электричества, протекающего через проводник. Следовательно между тремя величинами: силой тока, электродвижущей силой и силой сопротивления существует определенное соотношение, а именно:

$$\text{сила тока} = \frac{\text{электродвижущая сила}}{\text{сопротивление}}$$

Это соотношение можно выразить посредством соответствующих единиц измерения:

$$\text{ампер} = \frac{\text{вольт}}{\text{ом}} \quad \text{или} \quad A = \frac{V}{\Omega}.$$

Это соотношение носит название «закон Ома».

Если обозначить силу тока через I, электродвижущую силу — e и сопротивление через w, то можно эту формулу написать так:

$$I = \frac{e}{w}$$

Из этого следует, что:

$$e = I \cdot w$$

т. е. электродвижущая сила равна силе тока, помноженной на сопротивление

и

$$w = \frac{e}{I}; \text{ т. е. сопротивление} = \frac{\text{электродвижущей силе}}{\text{силу тока}}$$

Если на концах проводника, сопротивление которого равняется 0,2 Ω, действует э. д. с. в 5 V, то сила тока будет равна:

$$I = \frac{e}{w} = \frac{5}{0{,}2} = 25 \text{ A.}$$

Чтобы прогнать ток силой в 75 А через сопротивление в 0,1 Ω, нужна э. д. с:

$$e = I \cdot w = 75 \cdot 0{,}1 = 7{,}5 \text{ V}$$

и т. д.

Ток должен пройти не только через внешнюю цепь, но также и через самый элемент. Элемент оказывает прохождению тока тем большее сопротивление, чем менее поверхности цинка и угля или меди, между которыми протекает ток внутри элемента. Следовательно, чтобы достигнуть большой силы тока надо применять большие элементы. Вместо одного элемента с большими пластинками можно взять несколько маленьких элементов и включить их п а р а л л е л ь н о, т. е. соединить все угольные пластинки между собою, а все цинковые — между собою. Два или три элемента, соединенных таким образом, представляют току двойную или тройную поверхность для прохождения, следовательно соответствуют элементу с двойной или тройной величиной пластинок.

Напротив, если включить несколько элементов последовательно, т. е. соединить уголь одного элемента с цинком следующего и т. д., то будут суммироваться э. д. с. или напряжения между цинком и углем, так как связанные между собой цинковые и угольные пластинки не могут иметь различное напряжение. Если напр. один элемент имеет напряжение в 1,8 V, то э. д. с. трех таких элементов, соединенных последовательно, будет в три раза больше—$3 \cdot 1{,}8 = 5.4$ V.

Конечно и сопротивление, которое оказывают прохождению тока три элемента, соединенных последовательно, будет в три раза больше, чем у одного элемента. Поэтому, если сопротивление внешней цепи мало, то последовательное включение оказывается невыгодным. В некоторых случаях применяется включение группами, т. е. соединяют несколько элементов последовательно, и затем несколько таких групп между собою параллельно. Испытанием различных способов соединения достигается наиболее выгодное соединение. Так как гальванические элементы находят теперь применение лишь для мелких испытаний и опытов, то мы можем ограничиться описанием наиболее важных элементов, употребляемых для этих целей.

Элемент Даниэля. Медь в концентрированном растворе медного купороса, цинк в разбавленной 25%-ной серной кислоте. Обе жидкости разделены пористой глиняной перегородкой, имеющей форму горшка или цилиндра. Э. д. с. такого элемента равна 1,1 V, внутреннее сопротивление приблизительно равно 0,7 Ω (см. «Пример с пористыми сосудами» в отделе «Гальванопластика»).

Элемент Бунзена. Уголь в концентрированной азотной кислоте, цинк в разбавленной серной кислоте (1 весовая часть свободной от мышьяка серной кислоты в 66° Bé на 20 частей воды). Жидкости разъединены перегородкой. Э. д. с. элемента Бунзена от 1,8 до 1,88 V, внутреннее сопротивление от 0,25 до 0,5 Ω.

В последнем элементе азотная кислота превращает водород в воду, причем сама разбавляется этой водой. Чтобы воспрепятствовать этому разбавлению, которое влечет за собою уменьшение э. д. с., можно к азотной кислоте прибавить концентрированной серной кислоты, которая будет поглощать воду.

Азотная кислота выделяет ядовитые пары. Это можно предотвратить, покрыв кислоту слоем масла толщиной в 1—2 *см*.

Вместо азотной кислоты применяют также раствор хромовой кислоты (см. элемент Гренэ с хромовой кислотой). Вместо серной кислоты берут 30% раствор надсернокислого калия или натрия.

Во всех элементах с двумя жидкостями и пористым глиняным сосудом должно быть обращено внимание на то, чтобы внутри и вне пористого сосуда жидкости стояли на одном уровне, иначе более высоко стоящая жидкость будет проникать через поры сосуда в среду другой жидкости. Если элемент не употребляется, то необходимо его разобрать и пористый сосуд погрузить в воду, так как иначе с течением времени обе кислоты все же смешаются.

Если элемент Бунзена находится в употреблении постоянно в течение всего дня, то надо менять растворы приблизительно через каждые четыре дня.

Элемент Гренэ с хромовой кислотой. Уголь и цинк в растворе хромовой кислоты. Цинк большей частью может выниматься из раствора (элемент с подъемным электродом), э. д. с. его равна 2,3 V.

Раствор хромовой кислоты готовят так:

берут 10 весовых частей воды
1,5 „ „ двухромокислого натрия
5 „ „ концентрированной серной кислоты в 66° Bé.

Обычно применявшийся прежде двухромокислый калий сейчас не рекомендуется, так как он кристаллизуется в порах угля и от этого угольный электрод разрушается. Проще наполнить элемент раствором одной части технической кристаллической хромовой кислоты в пяти частях воды или же раствором хромисто-железного порошка д-ра Лангбейна в концентрированной серной кислоте.

Элемент с хромовой кислотой дает более высокое напряжение, но не такой продолжительный ток, как элемент Бунзена. Ввиду того, что уголь порист, кислота всасывается в него, поднимается вверх, доходит до зажимов и разъедает их, поэтому верхний конец угля обмакивают в растопленный парафин, который заполняет поры. У места прикрепления зажимов конечно парафин надо соскоблить; чтобы сохранился цинк, покрывают цинковые электроды амальгамой,

т. е. соединением с ртутью. Для этого очищают цинковый электрод песком и разбавленной серной кислотой до блеска, и затем натирают ртутью, смешанной с песком и с несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Проще производить амальгамирование посредством погружения в специальный раствор для амальгамирования, — в ртутную протраву (см. ниже «серебрение»); чтобы дольше сохранить амальгаму прибавляют к серной кислоте (на кончике ножа) немного двухлористой ртути (сулемы) или сернокислой ртути; или же перед разбавлением серную кислоту сильно взбалтывают с одной из этих солей.

2. *Динамомашина*

Для больших гальванотехнических установок производителем электрического тока служит динамомашина и именно так называемая шунтовая динамомашина. Здесь электрический ток возбуждается тем, что между полюсами сильного электромагнита приводится в быстрое вращение якорь. Якорь представляет собою железный сердечник, покрытый витками проволоки. При этом витки проволоки, покрывающие оболочку якоря, пересекают проходящие между полюсами магнита силовые линии. И динамомашина не дает тока определенной силы, а так же, как и гальванические элементы, создает определенное напряжение, или э. д. с. Сила тока, порождаемого этим напряжением, зависит от сопротивления цепи. Конечно наивысшая сила тока, которую способна дать данная динамомашина, может быть только одна, и она зависит от толщины проволоки в ее витках.

Напряжение, создаваемое динамомашиной, зависит от числа витков на якоре и числа оборотов якоря, а также от силы магнитов. Поскольку двигатель, вращающий якорь динамомашины, обычно должен приводить в движение и другие машины, то число оборотов двигателя, а следовательно, и динамомашины должно быть постоянным. Поэтому напряжение регулируется тем, что изменяют силу магнитов посредством изменения сопротивления. Динамомашина не требует большого ухода за собою. Надо только следить, чтобы у подшипника с кольцевой смазкой хорошо вращались кольца, время от времени надо добавлять чистого, не слишком жидкого машинного масла. Когда масленки подшипника загрязняются, их следует промыть керосином. Ремень не должен быть слишком сильно натянут, так как это вызывает сильное трение в подшипниках, которое влечет за собою нагревание и быстрое изнашивание подшипников. Больше всего внимания надо уделять коллектору машины. Коллектор это часть динамомашины, которая состоит из отдельных медных сегментов, отделенных один от другого непроводящими ток прокладками. Назначение коллектора — собирать возникающие в отдельных витках якоря токи и передавать их на скользящие по коллектору щетки. Надо следить, чтобы щетки всегда хорошо прилегали к коллектору, и если коллектор искрит, то щетки надо передвинуть настолько, чтобы искрение прекратилось. При увеличении нагрузки щетки надо сдвинуть в направлении вращения якоря, при уменьшении нагрузки их надо сдвинуть в направлении, противоположном направлению вращения. У новых, правильно уста-

новленных машин и у машин с добавочными (коммутирующими) полюсами щетки сдвигать не надо, и у этих машин образование искр при хорошо прилегающих щетках свидетельствует о перегрузке.

Угли должны обладать определенной твердостью и проводимостью; чтобы щетки (не пришлифовывались) не попадали в отдельные глубокие желобки коллектора, щетки чаще ставятся несколько наклонно.

Металлические части коллектора необходимо содержать в чистоте. Для этого коллектор не надо смазывать маслом, гораздо лучше время от времени очищать его наждачным полотном. Для уменьшения трения можно смазать коллектор парафином или каким-либо другим «бальзамом». Образующуюся медную пыль удаляют сдуванием или вытиранием кожей или суконной тряпкой.

Если коллектор деформируется, становится не круглым, то приходится его отшлифовать. Если, несмотря на соблюдение предписанного ухода за машиной, коллектор искрит и якорь сильно нагревается, то это указывает на ошибку в обмотке якоря. В этом случае якорь должен быть отправлен на электрозавод и обмотка якоря должна быть сделана заново. Прежде чем пустить в ход динамомашину, надо убедиться, что все соединения проводов имеют хороший контакт, т. е. что провода металлически чисты и крепко завинчены.

Представим себе случай, когда динамомашина внезапно остановится, напр. из-за разрыва ремня, а привод, соединяющий ее с ваннами, не выключен. В этом случае ванны начнут действовать как гальванические элементы и могут послать через обмотку электромагнитов динамомашины ток противоположного направления, вследствие чего динамомашина изменит свою полярность. Если теперь снова пустить динамомашину в ход, то она будет давать ток направления, противоположного прежнему. Чтобы восстановить первоначальную полярность динамомашины, надо либо изменить соединение машины с ваннами с помощью гальванического элемента, либо с помощью аккумуляторов, у которых сила тока при коротком замыкании должна составлять около 2,5% силы тока динамомашины. Напряжения, которые мы применяем для наших ванн, очень низки. Правда, мы увидим дальше, что в исключительных случаях возможно последовательное включение двух или нескольких ванн, но при этом не надо переступать напряжения в 15 V. Дело в том, что в гальванотехнических производствах проводку нельзя изолировать так тщательно как в световых и силовых установках. Обычно применяют напряжение от 2 до 5 V; в ваннах для хромирования и в аппаратах для гальванизации предметов массового производства — от 6 до 10 V, реже до 15 V.

Из этого следует, что для гальванотехнических целей нельзя использовать ток электрической силовой станции или световой машины, вследствие его высокого напряжения. Но можно этот ток с помощью одноякорного преобразователя или, так называемого, — агрегата преобразовать в ток более низкого напряжения. Агрегат состоит из одного мотора высокого напряжения и одной динамомашины низкого напряжения, которые непосредственно соединены

между собою. Преобразователь постоянного тока, или одноякорный преобразователь, имеет на одном и том же якоре две обмотки, одну высокого напряжения — другую низкого.

3. Выпрямители тока

Для питания небольших ванн можно использовать переменный трехфазный ток высокого напряжения, преобразовав его предварительно в постоянный ток низкого напряжения. Для такого преобразования применяют преобразователь в соединении с трансформатором.

Употребительны выпрямители тока Купер-Геццита с парами ртути или механические маятниковые выпрямители. Те и другие смонтированы на небольшой распределительной доске со всеми принадлежностями: скользящим реостатом и измерительным прибором с вращающейся катушкой. Мы не будем распространяться об их действии ввиду того, что они применяются только для небольших установок. Правда, они не требуют никакого почти ухода, но надо учитывать потерю энергии в них от 10 до 40%.

4. Аккумуляторы

Аккумуляторы служат для накопления электрической энергии. Во время остановки динамомашины (напр. во время перерыва в работе или ночью) гальванические ванны можно заставить работать при помощи аккумуляторов. Аккумуляторы похожи на гальванические элементы тем, что и в них помещаются тоже две пластинки, одна против другой. Но пластинки здесь первоначально не отличаются одна от другой, как в элементе, а становятся различными только при зарядке аккумулятора электрическим током. Они от действия тока изменяются таким образом, что когда этот заряжающий ток прерывается, то пластинки получают способность давать ток сами. Пластинки состоят из свинцовой решетки, наполненной свинцовой краской, суриком, причем содержащийся в краске свинец под влиянием серной кислоты переходит в сернокислый свинец. При заряжении одна пластинка по своему химическому составу превращается в металлический свинец, а другая — в перекись свинца.

Вторая пластинка является тем положительным полюсом, из которого исходит ток при разрядке аккумулятора; ее легко отличить по коричневой окраске. При зарядке она должна быть соединена с положительным полюсом источника тока.

Элементы аккумуляторов наполняются серной кислотой уд. веса 1,17. Испарившаяся кислота возмещается серной кислотой уд. веса 1,05 и притом с таким расчетом, чтобы уровень кислоты был всегда на 5—10 *мм* выше края пластинок. Серная кислота, служащая для наполнения аккумуляторов, не должна иметь примесей как хлора, металлов, азота, так и органических веществ.

Железо образует соединения, которые влияют на проводимость пластинок, и обусловливает потерю тока из-за обменных реакций — окисления у анода и восстановления у катода. Хлор образует хлорную кислоту, которая сильно разъедает пластинки. Мышьяк, самая вредная металлическая примесь, — дает мышьяковую кислоту

H_3AsO_4, которая разъедает пластинки и арматуру. Из органических веществ вредны алкоголь и уксусная кислота.

Нужная кислота находится в продаже под названием «аккумуляторной кислоты». Для составления аккумуляторной кислоты разбавляют химически чистую серную кислоту 22 или 34° Bè до нужной плотности, прибавляют на 1 часть кислоты 1 $см^3$ раствора сернистого бария, дают отстояться 1—2 дня и затем сливают чистую кислоту. Если кислота химически чиста, то химически чистый цинк не должен вызывать выделения из нее водорода. Чтобы кислота в аккумуляторе не загрязнялась осаждающимися металлическими солями металлов принимаются следующие меры: пластинки соединяются между собой вне сосудов свинцовыми полосами при помощи автогенной сварки; оловянные спайки, латунные зажимы и медная проволока, поскольку они находятся над аккумулятором, не представляют опасности, медные главные провода, проходящие внутри помещения, где находятся аккумуляторы, окрашиваются масляной краской.

При зарядке элемента аккумулятора напряжение достигает приблизительно 2,7 V, при разрядке оно падает сейчас же, вплоть до 2,3 V, затем при работе постепенно опускается до 2 V, напряжение в 2 V аккумулятор сохраняет долго, а затем оно снижается медленно до 1,8 V. Дальше разряжать не следует. Даже в аккумуляторах, которые не употребляются, следует возобновлять зарядку приблизительно через каждые две недели. Элементы аккумуляторов никогда не должны оставаться не заряженными.

Конец зарядки определяется по кипению, т. е. по интенсивному выделению газа из аккумулятора. Иначе можно установить степень заряжения при помощи ареометра и весов; при зарядке увеличивается удельный вес кислоты за счет серной кислоты, освобождающейся из сернокислого свинца пластинки, при разрядке, вследствие связывания серной кислоты, удельный вес пластинок аккумуляторной кислоты уменьшается. При этом можно наблюдать, что изменение концентрации электролитов совершается главным образом в порах пластинок. Измеренная ареометром плотность кислоты между пластинками отстает от плотности, служащей мерилом напряжения, и отстает тем сильней, чем быстрее происходит зарядка или разрядка аккумулятора.

При заряженном состоянии аккумулятора удельный вес кислоты равен от 1,18 до 1,2, при разряжаемом — 1,14.

Аккумуляторы не следует заряжать и разряжать слишком сильным током. Заводы, изготовляющие аккумуляторы, указывают допускаемую силу тока.

Во избежание перенапряжения аккумулятора, надо рассчитывать силу тока приблизительно в 1 А, самое большое в 2 А на 1 $дм^2$ поверхности пластинок, поскольку фирма, выпустившая данный аккумулятор, считает недопустимой более высокую силу тока.

Относительно включения в цепь аккумуляторов можно повторить все сказанное выше о включении гальванических элементов. Аккумуляторы следует устанавливать в прохладном помещении, которое должно хорошо проветриваться ввиду выделения газов. В это помещение нельзя вносить открытый огонь. Пол в помещении, где установлены аккумуляторы, надо по мере возможности, делать

асфальтовым. Если пол деревянный, то его надо просмолить или хорошо смазать маслом. Маленькие аккумуляторные батареи ставят просто в вытяжной шкаф. Каждый аккумулятор должен быть изолирован от подставки посредством стекла или фарфора. Деревянная подставка должна также промасливаться или она просмаливается. Аккумуляторы должны быть расставлены так, чтобы к ним был свободный доступ, кроме того они должны освещаться легко передвигающейся лампой накаливания, с помощью которой их можно было бы осмотреть со всех сторон и легко было бы обнаружить короткое замыкание между пластинками того или другого аккумулятора.

Кроме этих свинцовых аккумуляторов, есть еще аккумуляторы Эдиссона. В них положительный электрод сделан из перекиси никеля, отрицательный из мелко раздробленного железа; обе массы впрессованы под высоким давлением в плоские дырчатые карманы из листовой стали. Оба электрода погружают в раствор едкого калия. При разрядке образуется гидроокись никеля и гидроокись железа. Напряжение при зарядке — от 1,7 до 1,8 V, при разрядке — от 1,3 до 1,2 V. Таким образом теряется приблизительно одна треть энергии, затраченной при зарядке. Зато аккумуляторы Эдиссона нечувствительны к толчкам и ударам и к усиленному потреблению электрической энергии.

В гальванотехнике они почти не находят применения.

II

ХИМИКАЛИИ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Занимающимся гальванотехникой приходится иметь дело с большим числом различных реактивов. Названия их звучат часто очень похоже между собой, поэтому надо прежде всего остерегаться ошибок в выборе нужного реактива. Так напр. нельзя смешивать названия «сульфиты» с «сульфидами», или с «сульфатами», или «хлориды» с «хлоратами», или «хлоритами». Нельзя смешивать кристаллическую соль с безводной или кальцинированной солью, или кислую соль с нейтральной или с основной солью. Когда предписано применять химически чистые вещества, то нельзя пользоваться обыкновенными покупными товарами, так как их загрязненность часто мешает правильному действию реактива, или процентное содержание действующего вещества может оказаться меньшим, чем того ожидают. Подобные ошибки могут привести к тому, что гальваническая ванна, на составление которой затрачено много времени и денег, окажется совершенно негодной к употреблению.

Здесь конечно не могут быть подробно описаны все химикалии, о которых может итти речь, а могут быть даны лишь некоторые краткие указания.

Воздух состоит главным образом из двух основных веществ или элементов, т. е. веществ, не поддающихся дальнейшему разложению на более простые вещества. Воздух на одну пятую часть по объему состоит из кислорода и на четыре пятых из азота. Если металл на воздухе ржавеет или какое-либо тело сгорает, то причиной этих явлений служит кислород воздуха. Он образует при соприкосновении с этими веществами химические соединения, т. е. новые вещества с новыми свойствами, а не просто смеси составных частей. Эти новые вещества носят название окислов. Так как бывают различные окислы с бо́льшим или меньшим содержанием кислорода, то различают соединения, более бедные кислородом — «закиси», соединения с нормальным содержанием кислорода — «окиси» и более богатые кислородом—«перекиси». Также дают названия окислам по числу атомов[1] кислорода, содержащихся в мельчайшей частице кислородного соединения (в молекуле); если входят два, три, четыре атома кислорода, то соответственные названия будут двуокись, трехокись, четырехокись и т. д.

Соединения серы с другими веществами носят названия сульфидов, соединения хлора — хлоридов. Соединения других веществ называются соответственно — сернистыми, хлористыми и т. д.

Особенно важны три группы веществ — кислоты, щелочи (или основания) и соли.

[1] Атом — мельчайшая неделимая частица первоначального вещества.

Основания или щелочи — это чаще всего окислы металлов и их соединения с водой, которые наз. гидратами (от Hydor — вода).

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Основания в более узком смысле, так называемые основания второго рода, содержат гидроксильную группу, состоящую из одного атома водорода и одного атома кислорода. Поэтому водные растворы металических окислов наз. иначе гидроокисями.

Подобным же образом действует другое важное для нас вещество — аммиак — соединение азота с водородом (NH_3). При растворении в воде дает так называемый нашатырный спирт (NH_4OH). Из подобных соединений водорода с азотом можно еще назвать гидроксиламин NH_2OH и гидразин (NH_2NH_2). Значение этих формул будет разъяснено в конце этой главы.

Растворимые основания окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет. Так влияют гидроксильные ионы, о которых будет сказано ниже.

Кислоты чаще всего являются кислородными соединениями металлоидов, соединенных с водой; в отличие от этих гидратов металлоидных окислов, самые окислы называют ангидридами кислот.

Впрочем существуют и кислородные соединения металлов, которые дают кислоты: хромовая, марганцевая и другие.

Затем мы имеем хлористо-водородную или соляную кислоту (HCl), которая состоит только из хлора и водорода, фтористо-водородную или плавиковую кислоту, жидкость для травления стекла (HF), состоящую из фтора и водорода, затем цианисто-водородную, или синильную кислоту (HCN), и некоторые другие кислоты. Эти кислоты отличаются от обыкновенных кислот тем, что они не содержат кислорода; они называются водородными кислотами.

Особое положение еще занимают органические кислоты; они все состоят из углерода, водорода и кислорода. Все кислоты окрашивают лакмусовую бумажку в красный цвет. Минеральные кислоты окрашивают красную конго-бумажку в синий цвет, а тропеолин — в фиолетовый цвет. Это явление объясняется действием водородных ионов, о которых речь будет ниже. Концентрация[1] водородных ионов обозначается через pH (см. ниже).

Кислоты, соединяясь с основаниями, образуют вещества, которые мы называем солями. Соли большею частью имеют нейтральную реакцию и следовательно не изменяют цвета лакмусовой бумажки; но существуют также основные соли, которые окрашивают лакмусовую бумагу в синий цвет, и кислые соли, сообщающие ей красную окраску. Кроме того, некоторые нейтральные (средние) соли также окрашивают лакмусовую бумажку, что объясняется их способностью вызывать разложение воды (гидролиз).

Соли получаются также путем растворения металлов в кислотах.

Соли выделяются из водных растворов в виде кристаллов определенной формы, причем они связывают определенное количество, так называемой «кристаллизационной воды».

Эту кристаллизационную воду можно удалить при помощи нагревания, тогда получается кальцинированная соль.

При образовании соли металл замещает водород кислоты; поэтому соли одной кислоты можно отличить по кислотному остатку, которая остается от кислоты если от нее отделить водород.

[1] Точнее — логарифм концентрации.

Названия солей составляются либо из названия металла, соединенного с названием кислоты, напр. сернокислый натрий, углекислая медь и т. п., либо другим способом: к названию металла или окисла металла прибавляют название кислотного остатка, образованное из латинского обозначения элемента, давшего кислоту, напр. вместо сернокислый натрий — называют сульфат натрия, вместо углекислая медь — карбонат меди, вместо азотнокислого калия — нитрат калия и т. д. Но некоторые вещества образуют по нескольку кислот, тогда названия солей этих кислот отличаются различными окончаниями — так для солей кислот, более богатых кислородом, окончание «ат», для более бедных кислородом— «ит» — напр. сульфаты — соли серной кислоты, содержащие четыре атома кислорода, сульфиты — соли сернистой кислоты, содержащей три атома кислорода (не смешивать с упоминавшимися уже сульфидами). Нитраты— соли азотной кислоты, нитриты — соли азотистой кислоты. Для обозначения солей других кислот того же элемента употребляют приставки: «над», «пиро», «гипо» и т. д.

Кроме этих полулатинских названий, употребительных среди химиков, существуют еще другие, чисто латинские названия, аптекарские, которые употребляются главным образом на этикетках химически чистых (purissimum) реактивов. Если эти обозначения сравнить с предыдущими, то они могут ввести в заблуждение. Так напр. хлористый калий или хлорид калия по латыни называется калиум-хлоратум, а хлорат калия, или хлорноватокислый калий, носит название калиум хлорикум.

В помещенных ниже табл. 1 и 2 перечислены важнейшие химические элементы с их атомными весами и важнейшие для гальванотехника реактивы с их различными обозначениями и главнейшими свойствами. Там приведены химические формулы этих реактивов.

Таблица 1

Химические знаки элементов и атомные веса их.

Элемент	Хим. формула	Ат. вес	Элемент	Хим. формула	Ат. вес
Алюминий	Al	27,10	Магний	Mg	24,32
Сурьма	Sb	120,20	Марганец	Mn	54,93
Мышьяк	As	74,96	Натрий	Na	23,00
Барий	Ba	137,4	Никель	Ni	58,68
Свинец	Pb	207,2	Фосфор	P	31,04
Бор	B	10,9	Платина	Pt	195,20
Бром	Br	79,92	Ртуть	Hg	200,60
Кадмий	Cd	112,40	Кислород	O	16,00
Кальций	Ca	40,07	Сера	S	32,07
Хлор	Cl	35,46	Серебро	Ag	107,88
Хром	Cr	52,0	Кремний	Si	28,30
Железо	Fe	55,84	Азот	N	14,01
Фтор	F	19,0	Стронций	Sr	87,6
Золото	Au	197,20	Тантал	Ta	181,5
Иод	J	126,92	Водород	H	1,008
Калий	K	39,10	Висмут	Bi	209,03
Кобальт	Co	58,97	Вольфрам	W	184,00
Углерод	C	12,00	Цинк	Zn	65,37
Медь	Cu	63,57	Олово	Sn	118,7

Таблица 2

Главные химические реактивы, применяющиеся в гальванотехнике

Русские названия	Химическое определение	Латинское название
	А. Окислы и щелочные вещества	
Перекись водорода	Перекись водорода	Hydrogenium peroxidatum
Закись меди	Закись меди	Cuprum oxidulatum
Окись меди	Окись меди	Cuprum oxidatum
Окись кадмия	Окись кадмия	Cadmium oxidatum anhydricum
Свинцовый глет	Окись свинца	Plumbum oxidatum
Венская или полировочная известь	Окись кальция и магния	—
Едкая известь	Окись кальция	Calcium oxidatum causticum
Магнезия	Окись магния	Magnesium oxidatum Magnesia usta
Едкий калий	Гидрат окиси калия	Kalium hydricum causticum
Едкий натрий	Гидрат окиси натрия	Natrium hydricum causticum
Аммиак	Гидрат окиси аммония	Ammoniun causticum Liquor ammonii caustici
Гидроокись никеля	Гидрат окиси никеля	Niccolum oxidulatum hydr.
	I. Неорганические или минераль	
Серная кислота концентрирован.	Серная кислота	Acidum sulfuricum
Серная кислота дымящаяся	Олеум	Acidum sulfuricum fumans
Азотная кислота	Азотная кислота	Acidum nitricum
Хлорная кислота	Хлорная кислота	Acidum perchloricum

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
(гидраты окисей)		
Концентрированный перегидроль	H_2O_2	Химич. чист. — 30 вес. процента. технич.—3 или 6 объем. процента
Сиргоп	Cu_2O	Содержание металла 88,83%
Черная окись меди	CuO	„ „ 79,90%
—	CdO	„ „ 87,6%
Массикот порошковая окись свинца	PbO	„ „ 92,82%
Жженый доломит	—	Хранить в плотно закрытых сосудах
Жженая известь	CaO	—
Жженая магнезия	MgO	—
—	KOH	В палочках или кусках, нечистый с сод. 85—88% KOH или чистый (хранить хорошо закрытым)
Каустическая сода	NaOH	Нечистый с 93—95% NaOH или как выше приведен.
Нашатырный спирт	NH_3 растворенный в воде в растворе NH_4OH	10% уд. в. = 0,960 = 16° Bé 18% „ „ = 0,932 = 21° „ 20% „ „ = 0,925 = 22° „ 25% „ „ = 0,910 = 24° „ 37,5% „ „ = 0,875 = 30° „
—	$Mi(OH)_2 \cdot H_2O$	—
ные кислоты		
Купоросное масло	H_2SO_4	При 96% H_2SO_4 — уд. в. 1,84 (66° Bé) (свободна от мышьяка)
Нордгаузенское купоросное масло	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	Уд. в. 1,85—1,95
Крепкая водка (разбавленная)	$H \cdot NO_3$	При 52,9% уд. в. = 1,334 = 36° Bé „ 61,7% „ „ = 1,384 = 40° „ „ 86—94% уд. в = 1,485 = = 47,5° Bé
—	$HClO_4$	При 20% уд. в. = 1,12 = 16° Bé

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
	Б. Кис	
	I. Неорганические или	
Борная кислота	Борная (ортоборная кислота)	Acidum Boricum
Мышьяковистый ангидрид	Трехокись мышьяка или мышьяковистый ангидрид	Acidum arsenicosum
Хромовый ангидрид	Трехокись хрома	Acidum chromicum
Соляная кислота	Хлористоводородная кислота	Acidum hydrochloricum, muriaticum
Плавиковая кислота	Фтористоводородная кислота	Acidum hydrofluoricum
Кремнефтористоводородная кислота	Кремнефтористоводородная кислота	Acidum hydrosilicofluoricum
Синильная кислота	Цианистоводородная кислота	Acidum hydrocyanicum
	II. Органиче	
Лимонная кислота	Лимонная кислота	Acidum citricum
Молочная кислота	Молочная кислота	Acidum lacticum
Винная кислота	Диоксиянтарная кислота	Acidum tartaricum
Уксусная кислота	Уксусная кислота	Acidum aceticum glaciale
Щавелевая кислота	Щавелевая кислота	Acidum oxalicum
Бензойная кислота	Фенил-муравьиная кислота	Acidum bensoicum
	В. С о	
	I. С о л и	
Сернокислая окись меди	Купри-сульфат Сульфат закиси меди	Cuprum sulfuricum
Сернокислая закись меди	Купро-сульфат Сульфат закиси меди	—
Углекислая окись меди	Основной купри-карбонат. Основной карбонат меди	Cuprum carbonicum bocicum (subcarbonicum)
Хлористая медь	Купри-хлорид. Хлорид меди	Cuprum (bi) chloratum

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
лоты		
минеральные кислоты		
—	$H_3 \cdot BO_3$	Растворима в 25 частях холодной или в 3 частях кипящей воды
Белый мышьяк	As_2O_3	Белый порошок и твердые куски.
—	C_2O_3	Красный порошок или иглы
—	HCl растворенная в воде	При 25% HCl уд. в. = 1,124 = = 16° Bé При 28% „ „ „ = 1,19 = = 23,2° Bé бесцветна, если желтая, значительно загрязнена железом (свободна от мышьяка)
—	HF растворенная в воде	В продаже 40 и 55%-ная HF
—	H_2SiF_6	При 33% уд. в. 1,3 = 33° Bé
—	$H \cdot CN$	В продаже 5 и 10%-ный водный раствор
ские кислоты		
—	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	—
—	$C_9H_8O_3$	—
—	$C_4H_6O_6$	—
Ледяная уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	—
—	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	—
—	$C_7H_6O_2$	—
л и		
м е д и		
Медный купорос или синий купорос	$Cu \cdot SO_4 \cdot 5H_2O$	Содержит металла 25,46%
Соль Шевреля	$Cu_3(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$	„ „ 49,32%
Медная лазурь	$Cu_2CO_3(OH)_2$	„ „ 49—51%
—	$CuI_2 \cdot 2H_2O$	„ „ 37,29%

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
Уксуснокислая окись меди	Ацетат меди Основн. уксуснокислая медь	Cuprum aceticum
Цианистая медь белая	Цианид меди. Купроцианид	Cuprum cyanatum album
Цианистая медь зеленая	Купро-купри-цианид	Cuprum cyanatum viride
Медно-синеродистый калий	Медно-синеродистый калий	Cuprum kalium cyanatum
Медный тризалит	—	—
	II. Соли никеля	
Двойная сернокислая соль Закиси никеля и аммония	Сульфат никеля и аммония	Niccolum ammonium sulfuricum. Niccolum sulfuricum ammonium
Сернокислая закись никеля	Сульфат никеля	Niccolum sulfatum
Хлористый никель	Хлорид никеля	Niccolum chloratum
Двойная хлористая соль никеля и аммония	Хлорид никеля и аммония	Niccolum ammonium chloratum
Углекислая закись никеля	Карбонат никеля	Niccolum carbonicum
Двойная сернокислая соль аммония и закиси кобальта	Сульфат аммония и кобальта	Cobaltum sulfuricum ammoniatum
Сернокислая закись кобальта	Сульфат кобальта	Cobaltum sulfuricum
Углекислая закись кобальта	Карбонат кобальта	Cobaltum carbonicum
Хлористый кобальт	Хлорид кобальта	Cobaltum chloratum
	III. Соли	
Сернокислый цинк	Сульфат цинка	Zincum sulfuricum
Углекислый цинк	Основной карбонат цинка	Zincum carbonicum
Хлористый цинк	Хлорид цинка	Zincum chloratum
Двойная соль хлористого цинка и хлористого аммония	Хлористый цинк-аммоний	Ammonio zincum chloratum
Цианистый цинк	Цианид цинка	Zyncum cyanatum

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
Ярь-медянка	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$	Содержит металла 29,21%
Синеродистая медь	$Cu_2(CN)_2$	„ „ 68—70%
—	$Cu_6(CN)_4$	„ „ 58—60%
—	$KCu(CN)_2$	„ „ 22—23%
—	$Cu_2(CN)_2 \cdot 4KCN \cdot K_2SO_3$	„ „ 21,2%
и кобальта		
—	$NiSO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$	Содержит металла 14,86%
Никелевый купорос	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ или $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	„ „ 22,32% „ „ 21,24%
—	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Содержит металла в безводном состоянии 24,09% Содержит металла 45,29%
—	$Ni(NH_4)Cl_3$	„ „ 32%
—	Приближенно $NiCO_3 \cdot 4NiO \cdot 5H_2O$	Содержит металла 57,82% Минимум 42%
—	$CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Содержит металла 14,62%
Кобальтовый купорос	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	„ „ 20,92%
—	$CoCO_3$	—
—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Содержит металла 24,68%
цинка		
Цинковый купорос	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Содержит металла 22,79%
—	$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$	„ „ 29,05%
—	$(ZnCl_2)$	„ „ 47,96%
—	$NH_4ZnCl_3 \cdot 2H_2O$	„ „ 28,98%
Синеродистый цинк	$Zn(CN)_2$	„ „ 52—54—55,69%

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
Комплексная цинковая цианистая соль калия	—	Zincum kalium cyanatum
Цинк-тризалит	—	—
		IV. Соли оло
Хлористое олово	Дихлорид олова	Stannum chloratum
Четыреххлористое олово	Тетрахлорид олова	Stannum bichloratum fumans
Двойная соль хлорного олова и хлористого аммония	Zinnammoniumchlorid	Stannum ammonium chloratum
Уксуснокислый свинец	Ацетат свинца	Plumbum aceticum
Азотнокислый свинец	Нитрит свинца	Plumbum nitricum
Углекислый свинец	Карбонат свинца	Plumbum carbonatum
		V. Соли мышь
Хлористый мышьяк	Трихлорид мышьяка	Arsenicum chloratum
Сернокислый мышьяк	Трисульфид мышьяка	Arsenicum sulfuratum citrinum
Хлористая сурьма	Трихлорид сурьмы	Stibium chloratum
Сернистая сурьма	Сульфид сурьмы	Stibium sulfuratum
Двойная соль виннокалиевой и винносурьмяной соли	Двойная виннокислая соль калия и сурьмы	Stibio kalium tarraricum
Соль Шлиппе	См. соли натрия	—
Рвотный камень	„ „ калия	—
		VI. Соли серебра,
Хлористое серебро	Хлорид серебра	Argentum chloratum
Цианистое серебро	Цианид серебра	Argentum cyanatum
Двойная соль цианистого серебра и цианистого калия	Комплексная серебряно-цианистая соль калия	Argentum kalium cyanatum
Азотнокислое серебро	Нитрат серебра	Argentum nitricum
Треххлористое золото нейтральное	Трихлорид золота	Aurum chloratum fase
Треххлористое золото кислое	Аури-хлористоводородная кислота	Aurum chloratum flav

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
Dikaliumzinkzyanide	$K_2 \cdot Zn(CN)_4$	Содержит металла 22—23%
—	$Zn(CN)_2 \cdot 2KCN \cdot K_2SO_3$	„ „ 15,5%
ва и свинца		
Оловянная соль	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Содержит металла 52,66%
Spiritus fumans Zibavü	$SnCl_4$	—
Цинк зальц	$(NH_4)_2SnCl_6$	—
Свинцовый сахар	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	Содержит металла 54,61%
—	$Pb(NO_3)_2$	„ „ 62,51%
Свинцовые белила	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	„ „ 26,74%
яка и сурьмы		
Arsenbutter	$AsCl_3$	—
Аурипигмент, Опермент	As_2S_3	—
Spiessglanzbutter	$SbCl_3$	Раствор Liquor stibii chlorati
—	Sb_2S_3	—
Рвотный камень. Эметик	$(KSbO \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot H_2O$	—
—	—	—
—	—	—
золота и платины		
Роговая серебряная руда	$Ag \cdot Cl$	Содержит металла 75,3%, светочувствительно
—	$Ag \cdot CN$	Содержит металла 80,6%, светочувствительно
—	$K \cdot Ag(CN)_2$	Содержит металла 54,2%, светочувствительно
Адский камень. Ляпис	$Ag \cdot NO_3$	Содержит металла 63,5%, светочувствительно
Нейтральный хлорид золота	$AuCl_3 (+HCl+ +H_2O)$	Содержит металла 50—52%, коричневое
—	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	Содержит металла 48—49%, оранжевое

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
Цианистое золото	Цианид золота. Аурицианид	Aurum cyanatum
Двойная соль цианистого золота и цианистого калия	Комплексная ауроцианистая соль калия	Aurum kalium cyanatum
Хлористая платина	Дихлорид платины	Platinum chloratum
Хлористая платина кислая	Платино-хлористоводородная кислота	Platinum chloratum
Аммиачная соль хлорплатиновой кислоты	Хлорплатинат аммония	Platinum ammonium chloratum

VII. Соли

Цианистый калий	Цианид калия	Kalium cyanatum
Железисто-синеродистый калий	Железисто-синеродистый калий	Kalium ferro cyanatun
Роданистый калий	Сульфоцианово-калиевая соль. Роданид калия	Kalium sulfocyanatum
Углекислый калий	Карбонат калия	Kalium Carbonicum
Двууглекислый калий	Бикарбонат калия	Kalium bicarbonicum
Двойная соль сернокислого калия и сернокислого алюминия	Двойной сульфат калия и алюминия	Kalio-aluminium Sulfuricum Alumen Kalicum
Азотнокислый калий	Нитрат калия	Kalium nitricum
Кислый виннокислый калий	Битартрат калия	Kalium bitartaricum
Двойная виннокислая соль калия и натрия	Тартрат натрия-калия. Виннокислый калий-натр	Natrium kalium tartaricum. Tartarus natronatus
Двойная соль виннокалиевой и винносурьмян. солей	Двойная виннокислая соль сурьмы и калия	Stibio kalium tartaricum
Сернистый калий	Сульфид калия	Kalium sulfuratum Hapar sulfuris
Хромокислый калий желтый	Хромат калия	Kalium chromicum
Двухромокислый калий	Бихромат калия	Kalium bichromicum
Калиевая соль марганцевой кислоты	Перманганат калия	Kalium permanganicum

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
—	AuCN	—
—	$K_2Au(CN)_2$	Содержит металла 68%
—	$PtCl_2$	—
—	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	—
Нашатырная платина	$(NH)_2PtCl_6$	Содержит металла 43,91%

калия

Синеродистый калий	KCN	—
Желтая кровяная соль Желтое синькали	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	—
Серносинеродистый калий	KCNS	—
Поташ	K_2CO_3	—
—	$KHCO_3$	—
Квасцы. Алюминиевые квасцы Калийные квасцы	$Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$	—
Калиевая селитра	KNO_3	—
Винный камень. Кремотартор Tartarus depuratus Cristalli Tartari	$KHC_4H_4O_6$	—
Сегнетова соль	$KNa(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$	—
Рвотный камень	$(KSlO \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot H_2O$	—
Серная печень	—	—
Нейтральный хромокислый калий	K_2CrO_4	—
Кислый хромокислый калий	$K_2Cr_2O_7$	—
—	$KMnO_4$	—

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
	VIII. Соли	
Поваренная соль	Хлористый натр. Хлорид натрия	Natrium Chloratum
Цианистый натр	Цианид натр	Natrium cyanatum
Углекислый натрий	Карбонат натрия	Natrium carbonicum
Двууглекислый натрий	Бикарбонат натрия	Natrium bicarbonicum
Двухромокислый натрий	Бихромат натрия	Natrium Bichromicum
Сернокислый натрий	Сульфат натрия	Natrium sulfuricum
Сернистокислый натрий	Сульфит натрия	Natrium sulfurosum
Двусернистокислый натрий	Бисульфит натрия	Natrium bisulfurosum
Сернистый натрий	Сульфид натрия	Natrium sulfuratum
Азотнокислый натрий	Натрит натрия	Natrium nitricum
Кислый фосфорнокислый натрий	Бифосфат натрия	Natrium phosphoricum
Кислый пирофосфорнокислый натрий	Бипирофосфат натрия	Natrium pyrophosphoricum acidum
Соль Шлиппе	Тиосурьмяно-натриевая соль	—
Виннокислый калий натрий	См. соли калия	—
Лимоннокислый натрий	Цитрат натрия	Natrium citricum
	IX. Соли	
Хлористый аммоний	Хлорид аммония	Ammonium chloratum
Кислый углекислый аммоний	Бикарбонат аммония	Ammonium carbonicum
Сернокислый аммоний	Сульфат аммония	Ammonium Sulfuricum
Надсернокислый аммоний	Персульфат аммония	Ammonium persulfuricum
Двойная соль сернокислого алюминия и сернокислого аммония	Двойной сульфат аммония и алюминия	Ammonio aluminium sulfuricum. Alumen animoniacale
Кислый сернистый аммоний	Гидросульфид аммония	Ammonium sulphydricum Liquor ammonii hydrosulfurati

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
натра		
Каменная соль	$NaCl$	—
Синеродистый натр	$NaCN$	Содержит циана по отношению к KCN 120—125%
Сода	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—
—	$NaHCO_3$	—
Кислый хромокислый натрий	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	—
Глауберова соль	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—
Нейтральный сернистокислый натрий	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	—
Кислый сернистокислый натрий	$NaHSO_3$	—
—	$Na_2S \cdot 9H_2O$	—
Натронная или чилийская селитра	$NaNO_3$	—
Dinatriumortophosphat Двунатр. соль фосфорной кислоты	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—
—	$Na_2H_2P_2O_7$	—
—	$Na_3SlS_4 \cdot 9H_2O$	—
—	—	—
—	$2Na_3C_6H_5O_7 \cdot 11H_2O$	—
аммония		
Нашатырь	NH_4Cl	—
Углекислый аммиак	$NH_4HCO_3 + NH_2 + CO_2NH_4$	—
—	$(NH_4)_2SO_4$	—
—	$(NH_4)_2S_2O_8$	—
Аммонийные квасцы	$Al_2(NH_4)_2(SO_4) \cdot 24H_2O$	—
—	NH_4HS	—

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
Кислый фосфорнокислый аммоний	Бифосфат аммония	Ammonium phosphoricum
Роданистый аммоний	Роданид аммония	Ammonium rhodanatum Ammonium sulfocyanatum

X. Соли различ

Углекислая известь	Карбонат кальция	Calcium carbonicum
Сернокислая закись железа	Сульфат закисного железа. Ферри-сульфат	Ferrum sulphuricum
Соль Моора	Двойной сульфат аммония и железа	Ammonio ferrum sulfuricum
Хлорное железо Двухлористое железо	Хлорид закисного железа	Ferrum chloratum
Хлорное железо трехлористое железо	Хлорид окисного железа	Ferrum sesquichloratum
Сернистое железо	Сульфид железа. Ферросульфид	Ferrum sulfuratum
Сернокислый хром	Сульфат хрома	Chromium sulfuricum
Азотнокислая закись ртути	Нитрат закиси ртути. Меркуронитрат	Hydrargyrum nitricum oxydulatum
Азотнокислая окись ртути	Нитрат окиси ртути. Меркуринитрат	Hydrargyrum nitricum oxydulatum
Двухлористая ртуть	Дихлорид ртути. Меркурихлорид	Hydrargyrum bichloratum
Хлористая ртуть	Хлорид ртути. Меркурохлорид	Hydrargyrum chloratum
Цианистая ртуть	Цианид ртути. Меркурицианид	Hydrargyrum cyanatum
Двойная соль цианистого калия и цианистой ртути	Двойной цианид ртути и калия	Hydrargyrum kalium cyanatum
Цианистый барий	Цианид бария	Barium cyanatum
Сернокислый кадмий	Сульфат кадмия	Cadmium sulfuricum
Хлористый кадмий	Хлорид кадмия	Cadmium chloratum
Двойная соль цианистого кадмия и цианистого калия	Двойной цианид кадмия и калия	Cadmium kalium cyanatum
Хлористый алюминий	Хлорид алюминия	Aluminium chloratum

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
Diammoniumphosphat Двуаммониевая соль фосфорн. кислоты	$(NH_4)_2HPO_4$	—
Сульфоцианат аммония	NH_4CHS	—
ных металлов		
Мрамор, мел, известняк, известковый камень	$CaCO_3$	—
Железный купорос	$FeCO_4 \cdot 7H_2O$	Содержит металла 22,8%
—	$(NH_4)_2 \cdot Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$	„ „ 14,62%
Ферро-хлорид	$FeCl_3 \cdot 4H_2O$	„ „ 28%
Ферри-хлорид	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	—
—	FeS	—
—	$Cr_2(SO_4)_3$	—
—	$Hg(NO_3)$	—
—	$Hg(NO_3)_2$	—
Сулема	$HgCl_2$	—
Каломель	$HgCl$	—
—	$Hg(CN)_2$	—
—	$Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$	—
—	$Ba(CN)_2$	—
—	$CdSO_4$	—
—	$CdCl_2 \cdot 2H_2O$	—
—	$K_2Cd(CN)_4$	Содержит металла 36—37%
—	$AlCl_3$	—

Продолжение

Русское название	Химическое определение	Латинское название
		Г. Прочие
Алкоголь. Спирт	Этиловый спирт. Этанол. Метилкарбинол	Alcohol amylicus absolutus
Амиловый спирт	Амиловый спирт	Alcohol amylicus
Метиловый спирт	Метиловый спирт	Alcohol methylicus
Эфир	Метиловый эфир	Aether sulfuris
Сероуглерод	Дисульфат углерода	Alcohol sulfuris Carboneum sulfuratum
Сероводород	Сероводород	Hydrogenium sulfuratum
Глицерин	Пропантриол	Glycerinum raffinatun (bidestillatum)
Бензин	Петролейный бензин	Aether petrolei
Бензол	Бензол	—
Четыреххлористый углерод	Тетрахлорметан	Carboneum tetrachloratum
Трехлористый этилен	Этилен трихлорид	Aethylenum trichloratum
Ретен	Ретен	Reten puriss. (Reten techn).
Гидрохинон	Парадиоксибензол	Hydrochinon
Пирогаллол	Триоксибензол	Acidum pyrogallicum

Каждый элемент имеет свой химический знак, который одновременно обозначает некоторое количество вещества определенного веса (атомный вес). Сочетанием этих знаков можно точно изобразить состав химического соединения не только в смысле указания составных частей, но и в смысле их количественных соотношений. Если в молекуле химического соединения какой-либо элемент содержится в количестве двух, трех или нескольких атомов, то к обозначению этого элемента в формуле прибавляют маленькую цифру; напр. формула серной кислоты имеет вид H_2SO_4. Это показывает, что в серной кислоте содержатся 2 части водорода (атомн. вес водорода 1,008), одна часть серы (32,67 атомн. вес серы) и 4 части кислорода (атомн. вес кислорода 16).

Под молекулярным весом химического соединения подразумевается самое малое весовое количество данного вещества, полученное суммированием атомных весов входящих в него элементов. Так напр., молекулярный вес серной кислоты равен 98,086. Молекулярный вес, выраженный в граммах, называется молем. Раствор, содержащий в одном литре воды 1 моль химического вещества, назы-

Прочие наименования	Химическая формула	Примечания
химикалии		
Spiritus vini Винный спирт	$C_2H_5(OH)$	Уд. в. 0,796 = 46° Bé. Для технических целей идет с примесью 5% древесного спирта и 0,5% пиридина (денатурированный спирт)
Сивушное масло	$C_5H_{11}(OH)$	Очень ядовит
Древесный спирт	$CH_3(OH)$	Очень ядовит
Серный эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	Уд. в. 0,72
—	CS_2	—
—	H_2S	—
—	$C_3H_5(OH)_3$	Уд. в. 1,14—1,25 (18—30° Bé)
Нефтяной бензин	—	—
Каменноугольный бензин	C_6H_6	Уд. в. 0,885
—	CCl_4	„ „ 1,63
—	C_2HCl_3	„ „ 1,471
—	$C_{18}H_{18}$	Точка плавления 98,5° C
—	$C_6H_4(OH)_2$	Проявитель
Пироголлоловая кислота	$C_6H_3(OH)_3$	—

вается молярным раствором. Соответственно говорят: децимолярный, полумолярный, двумолярный раствор и обозначают их так: $^m/_{10}$; $^m/_2$; 2 *m* и т. д. (мало употребительно).

Весовые количества элементов, могущие соединяться друг с другом или заменять друг друга в химических соединениях, называются эквивалентными или иначе — равноценными, равнозначными. Так напр. одна молекула или одна весовая часть серной кислоты соединяется с двумя молекулами или с двумя весовыми частями едкого калия или едкого натрия. Поэтому эквивалент серной кислоты равен половине ее молекулярного веса. Раствор, содержащий в 1 *л* один эквивалент, называется нормальным раствором. Нормальный раствор обозначаются буквой *N*, написанной перед формулой растворенного вещества; напр. $N.H_2SO_4$; соответственно децинормальный раствор обозначают $^N/_{10}$, полунормальный $^N/_2$, двунормальный $2N$ (см. главу об объемном анализе).

III

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Электролиз, диссоциация, ионы

Если в раствор соли погрузить две металлические пластинки, соединенные с полюсами производителя тока (генератора), то на пластинке, соединенной с отрицательным полюсом источника тока, выделится металл, а на пластинке, соединенной с положительным полюсом, выделится так называемый кислотный остаток, о котором уже упоминалось в предыдущей главе. Подобным же образом разлагаются кислоты и щелочи. При разложении кислоты вместо металла выделяется водород, при разложении щелочи вместо кислотного остатка отделяется водный остаток, т. е. гидроксил, о котором также была речь в предыдущей главе. Другие жидкости, как напр. масла, алкоголь, не поддаются разложению таким способом. При этом разложении происходит выравнивание зарядов металлических пластинок, следовательно жидкость проводит электрический ток.

Различают два класса проводников; к первому классу относят проводники, которые при прохождении тока не претерпевают изменений вещества, напр. металл, уголь. Проводниками второго класса считают жидкости, которые при прохождении тока разлагаются, такие проводники называются электролитами. Разложение жидкости при помощи электрического тока называется электролизом. Электролитами являются кислоты, щелочи и соли и притом в растворенном или расплавленном состоянии.

Металлические пластинки, которые служат для подведения (и отвода) тока, называются электродами. Электрод, связанный с положительным полюсом генератора, через который ток входит в жидкость, называется анодом, другой электрод, который связан с отрицательным полюсом источника тока и через который ток выходит из жидкости, называется катодом.

При разложении электролита в жидкости в противоположных направлениях движутся частицы, называемые ионами, причем частицы, движущиеся к катоду, т. е. по направлению движения тока (металлы, водород), называются катионами, а частицы движущиеся к аноду, т. е. в направлении, противоположном направлению движения тока (кислотный остаток, гидроксил), — анионами.

Так напр. медный купорос $CuSO_4$ распадается на катион Cu'' и на анион SO_4'', соляная же кислота распадается на катион H' и анион Cl' едкое кали KOH на катион K, анион OH'.

Ионизация представляет собой особое состояние данного веще-

ства. Напр. ион хлора не обладает ни цветом, ни запахом, ни белящими свойствами газообразного хлора, но он имеет способность осаждать из растворов твердое хлористое серебро. При этом безразлично взят ли для этого раствор соляной кислоты (хлористого водорода) или поваренной соли (хлористого натрия), хлористого калия, хлористого аммония или хлористого цинка, так как все эти растворы содержат ион хлора. Но если взять раствор хлората калия (хлорноватокислого калия) $KClO_3$, то осадить серебро не удается, так как в этом растворе есть ион ClO_3), содержащий Cl, но не самый ион хлора.

Ион водорода является причиной, вызывающей окрашивание лакмусовой бумажки в красный цвет, что служит для определения присутствия кислоты в растворе. Газообразный водород не влияет на красящее вещество лакмуса. Ион калия содержится в растворах всех калиевых солей и едкого кали, в то время как калий в виде металла не может существовать в водяном растворе и сейчас же разлагает воду.

Ион SO_4 присутствует в растворах серной кислоты и всех сернокислых солей, в то время как невозможно получить химическое соединение состава SO_4 в свободном виде.

Ионы отличаются от обычных частиц вещества электрической заряженностью, при этом катионы заряжены положительно, а анионы отрицательно.

Для обозначения катиона над химическим знаком ставят знак плюс (+), для обозначения аниона — знак минус (—), напр. Cu^+; SO_4^+; H^+; Cl^-; OH^- и т. д. Чаще положительные ионы обозначают точками, а отрицательные черточками. Количеством точек или черточек показывают одновременно так называемую валентность которая равняется числу электрических зарядов частиц, напр. $Cu^{\cdot\cdot}$; SO_4''; H'; K'; Cl'; OH'.

Валентностью называется способность атома элемента присоединять к себе то или иное количество атомов других элементов. Напр. двухвалентная медь Cu'' может присоединить только одну двухвалентную группу (SO_4''), или два одновалентных иона Cl' и т. д. Но надо заметить, что часто одно и то же вещество может давать ионы различной валентности, напр. медь может быть одновременно закисной (Cu') и двухвалентной (окисной $Cu^{\cdot\cdot}$), железо может быть двухвалентным (закисным Fe'') и трехвалентным (окисным $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) олово бывает двухвалентным $Sn^{\cdot\cdot}$ и четырехвалентным $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ и т. д.

В большинстве гальванических ванн содержатся комплексные ионы, напр. в серебряной ванне — двойная соль цианистого калия и цианистого серебра, которая распадается на ионы K' и ионы $[Ag(CN)_2]'$. Образование этого комплексного иона можно объяснить тем, что ион CN присоединяет к себе молекулу цианистого серебра. Подобным же образом многие ионы присоединяют молекулы растворителя, в нашем случае воды, и дают ионгидраты, напр. ион водорода $H^{\cdot}$ присоединяет воду и дает ион[1] «гидроксониума» $H_3O^{\cdot}$.

При растворении металла, атомы его теряют, смотря по валентности, один, два или несколько электронов и становятся заряжен-

[1] Или «гидрон».

ными катионами; при обратном переходе ионов металла в нейтральное состояние, электроны снова присоединяются к катионам и образуют нейтральные атомы, тогда металл выпадает из раствора. Аналогично одновалентная медь $Cu^{\cdot}$, теряя еще один электрон, переходит в двухвалентную медь $Cu^{\cdot\cdot}$.

Отрицательные ионы, анионы образуются путем присоединения к нейтральным атомам электронов; так напр. ион хлора Cl' содержит на один электрон больше, чем атом газообразного хлора; когда ион Cl', подойдя к аноду, теряет этот заряд, то он переходит снова в состояние газообразного хлора.

Со времени Аррениуса известно, что если соль растворить (или расплавить), то сейчас же известная часть (молекул) соли распадается на ионы. Этот распад носит название электролитической диссоциации.

Тогда между свободными ионами и нераспавшимися молекулами соли наступает состояние равновесия. Если теперь в раствор ввести электрический ток, то (по закону, приведенному во введении к этой книге) положительный анод будет отталкивать одноименно заряженные положительные катионы, а отрицательный катод будет их притягивать. Вследствие этого возникает перенос ионов, в результате которого ионы уходят из раствора и собираются у электродов, где и разряжаются (так как электроды заряжены противоположно). Но при этом в растворе нарушается состояние равновесия, а так как раствор стремится к восстановлению состояния равновесия, то соответственная часть неразложившихся молекул соли распадается на ионы и т. д.

При состоянии равновесия в растворе соли, отношение количества ионов к количеству неразложившихся молекул называется степенью диссоциации.

Новейшие исследования доказывают, что сильные электролиты диссоциируют полностью, т. е. на 100%, но вследствие притяжения между противоположно заряженными телами катионы и анионы взаимно стесняют движение, действие друг друга, поэтому получается впечатление, что ионов в растворе гораздо меньше. Поэтому, по другой теории, соотношение между «свободно действующими» ионами и общим количеством молекул растворенной соли — называют коэфициентом активности, или коэфициентом проводимости (см. следующую главу).

Процессы в ваннах могут быть еще более запутанными и сложными чем вышеописанные. Если даже считать, что выделение металлов происходит непосредственно так, как сказано выше, то все же в ванне есть проводящие соли, напр. соли калия, натрия, аммония и свободные кислоты; ионы щелочных металлов при разряжении образуют атомы, которые не могут существовать в воде, они разлагают воду, выделяя из нее водород, и образуют с гидроксилом воды гидроокиси. Эти ионы могут разлагать не только воду но и кислоты, причем освободившиеся кислотные остатки не могут разрядиться у нерастворимого анода, или не находят достаточной площади приложения, чтобы подействовать растворяюще, тогда они разлагают воду и выделяют из воды кислород. Такие процессы носят название вторичных процессов.

2. *Электропроводность (или проводимость) и сопротивление ванн*

Ионы согласно приведенным выше доказательствам являются носителями электричества; из этого следует, что раствор тем лучше проводит электрический ток, чем больше в растворе содержится свободных ионов. Отношение количества свободных ионов к количеству нераспавшихся молекул соли — величина изменяющаяся; оно зависит от температуры и концентрации раствора. Кроме количества свободных ионов в растворе, которое оказывает влияние на проводимость (электропроводность раствора), последняя зависит еще от сопротивления жидкостей, которые ионы должны преодолевать при своем передвижении. Трение будет тем меньше, чем выше температура раствора.

В разбавленных растворах находится большая часть растворенной соли в виде свободных ионов, чем в концентрированных растворах. По более старой теории это явление объясняется тем, что осмотическое давление находящейся в растворе соли противодействует распадению молекул соли на ионы, т. е. диссоциации (осмотическое давление можно сравнить с давлением газа. Давление газа тем больше, чем меньше пространство, в котором газ заключен; аналогично осмотическое давление тем больше, чем большее число молекул заключено в данном объеме). По более новой теории это явление объясняют тем, что взаимное притяжение противоположно заряженных ионов тем меньше, чем дальше они отстоят друг от друга; значит притяжение между ионами в разбавленных растворах меньше, чем в концентрированных.

Если взять сильно разбавленный раствор соли, то можно считать, что все количество растворенной соли находится в форме ионов, но так как в разбавленном растворе самой соли очень немного, то мало будет и свободных ионов. При умеренном повышении концентрации (т. е. количестве растворенной соли), когда описанное выше трение возросло не на много и еще не приостанавливает образования новых ионов, количество свободных ионов в растворе растет, а вместе с ним растет и электропроводность раствора. В очень концентрированных растворах затрудняется образование свободных ионов, степень диссоциации или коэфициент активности уменьшается, и тогда, несмотря на большое содержание соли, количество свободных ионов, а вместе с ним и электропроводность раствора, понижается. Электропроводность такого раствора можно повысить путем разбавления.

Но есть еще и другая возможность повысить электропроводность ванн. Если напр. мы имеем дело с металлической солью, которая сама по себе лишь в небольшой части своей находится в растворе в виде ионов, то мы можем добавить в раствор свободной кислоты (напр. серной кислоты при кисло-медной ванне), или какой-либо другой (хорошо диссоциирующей соли), соли, которая дает много свободных ионов так называемой «проводящей» соли. В качестве электролита, повышающего электропроводность раствора, чаще всего применяют соли аммония и соли легких металлов.

Сопротивление, которое раствор электролита оказывает прохождению тока, измеряется в омах; это величина обратная проводимости,

т. е. если проводимость увеличивается в 2, 3, 4 раза, это значит, что сопротивление станет $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ первоначального.

Если обозначим сопротивление буквой ω, а проводимость — L,

то $$L = \frac{1}{\omega} \text{ и } \omega = \frac{1}{L}.$$

Кроме состава и состояния жидкости ванн, на сопротивление, которое ванны оказывают прохождению тока, влияет еще величина поверхности катода и анода и расстояние между обоими электродами. С влиянием величины поверхности электродов мы можем пока не считаться (обычно величина поверхности анода и катода (изделия) делается одинаковой), дело в том, что хотя при двойной поверхности электродов мы имеем вдвое меньше сопротивление, но для двойной поверхности изделия приходится затрачивать ток двойной силы.

Если поверхность анода меньше поверхности изделия, то сопротивление будет несколько больше, если же поверхность анода больше, то сопротивление будет меньше. Размеры поверхности электродов влияют также на «рассеивание силовых линий» (см. главу «Аноды»).

С увеличением расстояния между электродами растет в прямом отношении и сопротивление ванны. Если напр. обрабатываемое изделие отстоит от анода на 10 *см*, то сопротивление ванны в 2 раза больше, чем если бы оно отстояло от анода на 5 *см*.

Сопротивление ванн измеряют как и сопротивление проволоки в омах; проводимость или электропроводность измеряют единицами, обратными ому.

Сопротивление, которое оказывает току кубик с длиной ребра 1 *см* (длина ребра между двумя противоположными гранями кубика) называют удельным сопротивлением. Величина, обратная удельному сопротивлению называется удельной проводимостью, она обычно обозначается греческой буквой $\varkappa$; 30%-ная серная кислота имеет удельную электропроводность $\varkappa = 0{,}7398$ (при 30%-ной концентрации H_2SO_4 имеет наивысшую электропроводимость). Для $N/_{10}$ H_2SO_4 она равна приблизительно — 0,0225; для $N/_{10}$ уксусной кислоты — 0,00046, для насыщенного — 26,4%-ного раствора поваренной соли (хлористого натрия) — 0,2160, для чистейшей дестиллированной воды лишь — 0,000000042.

Для гальванотехнической практики целесообразно удельное сопротивление и удельную электропроводность относить к кубику, длина ребра которого равна 1 *дм* = 10 *см*, сопротивление такого кубика будет в 10 раз меньше, а проводимость в 10 раз больше, чем у кубика с ребром в 1 *см*.

Если между двумя электродами, отстоящими друг от друга на 1 *см* поместить такое количество раствора, чтобы оно содержало 1 моль растворенного вещества, то мы получим м о л я р н у ю или молекулярную электропроводность (μ); если же в этом количестве раствора содержится 1 *г*-эквивалент вещества, то получим э к в и в а л е н т н у ю электропроводимость (λ).

Электропроводность возрастает почти исключительно вместе с температурой и притом на каждый градус повышения температуры приблизительно на 2%.

Если довести раствор до очень большого разбавления, то, как уже было сказано выше, все или почти все молекулы перейдут в свободные ионы. Молекулярная или эквивалентная электропроводность будет возрастать с увеличением разбавления и будет приближаться к некоторой предельной величине, которая при дальнейшем разбавлении уже не может быть пройдена. Она носит название электропроводности при бесконечном разбавлении и обозначится λ_∞ и μ_∞ (это «закон разбавления» Оствальда).

Так как она соответствует полной диссоциации, то отношение данной электропроводности электролита к его электропроводности при бесконечном разбавлении указывает, сколько процентов растворенной кислоты диссоциировано, т. е. находится в виде свободных ионов. Эта величина носит название «степени диссоциации», а по новейшей теории — «коэфициента электропроводности» или «коэфициента активности» — обозначается через

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Для следующих веществ эта величина α равна:

для *N*/10 соляной кислоты	0,91
„ концентр. 35%-ной	0,136
„ *N*/10 серной кислоты $H^{\cdot}+(HSO_4)$	0,58
„ *N*/10 борной „ $H+H_2BO_3$	0,0001
„ *N*/10 синильной „	0,0001
„ *N*/10 уксусной „	0,013
„ *N*/10 сернокислой меди	0,039

Здесь формулы, написанные у серной и у борной кислот, показывают, как эти кислоты диссоциируют, так напр. серная кислота в данном случае даст ионы $H^{\cdot}$ и (HSO_4), а не ионы $2H^{\cdot}$ и $(SO_4)''$.

Степени диссоциации не во всех случаях достаточно наглядно показывают, какое вещество является более сильным электролитом; по степени диссоциации видно напр., что соляная и серная кислоты — сильные кислоты, а что борная, цианистоводородная, уксусная кислоты — слабые кислоты.

N/10 сернокислый цинк	0,39
N/10 хлористый „	0,73
N/10 сернокислый калий	0,71
N/10 хлористый аммоний	0,85
N/10 „ калий	0,86
N/10 едкий калий	0,89
N/10 „ натрий	0,84
N/10 аммиак	0,013

Кроме того этот коэфициент показывает, что разбавленные кислоты гораздо более диссоциированы, чем концентрированные, что соли тяжелых металлов гораздо меньше диссоциированы, чем соли легких металлов или соли аммония, что хлориды более сильные электролиты, чем сульфаты и т. д.

Перенос ионов. Итак электропроводность раствора тем больше, чем больше число ионов в растворе. Но надо обратить внимание еще и на различную подвижность ионов. Наибольшей подвижностью отличаются ионы водорода и гидроксила; подвижность других

ионов гораздо меньше, причем у элементарных ионов она является периодической функцией их атомных весов: у составных сложных ионов с увеличением веса частицы подвижность уменьшается. Следствием этого является гидратация, т. е. связывание ионов с молекулами растворителя.

Соотношение скоростей переноса катионов и анионов можно найти посредством определения уменьшения концентрации ионов у анода и катода.

Отношение скорости переноса иона к сумме скоростей переноса анионов и катионов носит название коэфициента переноса или чисел переноса. Эти числа переноса дают возможность вывести следующий закон, названный законом Кольрауша.

Электропроводность разбавленных растворов нейтральных солей слагается из двух величин, из которых одна зависит только от металла (или катиона), другая — только от кислотного остатка (или аниона).

Таблица 3

Числа переноса некоторых ионов в растворах

Электролит	Катион	Анион
Соляная кислота $H^{\cdot}Cl'$	0,828	0,172
Серная „ $2H^{\cdot}SO_4''$ . . .	0,809	0,191
Едкий калий $K^{\cdot}OH'$	0,265	0,735
Хлористый калий $K^{\cdot}Cl'$ . . .	0,492	0,508
Медный купорос $Cu^{\cdot\cdot}SO_4''$ . .	0,375	0,625

Эта таблица показывает, что ион водорода кислот двигается гораздо быстрее, чем кислотный остаток; что ион гидроксила щелочей быстрее, чем ион калия, ион SO_4 быстрее, чем ион меди, но что ион хлора и ион калия движутся приблизительно с одинаковой скоростью.

3. Напряжение на ваннах

Электродвижущая сила или напряжение, потребное для обслуживания гальванической ванны, должно быть конечно тем больше, чем больше описанное выше сопротивление ванны, так как по закону Ома напряжение зависит от сопротивления (здесь говорится поэтому об омическом сопротивлении). К этому сопротивлению присоединяется еще противоэлектродвижущая сила; напряжение, приложенное извне к ванне, должно преодолеть и ее.

Общее напряжение нужное для обслуживания ванны, составляется из следующих величин.

a) Скачок потенциала на границе анод-электролит, так называемый потенциал анода.

b) Напряжение, нужное для преодоления омического сопротивления ванны.

c) Скачок потенциала на границе катод-электролит, так называемый потенциал катода.

Названные в а) и в с) разности потенциалов надо понимать следующим образом.

Металлы, которые мы осаждаем из гальванических ванн, растворимы в жидкости ванн, т. е. в кислых, щелочных растворах или в растворе цианистых солей.

Это значит, что они посылают в раствор свои положительные ионы с силой, которая носит название упругости растворения.

Так как положительные ионы содержат, как мы уже видели, меньше электронов, чем нейтральные атомы металла, то эти потерянные электроны остаются на металле, погруженном в раствор, вследствие чего металл становится отрицательно заряженным, а раствор — положительно заряженным. Таким примером может служить цинк в гальваническом элементе.

Находящиеся в растворе, в котором содержится соль осаждаемого металла, ионы металла стремятся распространиться во все стороны с силой, называемой осмотическим давлением (о котором была речь в предыдущей главе). Это давление испытывает и поверхность погруженного в раствор металла.

Осмотическое давление противодействует упругости растворения. Если оно меньше упругости растворения металла, то оно только умаляет силу, которая посылает ионы в раствор; если же осмотическое давление больше упругости растворения, то ионы осаждаются на поверхности металла. При этом они отнимают у металлической пластинки электроны и переходят в состояние свободного металла, а металлическая пластинка становится по отношению к раствору положительно заряженной.

У легко растворимых, так называемых неблагородных металлов в нормальных растворах перевешивают упругость растворения, поэтому при погружении в раствор они заряжаются отрицательно. У благородных металлов перевешивает осмотическое давление, поэтому они заряжаются положительно. Эту разность напряжений металла и раствора мы называем напряжением покоя металла или потенциалом равновесия у электрода. При прохождении тока потенциалы меняются, как мы увидим дальше.

Так как осмотическое давление зависит от концентрации раствора (от количества вещества в литре раствора), то и потенциал зависит от него же. В табл. 4 указаны потенциалы по отношению к ионно-нормальным растворам.

Так как наши ванны представляют собой водные растворы, которые содержат ионы водорода, то мы сравниваем потенциалы металлов с потенциалами водорода (водородного электрода), причем потенциал водорода мы приравниваем нулю. Тогда мы получим ряд напряжений в виде табл. 4.

Приведенные в этой таблице напряжения действительны только для ионно-нормального раствора.

В нормальных растворах концентрация ионов составляет приблизительно 0,6—0,8 нормальной. Итак ряд напряжений имеет значение только для растворов, содержащих в 1 *л* 1 *г*-ион вещества.

В электролитах, которые содержат комплексные соединения, как напр. цианистая ванна, металл будет тем менее благородным и тем более отрицательным, чем менее концентрация ионов металла в комплексе.

Таблица 4

Ряд напряжений или отдельные потенциалы металлов в ионно-нормальных растворах

(Напряжение в вольтах отнесено к нормальному водородному электроду)

Элемент	Потенциал	Элемент	Потенциал
K	−3,20	H	+0,0
Na	−2,71	Cu	+0,33
Ca	−2,56	As	+0,29
Mg	−2,54	Bi	+0,39
Al	−1,28	Sb	+0,47
Mg	−1,07	$Hg/Hg^{'}$	+0,775
Zn	−0,77	$Hg/Hg^{''}$	+0,835
Cd	[1]	Ag	+0,80
Fe	−0,46	Pt	+0,86
Co	−0,30	Au	+1,08
Ni	−0,25	O	+0,393
Sn	−0,19	Cl	+1,40
Pb	−0,12	F	+2,0

1. Разность напряжений, возникающая при погружении металла в раствор, должна быть преодолена при выделении металла (из ионов, находящихся в растворе), для чего нужно равное по величине и обратное по направлению напряжение.

2. Кроме того напряжение у зажимов ванны должно преодолеть упругость растворения гальванизируемого металла, т. е. давление, с которым атомы обрабатываемого металлического изделия стремятся перейти в раствор. Необходимо воспрепятствовать изделию, вместо того чтобы покрыться осаждаемым металлом, самому раствориться.

Нужная для этого часть общего напряжения ванны может уменьшаться по мере того, как изделие покрывается защитным слоем осаждаемого металла. Поэтому высокое напряжение, которое требуется в начале процесса покрытия изделий из легко растворяющихся металлов (цинка, железа, оловянно-свинцовых сплавов), носит название «кроющего напряжения». Кроющее напряжение может быть постепенно уменьшено, но не совсем доведено до той величины, при которой производят покрытие трудно растворимых металлов (напр. меди). Это объясняется тем, что слой осаждаемого металла пористый, через поры может проникать раствор ванны (электролит) и воздействовать на лежащий под этим слоем металл изделия.

Есть еще иной способ воспрепятствовать растворению покрываемого металла в ванне: прежде чем погрузить изделие в ванну, которая оказывает сильное растворяющее действие, его погружают в другую ванну, менее растворяющую, для покрытия слоем какого-либо трудно растворимого осадка, и затем уж переносят изделие в первую ванну. Напр., если нужно никелировать цинковое изде-

[1] По новейшим измерениям кобальта немного больше, чем железа.

лие, то его сначала покрывают слоем меди в ванне, содержащей раствор комплексной медно-цианистой соли калия.

3. Мы назвали описанную выше разность напряжений «потенциалом покоя у электрода». Это имеет силу только при отсутствии тока. Если через ванну пропустить ток, то обстоятельства изменяются.

Если пропускать ток с возрастающим напряжением, через раствор между двумя платиновыми электродами и включить в цель гальванометр, то гальванометр будет показывать отклонение при каждом повышении напряжения; но это отклонение будет сейчас же снова исчезать, так как продукты разложения, собирающиеся у электродов, стремятся снова перейти в раствор и создают противоположно направленное напряжение.

Лишь тогда, когда будет преодолено это «противонапряжение» и установится некоторая минимальная величина напряжения, которую называют *напряжением или потенциалом разложения* данной соли, лишь тогда может быть достигнуто продолжительное прохождение тока, а вместе с тем и выделение, осаждение металла.

Будем наблюдать теперь за потенциалами анода и катода во время прохождения тока.

Если пренебречь упомянутой в пункте 2 упругостью растворения металла изделия и если медному аноду противостоит в качестве катода кусок листовой меди, то можно считать, что их потенциалы как противоположно направленные будут взаимно уничтожаться.

Но затем вследствие растворения анода, концентрация металлических ионов у анода увеличивается, а вместе с ней увеличивается и осмотическое давление; у катода же вследствие выделения металла происходит обратное — концентрация ионов металла, а вместе с ней и осмотическое давление уменьшается.

Эта разница концентраций не может быстро выравняться, и поэтому разность напряжений у анода меньше, а у катода больше. Кроме того еще и вследствие различной скорости переноса аниона и катиона создается разность концентраций, и эта разность вызывает ток противоположного направления в том смысле, что в разбавленных растворах металл растворяется, а из концентрированных — выделяется. Здесь идет речь о «цепи концентраций» или о «концентрационном элементе», вернее, об электровозбудительной силе, которая обусловлена единственно только разностью в концентрациях растворов гальванической пары. Кроме того еще и в плоскости соприкосновения двух растворов возникает напряжение, зависящее по величине и направлению от разности в подвижности обоих ионов. Но это напряжение настолько мало, что обычно не принимается во внимание (цепь из жидкостей, диффузионная цепь).

В дальнейшем подобное напряжение создают два различных газа, покрывающих электроды (газовая цепь, газовый элемент; напр. водородно-кислородная цепь, цепь гремучего газа — 1,1V). Это явление, названное «поляризацией», упоминалось уже при описании гальванических элементов; также и в гальванических ваннах рядом с концентрационной поляризацией электродов имеет место и выделение газов.

Если раствор в ванне перемешивать, то можно уменьшить поля-

ризацию, но уничтожить ее вовсе не удается, так как помешивание не затрагивает тончайший слой жидкости (раствора), обволакивающий электроды.

Повышение температуры влечет за собой увеличение электропроводности раствора, а вместе с тем и приток новых ионов металла, а затем и выравнивание концентрации через так называемую диффузию, самостоятельное расширение (распространение) растворенных веществ в растворе. И наконец повышение температуры вызывает выравнивание концентрации, вследствие циркуляции раствора, усиливающейся от нагревания. Поэтому повышение температуры может противодействовать уменьшению концентрации ионов и уменьшению осмотического давления у катода и тем самым уменьшать потенциал осаждения.

Рядом с описанными выше явлениями поляризации может иметь место еще и поляризация иного рода, напр. образование на электродах непроницаемого или трудно проницаемого покрывающего слоя (см. никелирование, хромирование и т. д.); наконец так называемая «химическая» поляризация, которая не зависит ни от покрывающих слоев, ни от выделения газов, ни от изменения концентрации, а может быть объяснена изменениями в состоянии металла и недостаточно быстрым протеканием процесса на электродах.

Можно считать, что свеже осажденный металл имеет бо́льшую упругость растворения, чем кристаллический металл, и что следовательно между ионным состоянием, в котором металл показывает правильное построение« «кристаллической решетки», существует какое-то промежуточное состояние, когда атомы металла находятся в беспорядке; через это промежуточное состояние металл проходит с ограниченной скоростью как при растворении своем у анода, так и при выделении катода. В растворах, содержащих комплексные ионы или гидраты ионов, это явление может быть вызвано тем, что у анода образование, а у катода распадение этих комплексных ионов или гидратов ионов наступает медленней, чем это позволяет примененная сила тока.

4. Перенапряжение и деполяризация посредством катодного металла; выделение сплавов

Так как водные растворы содержат водородные ионы, то согласно ряду напряжений еще медь, но ни свинец, ни олово не могут быть выделены из водных растворов, а наоборот при дальнейшем возрастании напряжения будет выделяться водород. Напряжение водорода в приведенной выше табл. 4 отнесено к нормальному раствору кислоты; в нейтральных растворах оно больше (округленно) на 0,4 V, т. е. приближается к кадмию. В дальнейшем от выделения пузырьков газообразного водорода наступает перенасыщение, которое обусловливает дальнейшее возрастание напряжения. Таким образом становится возможным из почти нейтральных и возможно более концентрированных растворов выделить также и цинк. Превышение напряжения до выделения первого пузырька газообразного водорода называют перенапряжением. Наибольшее перенапряжение достигается при возможно более гладком катоде, который затрудняет образование пузырьков газа,

кроме того оно зависит от природы катода; напр. при серебряном катоде оно на 0,15 V, при блестящем никелевом катоде на 0,21 V при медном катоде на 0,23 V, при свинцовом катоде на 0,64 V, при ртутном катоде даже на 0,78 V выше, чем при платиновом катоде, покрытом губчатой платиной; у цинка и кадмия выше, чем у железа и никеля, вследствие чего при последних двух растворах должен быть лишь слабо кислый. Причина этого перенапряжения еще недостаточно изучена (выяснена), однако такое перенапряжение возникает и при выделении металлов. Перенапряжение при образовании водорода объясняют тем, что до начала выделения газа металл поглощает водород до насыщения, т. е. металл как бы растворяет в себе водород, образуя с ним сплав, либо образует химические соединения, так называемые гидриды; вследствие этого переход от иона через атом к молекуле происходит с ограниченной скоростью.

Ввиду того, что выделенный металл часто образует с металлом изделия сплавы, т. е. твердые растворы или даже химические соединения, то потенциал осаждения может существенно изменяться. Говорят, что металл катода деполяризует выделение металла; так напр. платина деполяризует выделение цинка; ртуть, свинец и олово деполяризуют выделение натрия. Из растворов, содержащих одновременно несколько металлов, эти последние выделяются поочередно, сначала те, у которых напряжение по отношению к электролиту ниже, причем так как изменение напряжения вследствие разбавления раствора не превышает 0,08 V, то металлы, у которых разность напряжений составляет 0,1 V, не могут быть на катоде выделены порознь. Напр. цинк при добавлении цианистых солей щелочных металлов дает с ними довольно неустойчивое комплексное соединение; медь же дает весьма устойчивый комплекс. В результате концентрация ионов цинка возрастает, концентрация ионов меди уменьшается, вместе с тем осмотическое давление ионов цинка увеличивается, потенциал осаждения цинка уменьшается, и наоборот осмотическое давление ионов меди уменьшается, а потенциал осаждения меди растет.

Потенциал обоих металлов, у которых разность потенциалов в кислых растворах составляет (по табл. 4) 1,1 V перемещается в сторону простых (неблагородных, анодных) металлов, причем потенциал меди перемещается гораздо больше, чем потенциал цинка, так что оба цотенциала сближаются и оба металла могут быть выделены одновременно в виде сплава.

Вычисление потенциала

Хотя эти вычисления и не имеют особого значения для практики, но мы все же приводим формулу, по которой вычисляется потенциал, чтобы дать полное понятие о нем.

Напряжение ε, необходимое для осаждения металла, вычисляется по формуле:

$$\varepsilon = \eta + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p};$$

где R — так называемая газовая константа
T — абсолютная температура (измеряемая от — 273° С).
P — упругость растворения металла

p — осмотическое давление ионов этого металла в растворе
n — валентность иона
F — 96494
η — перенапряжение.
(ln — означает натуральный логарифм)

R, отнесенное к 1 $г$-молекуле газа или к 1$г$-иону, находящегося в растворе металла, равно 1,987 Cal или 8,324 вольта-кулона.

Вместо того, чтобы оперировать натуральными логарифмами, удобнее иметь дело с более употребительными бригговыми логарифмами. Для перехода надо величину натурального логарифма разделить на 0,4343, тогда округленно формула примет вид:

$$\varepsilon = \eta + \frac{0{,}002 \cdot T}{n} \log \frac{P}{p} V;$$

или для 18° С

$$\varepsilon = \eta + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p} V;$$

Приведем упругости растворения различных металлов по отношению к нормальным растворам их солей.

Цинк	$2{,}7 \cdot 10^{19}$ *ат*	Свинец	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$ *ат*
Кадмий	$7{,}4 \cdot 10^{6}$ „	Медь	$1{,}3 \cdot 10^{-19}$ „
Железо	$3{,}2 \cdot 10^{4}$ „	Ртуть	$3{,}1 \cdot 10^{-16}$ „
Кобальт	$5{,}2 \cdot 10^{0}$ „	Серебро	$6{,}4 \cdot 10^{-17}$ „
Никель	$3{,}5 \cdot 10^{0}$ „	Палладий	$4{,}0 \cdot 10^{-36}$ „

Выводы

Итак напряжение, нужное для работы ванны, зависит: 1) от омического сопротивления электролита, 2) от потенциала осаждения выделяемого металла, 3) от упругости растворения металла изделия, 4) от явлений поляризации у катода и анода. Причем все перечисленные обстоятельства в свою очередь зависят: 1) от силы тока, 2) от температуры, 3) от движения раствора, 4) от состава и строения анода и т. д.

Из всего изложенного выше ясно, что нельзя установить напряжения, которое соответствовало бы всем возможным случаям.

При последующих описаниях отдельных ванн напряжение вычислено для расстояния между электродами (расстояние между анодом и изделием), равного 10 *см*. При других расстояниях между электродами напряжение возрастает или уменьшается не в прямой пропорциональности к изменению расстояния, так как напряжение зависит не только от этого обстоятельства.

Тогда надо изменять напряжение до тех пор, пока будет достигнута одинаковая плотность тока у всех ванн, и осадок будет получаться равномерно.

Сила тока

Чем больше сила тока, тем больше выделяется металла. Но при слишком большой силе тока наступает образование газообразного водорода у изделия, вследствие чего осадок получается хрупкий или слабо связанный, часто порошкообразный. При слишком большой силе тока анод растворяется медленно, или становится совсем нерастворимым (пассивным), и тогда ванна быстро становится бед-

ной металлом. Применение слишком слабого тока имеет, во-первых, то последствие, что выделение осадка известной толщины потребует много времени. Кроме того при слишком малой силе тока получаются осадки нежелательного строения.

Поэтому чрезвычайно важно сохранять силу тока постоянно на нужной величине. Конечно ее устанавливают соответственно величине гальванизируемой поверхности изделия, которое может быть весьма различно. Чтобы можно было ориентироваться по этой поверхности, задаются известной плотностью тока, т. е. силой тока, которая приходится на единицу поверхности. Обычно плотность тока относят к 1 $дм^2$, реже к 1 $м^2$ поверхности. Сила тока в амперах, которая приходится на эту поверхность и носит название плотности тока. В учебниках плотность тока часто обозначается через ND_{100}.

Исходя из плотности тока, легко можно вычислить потребную для работы ванны силу тока I, для этого надо плотность тока умножить на общую поверхность изделия F (в $см^2$)

$$I = ND_{100} \cdot F$$

Пример. Для серебряной ванны самая подходящая плотность тока $ND_{100} = 3$ *А*. Общая поверхность изделий, подвешенных в ванне $F = 16{,}5$.
Как велика должна быть общая сила тока?
$I = ND_{100} \cdot F = 0{,}3 \cdot 16{,}5 = 4{,}95$ (округленно) $= 5$ А.

5. *Вычисление количества осажденного металла*

Количество осажденного металла можно легко вычислить, если известна примененная сила тока и время, в течение которого изделия находятся в ванне. Основанием для этого расчета является закон Фарадея. Он гласит, что равные количества электричества (сила тока, помноженная на время), прошедшие через растворы разных электролитов, осаждают на электродах количества веществ, химически эквивалентных друг другу. Для выделения эквивалентного веса вещества (см. отдел II) требуется (округленно) 96 500 ампер-секунд (или кулонов) или 26,8 ампер-часов (Ah). Это количество электричества называют фарадеем.

Путь к вычислению осажденного вещества нам указывает вторая часть фарадеевского закона: Количества осажденных веществ находятся в том же соотношении, как и силы тока и продолжительности действия тока.

Обозначим количество вещества (в граммах), которое осаждает ток силой в 1 А в течение одного часа, через c; силу тока через I и время в часах через t; тогда вес осадка можно определить по формуле:

$$G = c \cdot I \cdot t$$

Пример. Из кислой медной ванны 1 А в 1 час выделяет 1,18 *г* осадка. — Сколько грамм меди выделит ток силой в 8 А за 5 часов?
$G = c \cdot I \cdot t = 1{,}18 \times 8 \times 5 = 47{,}2$ *г*.

Мы должны на всякий случай предусмотреть, что большинство ванн содержит не чистые растворы солей металлов, а с примесью проводящих солей и свободных кислот. Эти примеси также проводят ток, но не выделяют металла. Поэтому величину c, I, t надо еще умножить на к. п. д. тока, который указывает, сколько про-

центов теоретически вычисленного количества осаждено в действительности

$$G = c \,.\, I \,.\, t \,.\, \alpha$$

Пример. Количество металла осажденного 1 Ah из серебряной ванны — 4,025 *г*.

Сколько грамм серебра осадят 3 ампера в 2 часа 15 минут, если коэфициент полезного действия тока — 98%?

$G = c \,.\, I \,.\, t = 4{,}025 \,.\, 3 \,.\, 2{,}25 \,.\, 0{,}98 = 26{,}626$ *г*.

По закону Фарадея можно также вычислить, как долго изделие должно оставаться в ванне, чтобы на нем могло осесть определенное количество металла. Для этого пользуются формулой

$$t = \frac{G}{c \,.\, I \,.\, \alpha}$$

Пример. Как долго должны оставаться изделия в серебряной ванне (см. предыдущую задачу), если надо покрыть их 40 *г* серебра?

$$t = \frac{G}{c \,.\, I \,.\, \alpha} = \frac{40}{4{,}025 . 3 . 0{,}98} = \frac{40}{11 \,.\, 83} = 3{,}4 \text{ часа} = 3 \text{ час. } 24 \text{ мин.}$$

6. *Толщина слоя осажденного металла*

Чтобы вычислить вес осажденного металла из толщины его слоя, или чтобы произвести обратный расчет, надо знать удельный вес металла, т. е. вес 1 $см^3$ в граммах. Обозначим площадь гальванизируемого изделия, измеренную в кв. сантиметрах, через f; толщину осажденного слоя в сантиметрах через s, тогда объем осадка в куб. сантиметрах будет $= f \,.\, s$, а вес

$$G = f \,.\, s \,.\, p \;(r)$$

Обычно толщина осадка дается в миллиметрах. Это число надо разделить на 10, чтобы получить толщину осадка в сантиметрах.

Пример. Качественно хорошее клише должно иметь 0,18 *мм* толщины. Сколько весит осадок, если поверхность его 65 $см^2$; (уд. вес — 8,9).

$G = f \,.\, s \,.\, p = 65{,}0 \,.\, 0{,}018 \,.\, 8{,}9 = 10{,}4$ *г*.

Для вычисления толщины осадка пользуются следующей формулой:

$$s = \frac{G}{f \,.\, p.}$$

Пример. 40 *г* серебра осаждают на поверхность в 900 $см^2$. Какова будет толщина осадка? (Уд. в. — 10,5).

$$s = \frac{G}{f \,.\, p.} = \frac{40}{900 \cdot 10{,}5} = 0{,}004 \text{ } см = 0{,}04 \text{ } мм$$

Часто при вычислении веса осадка исходят из 1 *мм* толщины и 1 $см^2$ поверхности. Этот вес составляет $^1/_{10}$ часть удельного веса, значит для серебра напр. 1,05 *г*; чтобы получить вес какого-либо другого осадка, надо просто перемножить поверхность, покрытую осадком (в кв. сантиметрах), на толщину осадка в миллиметрах.

Пример. Оболочку, имеющую поверхность в 600 $см^2$, надо покрыть слоем серебра толщиной в 0,05 *мм*. Сколько должен весить осадок?

$$1{,}05 \,.\, 600 \,.\, 0{,}05 = 31{,}5 \text{ } г.$$

Таблица 5 содержит все важнейшие величины, нужные для этих вычислений.

Таблица 5

Вес гальванических осадков

Металл	Количество осадка на Ah в г	Уд. вес	Вес 1 *мм* толщины на 1 $см^2$ в г
Сурьма	1,494	6,8	0,68
Мышьяк	0,938	5,7	0,57
Свинец	3,859	11,3	1,13
Хром	0,323	6,7	0,67
Железо (из окисн. солей)	0,696	7,8	0,78
„ („ закисн. „)	1,045	7,8	0,78
Золото („ окисн. „) (золото из раствора железосинеродистого калия)	2,453	19,2	1,92
Золото (из закисн. соли) обычно из раствора цианистого калия	7,36	19,2	1,92
Медь (из окисн. соли) кислый раствор	1,186	8,9	0,88
Медь (из закисн. соли) щелочный раствор	2,372	8,9	0,88
Кадмий	2,096	8,65	0,86
Кобальт	1,100	8,7	0,87
Никель	1,095	8,6	0,86
Платина	1,814	21,4	2,14
Серебро	4,026	10,5	1,05
Цинк	1,219	7,2	0,72
Олово (из окисн. соли)	1,109	7,3	0,73
„ („ закисн. „)	2,218	7,3	0,73
Бронза	1,2	8,0	0,8
Водород	0,0376 [1]	0,00009	—

7. *Получение металлических осадков без помощи внешнего источника тока*

Можно производить осаждение металла и без отдельного источника тока в том случае, если металл, предназначенный для покрытия осадком, имеет большую упругость растворения, чем осаждаемый металл. Для этого надо изделия, которые должны быть покрыты осадком металла, погрузить в раствор осаждаемого металла или натереть их этим раствором. Тогда металл изделия частично идет в раствор, а вместо него выделяется металл, который находился в растворе в виде ионов. При этом растворяющийся металл отдает электроны ионам металла, находящегося в растворе, вследствие чего эти ионы выпадают из раствора в виде нейтральных атомов металла. Так напр. в растворе серебра, содержащем избыточный цианистый калий, можно посеребрить медь; в растворе меди можно покрыть слоем меди железо или цинк, но нельзя сделать обратное. Можно ли таким способом покрыть данный металл тем или иным определенным осадком, можно узнать по ряду напряжений, приведенному в 1-й главе.

[1] 417 $см^3$

Каждый предыдущий металл ряда напряжений выделяет последующий металл из его растворов. Но ряд напряжений годится только для солей крепких кислот, он не имеет силы для цианистокалиевых растворов, из которых можно осадить серебро при помощи меди, но не при помощи железа.

Основанный на этих законах способ гальванизации носит название гальванизации погружением или натиранием. Если раствор, в который надо погружать изделия, требует сильного нагревания. то говорят о гальванизации погружением в кипящий раствор.

Конечно выделение металла прекратится, как только изделие покроется слоем осажденного металла; поэтому осадки, полученные таким способом, не обладают большой толщиной и прочностью.

При осаждении металлов током, это непосредственное выделение металла является иногда помехой, потому что первый осадок, который получается без содействия тока, уже просто при погружении легко растворимых металлов плохо пристает к изделию.

Ближе к способу гальванизации с отдельным источником тока подходит так называемый «контактный способ».

Этот способ состоит в том, что металл, предназначенный для гальванизации, приводят в соприкосновение с каким-либо металлом, имеющим большую упругость растворения (напр. цинком, кадмием, алюминием) и затем погружают оба металла в раствор одновременно. Если напр. погрузить в раствор соли серебра медное изделие, соприкасающееся с куском листового цинка, то цинк растворяется совершенно так же, как и в гальванической ванне, и при этом порождает ток, идущий в растворе от цинка к меди, и в результате на меди осаждается серебро. Но и этот способ имеет свои недостатки. Во-первых, осадок в месте соприкосновения металлов получается толще, чем в других более отдаленных местах; во-вторых, ванна загрязняется растворяющимся контактным металлом и вследствие этого быстро становится непригодной для употребления; в-третьих, контактный металл также покрывается осадком, и во избежание прекращения процесса этот осадок необходимо часто удалять.

В качестве контактных металлов применяются цинк, кадмий, алюминий (рекомендуют теперь и магний). Из этих металлов самый дешевый цинк, но самый выгодный — алюминий, так как получающиеся на нем наслоения металлов легко снимаются растворением азотной кислотой, причем основной металл от этого заметно не страдает.

Применяемые для этого способа ванны должны обладать сильным растворяющим действием и должны хорошо проводить ток, ввиду того, что возникающие в них токи весьма слабы. При контактном способе место соприкосновения металлов необходимо часто изменять, чтобы осадок мог выпадать равномерный.

В отношении плотности и прочности все эти осадки конечно могут конкурировать с осадками, получающимися при гальванизации с отдельным источником тока. Поэтому для некоторых осадков в этой книге даны лишь наиболее существенные инструкции для работы над ваннами.

Мелкие предметы, как напр. гвозди, значки и т. п., обычно поме-

щают в решето, изготовленное из контактного металла, и погружают в ванну, причем решето все время встряхивается для того, чтобы менялись места соприкосновения металлов.

Так как само решето при этом также покрывается осаждающимися металлами, то д-р Г. Лангбейн и К° в Лейпциге придумал решето, которое с наружной стороны покрыто каучуком или целлулоидом или тому подобным непроводящим ток веществом или же покрыто слоем того же металла, который осаждают из ванны.

Подготовка и последующая обработка изделий при этом способе такая же, как и при гальванизации с внешним источником тока.

8. *Некоторые понятия, необходимые для дальнейшего объяснения процессов, происходящих в ваннах*

Химическое равновесие растворов

Произведение растворимости. В начале этой главы упоминалось о химическом равновесии.

Если два вещества *a* и *b*, напр. анионы и катионы, способны образовать химическое соединение *ab*, то этот процесс продолжается только до тех пор, пока будет достигнуто состояние равновесия. Равновесие это выражается в том, что отношение произведения концентраций свободных составных частей к концентрации соединения станет величиной постоянной.

$$\frac{\text{Конц. } a \times \text{конц. } b}{\text{конц. } ab.} = K$$

K есть величина, зависящая от температуры и концентрации раствора.

Но так как и растворимость химического соединения *ab* при определенной температуре есть величина определенная, то и концентрация *ab* есть величина постоянная. Следовательно проще:

$$\text{Конц. } a + \text{конц. } b = K'$$

Эта величина носит название произведения растворимости.

К раствору соли прибавили какой-либо другой соли, содержащей один из двух ионов первой соли, напр. к раствору цианистого калия добавили хлористого калия, тогда вследствие увеличения концентрации ионов калия, концентрация прочих ионов должна уменьшиться, если не должна измениться величина произведения растворимости. Следовательно в предыдущем примере концентрация иона должна уменьшиться, или, иными словами, добавление другой соли калия задерживает диссоциацию цианистого калия.

Таким же образом растворимость сернокислого никеля уменьшается от прибавления сернокислого алюминия. Эта закономерность также оказывает большое влияние на состав ванны.

Гидролиз

Наряду с выделением металла из раствора нейтральной (средней) соли может выделяться водород в том случае, если соль металла гидролитически расщеплена.

Чистая вода, как уже было сказано, очень слабо диссоциирована.

Если же раствор содержит соль слабой (т. е. мало диссоциированной) кислоты, то ионы водорода воды могут образовать с анионами соли недиссоциированные молекулы этой слабой кислоты. Так напр. раствор цианистого калия содержит измеримые количества цианистоводородной (синильной) кислоты. Таким образом рядом с ионами металла (из соли) находятся в растворе ионы гидроксила воды.

Согласно сказанному выше о произведении растворимости, произведение концентрации гидроксильных ионов и концентрации ионов водорода должно оставаться постоянным; поэтому, если ионы водорода связываются, то количество свободных гидроксильных ионов должно увеличиться, и раствор будет показывать щелочную реакцию.

Аналогично в растворах солей слабых щелочей гидроксильные ионы воды связываются с катионами в молекулы недиссоциированной щелочи, причем концентрация ионов водорода возрастает, и раствор показывает кислую реакцию.

Это явление, заключающееся в том, что растворенная соль вызывает дальнейшее расщепление воды на ее ионы, носит название гидролиза.

Если уменьшить количество свободной кислоты в ванне, то возможно выделение гидрата окиси наряду с металлом.

Электрофорез, катафорез

Падение напряжения между двумя электродами приводит в движение не только ионы, но также и частицы жидкостей и твердых тел, взвешенных (взмученные) в непроводящей тока жидкости. Это явление, названное электрофорезом или катафорезом, объясняется тем, что при соприкосновении двух веществ одно из них заряжается положительно, другое отрицательно; тогда они отталкиваются от одноименно заряженного электрода и притягиваются к противоположно заряженному, что и влечет за собой передвижение частиц в жидкости.

Это относится больше всего к описанным в следующей главе коллоидальным растворам, к частицам коллоидов. Эти частицы нерастворимы в жидкости, но они настолько мелки, что не могут осесть, как оседают более крупные нерастворимые частицы. Вид и сила (степень) их заряженности, как и устойчивость коллоидального раствора, зависят от растворенного в жидкости электролита.

Пользуясь электрофорезом, можно на предметах, включенных в качестве анода, прочно осадить каучук, а также пропитывать ткани глиноземом (окисью алюминия).

Электролиз с наложенным переменным током

В последнее время для электролиза стали применять и переменный ток, а именно: одновременно применяют постоянный и переменный ток, что приводит к некоторым практическим выводам. Один переменный ток не мог вызвать электролитического действия, помоту что противоположно направленные толчки тока уничтожают его действие. Но картина изменится, если скорость анодного процесса будет иная, чем скорость катодного.

Если скрещивать постоянный ток с переменным, то получают волнообразное течение тока. При этом, если постоянный ток сильней, то изменяется только сила тока, — получается так называемый пульсирующий постоянный ток; если же максимальная величина переменного тока больше, чем сила постоянного тока, то меняется и направление тока, только при этом толчки тока, в направлении, противоположном направлению постоянного тока, будут слабее.

Переменный ток влияет на равновесие диссоциации и на поляризацию электродов, причем это влияние зависит от числа периодов. Если скрещивают постоянный ток с несиметричным переменным током, то можно так устроить, чтобы была сильней либо поляризация на аноде, либо поляризация на катоде и таким образом затруднить переход анода в пассивное состояние.

9. Образование гальванических осадков

Из недочетов, которые встречаются при получении гальванических осадков, лишь небольшую часть можно отнести за счет неправильного состава ванны; гораздо большую часть — за счет ошибок в методах работы. Так как эти ошибки можно выяснить лишь на месте, а впоследствии часто и вовсе не удается установить, то и исправить их очень трудно.

Прежде всего следует указать на необходимость самой тщательной очистки поверхности металла и вообще педантичной чистоплотности во всей работе. Нет средств борьбы с последствиями нечистоплотного обращения с ваннами до, во время и после гальванизации. Гальванические осадки пристают только к безупречно очищенной, металлически чистой поверхности, свободной от налета окислов или каких-либо иных неметаллических наслоений, от жирных следов. Достаточно прикосновения потными пальцами, чтобы вызвать опадание осадка. Само собой разумеется, что на поверхности изделия, или в его пустотах (порах) не должны оставаться следы шлифовальных и полировальных материалов, или обезжиривающих средств, которыми обрабатывали поверхность изделия. Также недопустимо, чтобы после обезжиривания и травления, изделия долго оставались на воздухе, прежде чем попасть в ванну. Пыль, получающуюся от шлифовки, надо старательно удалять из помещения, где находятся ванны, растворы ванн, особенно ванны с перемешиванием необходимо часто фильтровать. Анодные стержни и стержни для изделий должны всегда блестеть, но ни в коем случае нельзя чистить их над ванной; поверхность анода тоже надо сохранять металлически чистой, также и крючки для анода и для изделий. Вынутое из ванны изделие надо тщательно прополоскать и притом тем основательней, чем больше пор имеет изделие или самый осадок. Следы жира, оставшиеся в порах изделия от полировки, остатки протравы обезжиривающих щелочей, остатки раствора ванны, — все это приводит, иногда много времени спустя, к образованию знакомых круглых пятен.

Зависимость количества осадка от силы тока была описана в предыдущей главе.

Но не только количество образовавшегося в известное время осадка находится в такой зависимости от обстоятельств, при которых выпал осадок, в большой мере зависит и его внешний вид — получается ли он гладкий и блестящий или матовый и шероховатый, узловатый, сетчатый или губчатый; зависит наконец и внутренняя структура осадка, его хрупкость или прочность, твердость и крепость, плотность и т. д. При более точных испытаниях выясняется, что влияние различных факторов плотности тока, температуры, движения электролита, или электродов, состава ванны, т. е. концентрация отдельных составных частей и т. д. не всегда бывает одинаковой. Влияние одного фактора очень часто уничтожается противоположным влиянием другого фактора; эти комбинации различных влияний часто затрудняют получение ясной картины. Поэтому для каждого работающего с гальваническими ваннами особенно важно возможно более точное наблюдение всех этих влияний. Оно приводит к выяснению многих практических ошибок и показывает как важно добросовестно соблюдать определенные условия в работе. Наконец эти наблюдения показывают, что нельзя требовать установления общепригодных правил, по которым можно было бы схематично работать, что если и придерживаться самых лучших правил в работе, все же необходимо самому вдумываться и наблюдать, чтобы можно было всегда приспособиться при каких-либо особенных случаях.

Выделение металла при помощи электрического тока из раствора, содержащего соль металла, происходит совершенно аналогично выделению соли при испарении раствора или металла при затвердевании расплавленного металла; то и другое суть процессы кристаллизации. Данный процесс делится на две части: сначала выделение первых твердых частиц, называемых зернами, затем дальнейшее разрастание этих частиц до больших кристаллов; кристалл разрастается вообще по всем направлениям, пока ему не помешает какой-нибудь соседний кристалл, причем он может предпочесть отдельные направления, в наших ваннах напр. направление линий тока. И та и другая часть процесса кристаллизации находится в зависимости от рода металла, от рода раствора, от температуры, от загрязненности раствора, и каждая часть процесса имеет свою собственную скорость. Очевидно, что кристаллы получаются крупные, т. е. осадок получается крупнозернистый, если скорость образования зерен мала, а скорость роста кристаллов — велика. Мелкие кристаллы, т. е. мелкозернистый осадок, получается в обратном случае, когда быстро образуется большое количество зерен, а растут они медленно. С этой точки зрения мы должны рассматривать различные факторы, влияющие на выделение гальванических осадков, напр. плотность тока, концентрацию, движение раствора, температуру — факторы, которые мы можем по желанию изменять в известных пределах; при этом для многих практически проведенных опытов найдены научные обоснования.

Итак осадок будет крупнозернистым в том случае, если только немного атомов металла выделяется в виде кристаллизационных зерен, и если эти зерна могут беспрепятственно расти во все стороны. Оба условия могут быть соблюдены в слабо концентрированном растворе, здесь может образоваться лишь немного зерен и

находящиеся еще в растворе атомы металлов или ионы легко подвижны и могут беспрепятственно отлагаться (наслаиваться) на вышеупомянутых зернах.

Можно применять ток лишь умеренной силы, тогда осадок будет образовываться медленно. При этом лишь в небольшом количестве ионы могут сами по себе разрядиться у катода, и так как здесь возможность замещения их растворителем или другими составными частями раствора больше, чем при более обильном выделении, то опять лишь часть этих ионов может образовать кристаллизационные зерна.

Все, что действует ускоряюще на выделение металла, ведет сначала к образованию мелкозернистых осадков, — дело в том, что при этом будет выделяться больше зерен, и чем гуще они выпадают, тем более затрудняется рост отдельных зерен. В этом смысле благоприятное действие должны оказывать: 1) высокие концентрации растворов, так как тогда у поверхности изделия имеется много атомов металла или ионов, которые могут быть выделены в виде зерен, 2) большая плотность тока, так как от нее зависит число выделившихся частиц металла, и 3) высокая температура вследствие того, что она усиливает проводимость раствора.

Правда, высокая плотность тока может оказывать это благоприятное действие лишь в том случае, если одновременно и высокая концентрация металла не будет уменьшаться, т. е. если все время будет в наличии достаточное количество ионов металла для выделения его током. Здесь и повышение температуры будет действовать также благоприятно, так как оно с одной стороны увеличивает диффузию, т. е. самостоятельное распространение частиц соли в растворе, с другой стороны вызывает циркуляцию раствора, вследствие того, что более теплые слои жидкости поднимаются, а более холодные опускаются.

Более существенное действие оказывает конечно механическое приведение раствора в движение, будь то перемешивание, или же передвигание изделия или анода, либо обоих вместе.

Если же при высокой плотности тока у поверхности катода не удерживается концентрация металла, то эта большая плотность тока может вызвать выпадение крупнозернистого осадка, так как вследствие быстрого разряжения ионов, находящихся вблизи поверхности изделия, раствор становится беден металлом и создаются описанные выше условия, при которых выпадает именно крупнозернистый осадок. Эти условия сохраняются до тех пор пока к поверхности изделия не приблизятся ионы металла из более удаленных слоев раствора, лишь тогда станет возможным выделение мелкозернистого осадка.

При этих условиях действительно наблюдается выпадение попеременно то крупно, то мелкозернистого осадка. Конечно обязательное условие, чтобы раствор соли сам по себе не был беден металлом, т. е. чтобы в слоях раствора, удаленных от катода, содержалось достаточно частиц металла для пополнения убыли металла в слое, прилегающем к катоду. Если же ванна вообще бедна металлом, то и при большой плотности тока осадок будет все равно получаться крупнозернистый, а высокая плотность тока в этом случае приводит преимущественно к выделению водорода.

Этим отличается прямое непосредственное влияние как концентрации, так и температуры и движения ванны.

Высокая плотность тока, высокая концентрация металла, более высокая температура и интенсивное движение электролита вообще приводят к выпадению мелкозернистого осадка; небольшая плотность тока, низкая температура, низкая концентрация и находящийся в покое электролит обусловливают выпадение крупнозернистого осадка. Но наблюдаются и иные косвенные влияния. Возрастание плотности тока вызывает нагревание ванны и последствия этого нагревания: повышение электропроводности, усиление диффузии и циркуляции раствора, усиленное выделение водорода, которое даже может еще усилить движение раствора.

Все это по вышеприведенным наблюдениям могло бы влиять в благоприятном смысле. Но вместе с тем при высокой плотности тока растворение анода может отставать от выделения металла на катоде, и тогда может измениться состав ванны, в ней может образоваться свободная кислота, свободный цианистый калий и т. д.

Мы уже говорили о том, что повышение плотности тока, вследствие понижения содержания металла в растворе, может иметь обратное действие, а именно может привести к выпадению крупных зерен. Это будет продолжаться до тех пор, пока косвенное влияние нагревания и движения раствора не подведет к катоду новых частичек металла, которые выравняют положение. Но и относительно повышения температуры, которое, по предыдущим объяснениям, должно было привести к образованию мелкозернистого осадка, существуют другие наблюдения.

Хюгс (W. E. Hughes) объясняет их следующим образом: «Если сначала есть условия для образования крупнокристаллического осадка, а температуру в известных пределах повышают, то нагревние вызывает усиление циркуляции раствора. Вследствие этого новые частицы металла ускоренно передвигаются в слои жидкости, соседние с катодом, увеличивается концентрация ионов, которые способны разрядиться; это благоприятствует выделению большого числа кристаллических зерен, и осадок выпадает более мелкозернистый. Повышение температуры будет влиять в этом направлении до тех пор пока тепловой поток будет доставлять ионы металла к катоду. Затем наступает предел, когда дальнейшее повышение температуры уже не может усилить это косвенное влияние нагревания раствора. Тогда повышение температуры вместо косвенного влияния будет оказывать непосредственное влияние, а именно будет повышать электропроводность электролита. Теперь ионы будут разряжаться быстрей, вследствие чего наступит обеднение раствора частицами металла и снова создадутся условия для выпадения грубокристаллического осадка».

Большое влияние оказывает также потенциал металла изделия; при большой разности между этим потенциалом и потенциалом осаждаемого металла, последний выпадает уже при погружении, но в форме непрочно пристающего осадка. В некоторых случаях осадок образуется так, что кристаллы металла изделия продолжают расти в среде осажденного металла.

При этом должна была играть роль разность потенциалов между

гранями различных кристаллов одного и того же металла, которую автор установил в 1926 г.

Затем надо еще предвидеть, что при повышении температуры потенциал осаждения выделяемого металла может сдвинуться в сторону потенциала выделения водорода (уменьшение перенапряжения водорода); и что, как уже было сказано вначале, повышение температуры несомненно оказывает непосредственное влияние на скорость образования зерен и на скорость кристаллизации. Так называемая поляризация (повышение напряжения вследствие изменений, происходящих у электрода, в данном случае у катода) — содействует образованию мелкозернистого осадка. Дело в том, что как только образовался кристалл, силовые линии сейчас же оттягиваются к нему; повысившаяся плотность тока вызывает повышенную поляризацию и тем самым затрудняет выделение металла, и поэтому дальше металл осаждается в промежутках между первоначально выделившимися кристаллами. Повышение температуры уменьшает поляризацию, и поэтому способствует образованию крупных зерен.

Уже говорилось о том, что повышение плотности тока действует благоприятно лишь до тех пор, пока удается при этом сохранять и равномерно высокую концентрацию металла у катода. Как только плотность тока переступает эту величину, сейчас же наращивание кристаллов становится неравномерным, вследствие чего и распределение силовых линий делается неравномерным, и в результате получается крупное зерно, разрывы, отверстия и т. п. Наконец образующиеся вновь в большом количестве кристаллические зерна не имеют времени для спокойного роста, располагаются беспорядочно, и вместо плотного осадка получается осадок рыхлый, порошкообразный. В такой именно форме выпадает осадок из разбавленных растворов, причем выделение металла сопровождается усиленным выделением водорода.

Практика ставит известные пределы использованию описанных свойств гальванических ванн. Работа с горячими ваннами обременительна, нагрев их связан с расходами; высокая концентрация влечет за собой большие потери раствора при выемке изделий из ванны и их ополаскивание несет с собой опасность самопроизвольного выпадения кристаллов; кроме того интенсивное помешивание раствора взмучивает грязь и поэтому вызывает необходимость частой фильтрации раствора.

Химический состав ванны конечно тоже оказывает влияние на структуру осадка; так напр. известно, что если металлы выделить из растворов их комплексных солей, то они образуют более плотные и мелкозернистые осадки, чем при выпадении из растворов простых солей.

Это не согласуется с предыдущими наблюдениями, так как в растворах комплексных солей концентрация ионов металла очень мала. Следствием низкой концентрации ионов металла является высокий потенциал осаждения. По исследованиям Бауэра высокий потенциал осаждения в соединении с высокой плотностью тока часто приводит к выпадению мелкокристаллического осадка волокнистой структуры.

Даже самый анион, кислотный остаток, с которым металл связан,

влияет на структуру осадка; он влияет на валентность, с которой металл идет в раствор, а валентность влияет на структуру (как напр. у оловянных и свинцовых осадков).

Одновременное выделение водорода, который образует с металлом химические соединения, либо сплавы, дает вообще более твердые, но зато и более хрупкие осадки. С другой стороны, впитывание водорода металлом, осаждающимся при электролитическом обезжиривании, или хромировании, вызывает отставание осевшего металлического слоя вследствие того, что этот водород, присоединенный под большим катодным давлением, имеет способность впоследствии выделяться обратно из металла и при этом разрушает осадок.

Затем известно еще, что для получения блестящих осадков выгодно прибавлять к электролиту коллоиды; но с этими добавками надо соблюдать осторожность, так как слишком большая добавка очень вредна.

Коллоиды (от Kollos — клей) это вещества, степень дисперсности которых находится между растворами так называемых кристаллоидов, т. е. обыкновенных солей и взмученными жидкими смесями. Они имеют студенистое строение, как напр. клей, растительная слизь, хлористые вещества, гидроокиси металлов и т. д.

Присутствие коллоидов в известной мере делает металлические осадки мелкозернистыми и блестящими, но хрупкими. При слишком большом содержании коллоидов осадки часто получаются губчатые, пористые. Частицы коллоидов тоже движутся частью по направлению тока, частью в противоположном направлении.

В небольшом количестве коллоиды поглощаются металлическим осадком; благоприятное действие коллоидов можно объяснить тем, что они мешают частицам металла укладываться компактно друг возле друга при осаждении, почему выпадает большее число зерен и при этом уменьшается скорость кристаллизации; все это создает условия для образования мелкозернистого осадка. Неблагоприятное действие коллоидов объясняется тем, что их частицы внедряются между кристаллами металла и сообщают осадку хрупкость, или плохую окраску, или же делают осадок губчатым, ноздреватым.

Образование сплавов из осаждаемого металла и катодного металла, т. е. металла изделия, повышает прочность осадка; эту прочность можно еще повысить дополнительным нагреванием.

Все изложенное показывает, как много факторов, действующих в различных направлениях, влияют на образование гальванических осадков.

Лишь мыслящий, добросовестный и знающий работник может овладеть ими; поэтому всегда, если бывают ошибки, то надо сначала проверить, не является ли их причиной неправильное ведение работы, и потом уж отнести вину за счет ванны.

IV

НАБЛЮДЕНИЕ ЗА РАБОТОЙ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНН

Способ работы с гальваническими ваннами в высокой степени зависит от их состава. Поэтому главной заботой гальванизера должно быть хоть приблизительное сохранение однородности состава ванн.

1. Определение удельного веса

Известные указания дает проверка удельного веса раствора (плотности, тяжести его) при помощи ареометра.

Ареометр погружается тем глубже, чем легче раствор. По шкале ареометра можно прочесть во сколько раз данная жидкость тяжелей или легче воды. Чтобы показания были более точными, надо погружать ареометр подальше от стенки сосуда.

Наиболее употребительны ареометры с шкалой, размеченной по Бомэ. Градусы Бомэ переводят на удельный вес при помощи дополнительных табл. 6 и 7.

Но судя по удельному весу, нельзя определить, проистекает ли та или иная тяжесть раствора от соли металла или вообще от какой-либо проводящей соли. Также мало по удельному весу можно судить о ничтожных изменениях в содержании в ванне свободной кислоты или свободного цианида, а эти изменения имеют иногда решающее значение для хода работы ванны. Поэтому необходимо более точную проверку ванн.

Чтобы произвести всесторонний химический анализ, нужны сведения и знания, которых не имеет обыкновенный гальванизер. Это уже задача химика. Но некоторые простые испытания для проверки ванн может выполнить и сам гальванизер. Он должен уметь контролировать ванны, особенно если речь идет о производстве, где химик не может обслуживать постоянно все ванны, а проверка должна производиться часто и быстро и притом здесь же на месте. Поэтому в этой книге надо хоть кратко изложить способы определения составных частей ванн, которые должен знать практик. Более подробно автор описывает наблюдение за гальваническими ваннами и их исследование в специальных журналах.

Для практика речь может итти только о следующих методах исследования:

1) Электролиз, выделение металлов с помощью электрического тока и взвешивание осадка. Нужная для этого аппаратура

Таблица 6

Сравнительная таблица градусов Бомэ и удельных весов для жидкостей, тяжелей воды

° Bé	Уд. вес	° Bé	Уд. вес	° Bé	Уд. вес
1	1,007	25	1,210	48	1,500
2	1,014	26	1,220	49	1,516
3	1,021	27	1,231	50	1,532
4	1,026	28	1,241	51	1,549
5	1,036	29	1,252	52	1,566
6	1,043	30	1,263	53	1,583
7	1,051	31	1,274	54	1,601
8	1,059	32	1,286	55	1,618
9	1,067	33	1,297	56	1,637
10	1,075	34	1,309	57	1,656
11	1,083	35	1,321	58	1,676
12	1,091	36	1,333	59	1,695
13	1,099	37	1,346	60	1,714
14	1,108	38	1,356	61	1,736
15	1,116	39	1,371	62	1,758
16	1,125	40	1,385	63	1,778
17	1,134	41	1,398	64	1,801
18	1,143	42	1,412	65	1,823
19	1,152	43	1,427	66	1,847
20	1,161	44	1,440	67	1,872
21	1,171	45	1,454	68	1,897
22	1,180	46	1,469	69	1,921
23	1,190	47	1,484	70	1,946
24	1,200				

Таблица 7

Сравнительная таблица градусов Бомэ и удельных весов для жидкостей, легче воды

° Bé	Уд. вес	° Bé	Уд. вес	° Bé	Уд. вес
10	1,000	27	0,894	44	0,809
11	0,993	28	0,889	45	0,804
12	0,986	29	0,883	46	0,800
13	0,980	30	0,878	47	0,796
14	0,973	31	0,873	48	0,791
15	0,966	32	0,867	49	0,787
16	0,960	33	0,862	50	0,783
17	0,953	34	0,857	51	0,778
18	0,947	35	0,852	52	0,774
19	0,941	36	0,847	53	0,770
20	0,935	37	0,842	54	0,766
21	0,929	38	0,837	55	0,762
22	0,923	39	0,832	56	0,758
23	0,917	40	0,828	57	0,754
24	0,911	41	0,823	58	0,750
25	0,906	42	0,818	59	0,746
26	0,900	43	0,813	60	0,742

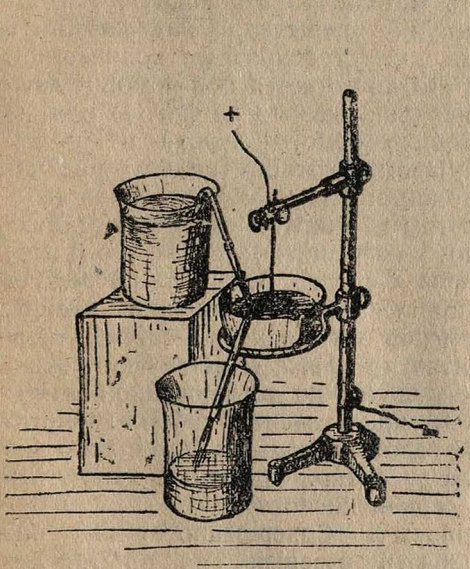
(химические весы и платиновые электроды), правда, обходится дорого, но эти испытания очень важны для работы гальванизера.

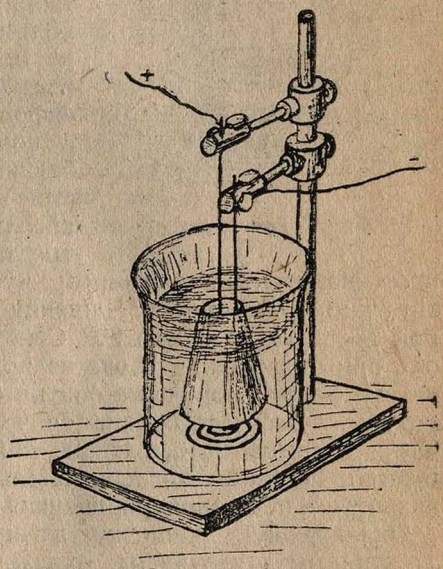
2) Объемный анализ или титрование. Это определение количества вещества производится следующим способом: к испытуемому раствору приливают раствор другого вещества, содержание которого в растворе известно. Оба вещества вступают таким образом в химическую реакцию, окончание которой легко заметить, а затем по затраченному количеству раствора, понадобившегося для обменной реакции, вычисляют количество определяемого вещества.

3) Колориметрическое определение, при котором содержание определяемого вещества устанавливают по окраске раствора.

2. *Электролиз*

Общее описание. Катодом может служить платиновая чашечка диаметром около 9 *см* (фиг. 1); ее надо старательно очистить и обезжирить. В качестве анода берется круглая, по возможности не-





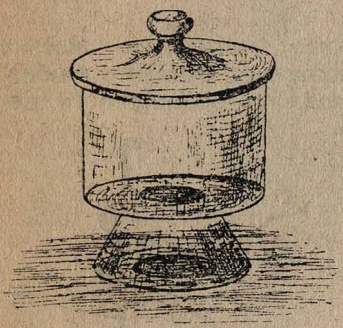
Фиг. 1 и 2. Аппарат для электролиза.

сколько выгнутая платиновая жесть, не слишком тонкая, имеющая в диаметре приблизительно 4,5 *см*. Этот кружок прикреплен к крепкой платиновой проволоке; его погружают в жидкость с таким расчетом, чтобы он отстоял от дна чашечки приблизительно на 2.5 *см*. Чашечку покрывают пробуравленным посредине часовым стеклом (стекло пробуравливают остроконечным напильником с помощью искусственного терпентинного масла, петролейного эфира).

Если хотят для жидкости применить вместо платиновой чашечки обыкновенный химический стакан, то в качестве катода берут платиновую жесть, согнутую в форме цилиндра или конуса, или,

еще лучше, платиновую проволочную сетку, а в качестве анода крепкую платиновую проволоку, изогнутую в форме спирали (см. фиг. 2). Первый из описанных аппаратов очень дорог, второй же дешевле его раза в три.

Так как для выделения металла при температуре 70—80° С обычно требуется вдвое или втрое меньше времени, чем для выделения его при обычной температуре, то иногда бывает целесообразно подогревать электролиты до указанной температуры. Но большей частью исследования можно производить и в холодном состоянии. Чтобы описанную выше чашечку нагреть равномерно (так как в противном случае металл выделяется неравномерно и впоследствии иногда отстает), то чашечку защищают асбестовой бумагой. Жидкость ни в коем случае не должна кипеть. Так как во время выделения осадка жидкость испаряется, то время от времени надо добавлять немного воды, так чтобы осадок металла был всегда покрыт жидкостью.



Фиг. 3. Эксикатор.

Так как после прекращения тока жидкость сейчас же начала бы снова растворять металл, то эту жидкость необходимо, не прерывая тока, вытеснить не менее чем троекратным количеством воды. Это достигается при помощи двух сифонов (как указано на фиг. 1) или же с помощью одного сифона и промывалки. Промывают быстро еще раз чистой водой, и затем для удаления воды— абсолютным спиртом (примерно раза три по 5 *см*^{3} спирта); после этого еще промывают серным эфиром, чтобы быстрее испарить последние остатки воды и спирта. Чашечку просушивают в сушильном шкафу, при температуре около 90° С не менее пяти минут, а затем, чтобы она при охлаждении снова не притянула влаги, ее оставляют в эксикаторе до тех пор, пока она не охладится до обыкновенной температуры. Эксикатор (см. фиг. 3) представляет собой герметически закрывающийся сосуд, в котором находится какое-либо вещество, усиленно поглощающее воду (напр. безводный хлористый кальций, или концентрированная серная кислота).

Охлажденную чашечку взвешивают. Совершенно также она должна быть высушена, охлаждена и взвешена до опыта, без осадка. Разность между обоими весами дает вес осадка.

Чтобы не ослаблять ток, все контакты конечно должны быть чисты и подводящие провода должны быть достаточно толсты, около 2 *см*.

Можно значительно ускорить электролиз, если применить быстро вращающиеся катоды. Для этого в продаже имеются особые мешалки.

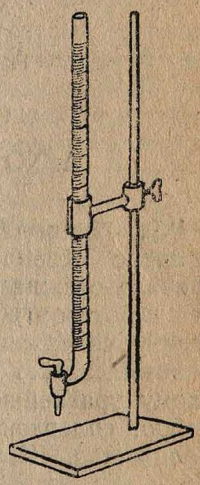
Для взвешивания пользуются хорошими аналитическими весами. Чтобы возможно лучше выравнять неточности, которые присущи и таким весам, чашечку всегда помещают на одну сторону весов, а разновески на другую. Если менять места чашечки и разновесок при последующих взвешиваниях, то в случае неравноплечности ве-

сов или неточной их установки, может получиться напр. вес свободной чашечки слишком большим, вес чашечки с осадком, если ее взвешивают на другой чашке весов, — слишком низким; в результате этого затем при вычитании ошибки суммируются.

Разновески нельзя брать руками, для этого пользуются пинцетом. Перед тем как поместить на весы, или снять с весов разновески, или взвешиваемый предмет, необходимо всегда весы арретировать, это значит при помощи особого устройства отодвинуть опорные призмы коромысла весов от подставок чашек, чтобы им не могли повредить толчки. Чтобы проконтролировать результат, подсчитывают вес по пустым углублениям в ящике для разновесок, записывают полученное число, а затем, кладя на место разновески, пересчитывают второй раз, оба числа должны совпасть. Аналитические весы, так же как и употребляемые для них мелкие разновески, необходимо защищать от паров, кислот и от сырости, поэтому их нельзя держать в помещении, где находятся ванны, или вообще в рабочем помещении, они должны находиться в сухой, чистой комнате.

3. Объемный анализ

При объемном анализе или титровании к отмеренному количеству раствора, взятого из ванны, приливают из градуированной стеклянной трубки, разделенной на кубические сантиметры и миллиметры, так называемой бюретки (см. фиг. 4), раствор известного состава; между обоими растворами происходит химическая реакция. Когда появляются особые признаки, характеризующие окончание реакции между растворами, то приливание из бюретки прекращают.



Фиг. 4. Бюретка.

Эти признаки выражаются либо в изменении окраски красящего вещества, которое специально прибавляют к испытуемой жидкости; либо же в образовании осадка, в помутнении жидкости и т. д. При потенциометрическом объемном анализе для распознавания окончания реакции служит изменение потенциала раствора относительно определенного электрода. По количеству прилитого из бюретки раствора, сообразуясь с лежащим в основе реакции химическим уравнением, можно вычислить состав испытуемой жидкости. Жидкости, служащие для титрования, обычно содержат в 1 *л* *г*-эквивалент нужного вещества и носят название нормальных растворов, или же они содержат в 1 *л* только одну десятую часть *г*-эквивалента вещества и тогда называются децинормальными. Иногда применяют растворы и с иным содержанием вещества. Содержание в растворе вещества, нужного для титрования, называется титром раствора. Вещества, при помощи которых распознают окончание химической реакции, носят название индикаторов.

Если нельзя точно уловить окончание химической реакции, положенной в основу какого-либо определения, то прибегают к методу

обратного титрования. Смешивают исследуемую жидкость с некоторым избыточным количеством вещества, требующегося для химической реакции, а затем при помощи титрования другим раствором узнают невошедший в реакцию неиспользованный остаток прилитого сначала вещества. Так как количества нормальных растворов, вошедших в реакцию, соответствуют друг другу, то, по разности количеств употребленных растворов, можно измерить использованное в реакции количество первого из взятых нормальных растворов. Из этой разности исходят при расчете.

В виде примера можно привести два определения по способу объемного анализа. Оба эти случая применимы к большему числу гальванических ванн, это: 1) определение свободного цианида и 2) определение свободной серной кислоты.

Определение свободного цианида

Отбирают пипеткой 5 *см*³ жидкости из ванны, разбавляют ее приблизительно до 150 *см*³, прибавляют одну каплю раствора иодистого калия в качестве индикатора и приливают из бюретки децинормальный раствор азотнокислого серебра до тех пор, пока не наступит устойчивое помутнение раствора, не исчезающее при продолжительном помешивании. Химическое уравнение для этой реакции имеет следующий вид:

$$AgNO_3 + 2KCN = KAg(CN)_2 + KNO_3$$

азотнокислое серебро	цианистый калий	комплексная серебряно-цианистая соль калия	азотнокислый калий
Ag = 107,88		K = 39,15	
N = 14,01		C = 12,00	
O_3 = 48,00		N = 14,01	
$AgNO_3$ = 169,89		KCN = 65,16	
		2 · KCN = 2 · 65,16 = 130,32	

$N/_{10}$ раствор азотнокислого серебра следовательно содержит в литре 16,989 *г* нитрата серебра. Содержащееся в нем серебро сначала осаждается, но избыток цианистого калия снова переводит его в раствор в виде комплексной серебряноцианистой соли калия. Чтобы содержащиеся в 1 *л* 16,989 *г* азотного серебра перевести в комплексную соль, потребуется согласно предыдущему химическому уравнению 13,032 *г* цианистого калия. Чтобы растворить серебро, содержащееся в 1 *см*³, нужна лишь тысячная часть этого количества. Если умножить число кубических сантиметров употребленного раствора азотнокислого серебра на величину $\frac{13{,}032}{1000}$; то получится в граммах количество цианистого калия, присутствовавшего в пробе в свободном виде.

Мы взяли 5 *см*³ раствора; в 1 *л* будет в 200 раз больше, поэтому надо число кубических сантиметров, израсходованного раствора азотнокислого калия, умножить на величину $\frac{13{,}032 \cdot 200}{1000} = 2{,}6$; тогда будет найдено содержание цианистого калия в 1 *л* раствора ванны.

Если бы было отобрано для пробы из ванны не 5, а 10 *см*³ раствора, то (так как 1 *л* лишь в 100 раз больше) надо было бы умно-

жить лишь на $\frac{13{,}032}{1000} \times 100 = 1{,}3$. Если в ванне содержится цианид в виде цианистого натрия, то коэфициент для пересчета при 5 *см*³ пробы равен 1,96, при 10 *см*³ пробы равен 0,98. Так как указания о введении свободного цианида, встречающиеся в правилах ухода за ваннами, обычно относятся к цианистому калию, то расчет надо вести, как показано выше; если же надо заменить цианистый калий цианистым натрием, то вместо 1 *г* недостающего цианистого калия, надо прибавить приблизительно 0,8 *г* цианистого натрия.

Определение серной кислоты в кислых ваннах

Берут из ванны пробу в 10 *см*³ разбавляют ее водой до 100 *см*³ и затем титруют нормальным раствором едкого натрия или едкого калия до тех пор, пока 1 капля щелочи не будет больше окрашивать красную конговую бумажку в синий цвет. Нормальная натронная щелочь содержит 40 *г* NaOH в 1 *л* и соответствует:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$\frac{H_2SO_4}{2}$ *г* в литре, или

$$2H = 2 \cdot 1{,}008 = 2{,}016$$
$$S = \quad 32{,}07$$
$$4O = 4 \cdot 16 = \quad 64{,}0$$
$$98{,}086 : 2 = 49{,}043\ г$$

серной кислоты в 1 *л*; 1 *см*³ нормального едкого натрия соответствует приблизительно 0,049 *г* серной кислоты в пробе в 10 *см*³; в 1 *л* раствора ванны серной кислоты следовательно в 1000 раз больше, т. е. 4,9 *г*. Поэтому надо число израсходованных кубических сантиметров нормальной натронной щелочи умножить на 4,9, чтобы получить содержание свободной серной кислоты в граммах, в 1 *л* раствора ванны.

Когда пользуются этим методом для медной ванны, то бывает трудно правильно уловить момент окончания реакции из-за выделения гидрата окиси меди. Это препятствие можно уменьшить более сильным разбавлением (по д-ру Леру в 100—500 раз), так что прибавив раствор метилоранжа и избегая соединения капель, можно титровать до появления желтого окрашивания; по д-ру Вагнеру избегают мути прибавлением глицерина, который переводит ион меди в комплексную форму.

Если заранее осадить медь точно соответствующим количеством 2%-ного раствора железистосинеродистого калия, то можно затем титровать с большой точностью и в качестве индикатора применять фенолфталеин; но осадок меди создает трудности при фильтровании.

4. Колориметрические определения

Колориметрические определения основаны на сравнении окраски растворов. Этим способом часто определяют содержание меди в анализируемом растворе и можно, как показывает автор, определять с достаточной точностью содержание никеля в ванне для

никелирования. Фирма Геллиге в Фрейбурге предлагает для этой цели компаратор со шкалой цветов, даваемых соединениями никеля. Этот компаратор, если приспособить к нему другую шкалу цветов, может служить для описанного дальше определения.

В виде примера опишем как определить степень кислотности раствора ванны по величине pH; определение кислотности ванны так же важно, как и определение свободного цианида во многих ваннах.

***Определение степени кислотности ванны при помощи отрицательного логарифма концентрации водородных ионов* pH**

Проверка степени кислотности раствора с помощью реактивной бумажки (лакмусовой и конговой бумажки) мало точна и мало надежна; она находится в большой зависимости от доброкачественности и свежести бумажки, а также от зрения того, кто производит проверку. Надо еще принять во внимание, что реакция слоя жидкости, непосредственно соприкасающегося с поверхностью изделия, вследствие того, что в этом слое разряжаются ионы водорода, отличается от реакции всей остальной жидкости ванны; и притом отличается тем больше, чем выше плотность тока, с которой ведется работа, т. е. чем интенсивней хотят использовать ванну. Так как в последнее время стремятся работать с более высокой плотностью тока, чем это практиковалось раньше, то теперь совершенно необходимо измерять степень кислотности ванн (напр. новой никелировочной ванны) более точно, чем это позволяют сделать реактивные бумажки.

Кислая реакция вызывается ионами водорода ($H^{\cdot}$), а щелочная реакция — ионами гидроксила (OH'); степень кислотности или просто «кислотность» ванны зависит от концентрации водородных ионов, т. е. от содержания ионов водорода в 1 *л* раствора. Обычно кислотность раствора измеряется не этой концентрацией водородных ионов или «водородным числом», а по предложению Серенсена при помощи водородного числа pH, по отрицательному логарифму величины, выражающей концентрацию ионов водорода. pH = 5, это значит в 100 000 *л* содержится 1 *г* иона водорода; pH = 6, это значит, что в 1 000 000 *л* содержится *1* грамм-ион водорода. Можно наблюдать, что эта величина будет тем меньше, чем выше кислотность, и будет тем больше, чем более щелочен раствор. Раствор имеет щелочную реакцию, если pH выше 7, при pH = 7, раствор показывает нейтральную реакцию, т. е. реакция его ни щелочная, ни кислая.

Для измерения этого водородного числа имеются различные способы и различная аппаратура. Один из этих способов — потенциометрический способ измерения основан на измерении потенциала цепи, образованной испытуемой жидкостью и нормальным водородным электродом, т. е. измерение потенциала гальванического элемента. Этот способ был исправлен и улучшен введением хингидронного электрода, но практически даже и этот улучшенный способ мало применим из-за дорогостоящей аппаратуры.

Можно это определение делать колориметрическим путем с помощью простых и дешевых аппаратов; для практики колориметрический метод достаточно точен. При этом способе либо к отмеренному количеству раствора, взятого из ванны, приливают индикатор,

который изменяет свой цвет с изменением кислотности раствора; либо в раствор погружают фольгу, пропитанную красящим веществом, и полученную окраску сравнивают последовательно с окраской, соответствующей различным величинам pH. Эти сравнительные цвета приготовляются в виде растворов, помещенных в запаянные стеклянные трубочки, или, по д-ру Тэдду, при помощи капельного аппарата и различных оттенков краски, нанесенных на специальную таблицу; или еще иначе по специальным стеклянным шкалам, приложенным к аппаратам при работе с фольговым (листовым) колориметром по Вульфу или с колориметром Геллиге.

Чтобы сделать это определение колориметрическим способом, требуется лишь глаз, достаточно чувствительный к различию цветов.

Указание способа употребления прилагается к аппаратам, поэтому мы здесь можем воздержаться от его подробного описания. В фольговом колориметре шкала для сравнения цветов разделена на промежутки, из которых каждый соответствует 0,2 pH, но так, что можно отсчитывать еще и 0,1 pH.

Дадим правильные величины для некоторых ванн.

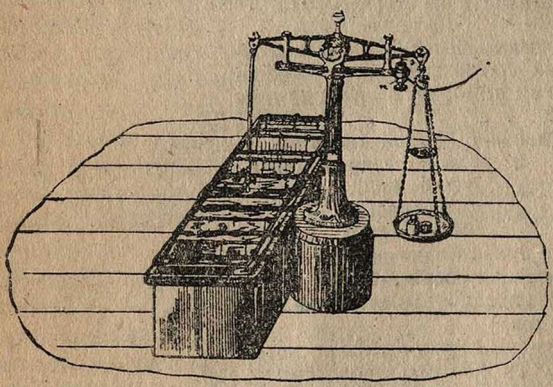
1) Никелировочные ванны более старые, с двойной сернокислой солью аммония и закиси никеля и с солями аммония, в качестве проводящих солей 5,6
2) Никелировочные ванны с борной кислотой . . 5,6—6,2
3) „ „ для никелиров. цинка . 6 —6,3
4) „ „ с лимонной кислотой . 5,6—6
5) „ „ для барабанов . . . . 6 —6,4
6) „ „ из сульфата никеля, борной кислоты и сульфата натрия или магния в качестве проводящих солей . . . . . 5,4—5,8 (при ускоренной никелировке тем ниже, чем выше плотность тока)
7) Никелировочные ванны с этилосерной кислотой 4,0
8) „ „ для гальванопластики . 4,0
9) Ванны для черного никелирования . . . . . 5,8—6,2
10) „ „ ускоренной гальванопластики меди 2,8
11) Железный раствор для обсталивания . . . . 5,8—6,20
12) Горячий железный раствор для гальванопластики . . . . . 2,9—3,5
13) Цинковая ванна (кислая) . . . . . 4,0—4,2

Главные определения металла, поскольку практик их может выполнять самостоятельно, будут объяснены при описании отдельных ванн и осадков.

5. Определение веса осадков

Чтобы определить вес осадка на отдельных предметах, можно использовать любые весы, лишь бы они были достаточно чувствительны. Если изделие взвесить перед погружением в ванну и затем вторично после извлечения из ванны, то разница в весе и дает вес осадка. Следовало бы покрытый осадком предмет перед вторичным взвешиванием тщательно обсушить. Но если понадобится затем еще раз погрузить предмет в ванну, то новый осадок не пристанет к первому. Поэтому лучше всего применять особые весы, у которых одна чашка заменена прикрепленным к крючку противовесом. Тело

подвешивают к другой чашке весов, погружают в жидкость, так чтобы она его покрывала целиком и в таком виде взвешивают. Тогда его можно повторно взвешивать, не обсушивая предварительно. Здесь действует так называемая выталкивательная сила. Ее действие заключается в том, что тело, погруженное в жидкость, как бы теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненная им жидкость. Напр. 1 $см^3$ серебра весит 10,5 *г*; вода, вытесненная этим количеством серебра, т. е. 1 $см^3$ воды, весит 1 *г*; следовательно, 1 $см^3$ серебра, погруженный в воду, весит лишь 9,5 *г*. Значит, если разновески на чашке весов показывают 9,5 *г*, то вес серебряного слоя на изделия равен 10,5 *г*, т. е. мы получим действительный вес серебра, если вес разновесок умножим на $\frac{10,5}{9,5}$ = (округленно) 1,1. Обратно: чтобы знать, сколько гирек надо положить на чашку весов, чтобы уравновесить осадок, надо этот желаемый вес осадка умножить на $\frac{9,5}{10,5}$ = (округлено) 0,9; чтобы избежать прикосновения пальцами, предметы взвешивают вместе с подвесными проволоками; серебро осаждается и на этих проволоках, поэтому при вычислении надо принять поправку, величина которой зависит от соотношения величины поверхности изделия и поверхности подвесных проволок. Вследствие этой поправки обе величины, приведенные выше, приближаются к 1.



Фиг. 5. Металлометрические весы.

Если ванна занята большим числом однородных предметов, то для пробы можно брать произвольно любой из этих предметов, взвешивать и по весу осадка на этом пробном предмете заключить об осадке на прочих гальванизируемых предметах. Но вся эта работа очень кропотлива, поэтому нашли более удобные способы для определения веса осадка. Это, во-первых, изобретенные Розелером металлометрические или аргирометрические весы и, во-вторых, вольтометрический контрольный прибор.

У металлометрических весов (фиг. 5) к одной стороне коромысла подвешивается катодный стержень (стержень для изделий) и самые изделия; на другой стороне на большую чашку весов помещают груз, чтобы привести весы в равновесие, затем на малую чашку (с той же стороны, где и большая чашка) кладут серебряный осадок, верней 95% его, так как 5% можно отнести и за счет выталкивательной силы и за счет веса серебра, осаждающегося на крючках.

Отрицательный полюс источника тока соединяется с чашечкой со ртутью; на коромысле укреплен штифт, который погружается в ртуть, если перевешивают чашки. Таким образом включается ток.

Но как только осадок достигает желаемого веса, сейчас же перетягивает другое плечо коромысла, а плечо с чашками поднимается; штифт вытягивается из чашечки со ртутью и при этом прерывает контакт.

Обычно присоединяют еще второй контакт, который при этом сейчас же соединяется и включает в цепь электрический звонок; таким образом сейчас же обращается внимание рабочего, обслуживающего ванны, на то, что пора вынимать изделие.

Чтобы можно было регулировать уровень ртути в чашечке, в нее вделан кожаный или резиновый мешочек, на который снизу надавливает винтик.

Недостаток этих весов заключается в том, что все изделия вместе с катодным стержнем висят на весах и что ток надо подводить через призматическую опору, на которой коромысло весов удерживает раму с изделиями.

Недостатки металлометрических весов побудили д-ра Пфангаузера сконструировать вольтометрический измерительный прибор. Внешне этот прибор очень похож на только что описанный. Но здесь самые изделия не висят на весах, а к весам подвешивают лишь один или два медных листа, которые погружают в раствор медного купороса между двумя анодами. Весь аппарат включен в цепь впереди ванны, так что ток, прежде чем попасть в ванну, должен пройти через вольтметр. Этими весами производится взвешивание осадка меди на медных листах; по закону Фарадея количество осевшей меди эквивалентно количеству серебра, осажденного тем же током.

Вольтметрические весы тоже вытесняются из употребления описанными ниже счетчиками.

По закону Фарадея можно, зная силу тока, вычислить количество осадка. Так что при постоянной силе тока можно с помощью любого амперметра установить количество осадка; при изменяющейся силе тока пользуются так называемым кулонометром, т. е. счетчиком ампер-часов или кулонов, что дает к сожалению лишь приблизительно верные результаты, вследствие изменчивости выхода тока и образования осадка на подвесных приспособлениях и т. д.

Счетчики ампер-часов, приспособленные для гальванических ванн, бывают следующие: 1) Счетчик для взвешивания серебряного осадка, выпускаемый объединенными электрохимическими заводами д-ра О. Ганна в Маркранстадте возле Лейпцига; они бывают с автоматическим выключением и сигнализацией при достижении желаемого веса осадка; этот заданный вес устанавливается на счетчике вращением особого рычажка; при нагрузках до 5 А достигается точность до одной десятой доли грамма; эти счетчики бывают и без автоматического выключения и сигнализации. Такой счетчик, запатентованный под № 287338, отличается тем, что в него введен счетный механизм, который во время хода работы ведет отсчет в обратном направлении. Этот счетчик снабжен контактом для вспомогательного тока (тока Релэ) в нулевом положении, который впоследствии обусловливает выключение рабочего тока. 2) Счетчик Изариа (Мюнхен) — герм. патент 651622; этот счетчик отличается тем, что он без помощи промежуточного автомата или релэ, а просто механически соединен с регулировочным механизмом и с выключателем по примеру автоматических касс. 3) Счетчик Стиа

(германский государственный патент 7015), у которого потребление тока отсчитывается по ртутной нити. Эта нить связана с желобкообразным стеклянным сосудом, в котором находится раствор ртутной соли и, в качестве катода, листик иридия; при прохождении тока на этом листике выделяется ртуть, эта ртуть собирается в измерительной трубке и затем через края аппарата снова попадает в желобкообразный сосуд. Через эти счетчики пропускают обычно лишь $^1/_{100}$ часть измеряемого тока, включая для этого соответственное сопротивление. Металлометрические весы находят применение лишь при ваннах для золочения; счетчики преимущественно применяются для серебряных ванн, но можно их применять и при золочении, если они градуированы, с точностью в 10 раз большей и при том условии, если ванна содержит минимум 5—6 *г* золота в литре и если плотность тока не превышает 0,1 $А/дм^2$.

При осаждении простых (неблагородных) металлов счетчики почти не применяются, но применение счетчиков возможно и здесь при условии соответствующего их градуирования.

V

УСТРОЙСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

1. Помещение

Помещение, предназначенное для установки гальванических ванн, должно быть достаточно велико, ввиду того что ванны надо разместить так, чтобы к ним легко было подойти со всех сторон. Между двумя ваннами должен быть оставлен свободный проход минимум в 50—70 *см*.

Если динамомашину приходится устанавливать в том же помещении, где и ванны, то следует ее устанавливать возможно дальше от ванн, от стола для обезжиривания, от котлов с водой и со щелочами и т. д., по крайней мере настолько далеко, чтобы она не могла подвергаться засорению от разбрызгивания жидкостей. При установлении отдельных частей устройства следует обращать внимание на то, чтобы путь от рабочего стола к ваннам не был слишком длинным. Обычно посредине помещения ставят стол для обезжиривания, рядом еще один рабочий стол и затем ванны, которые чаще других употребляются. Редко употребляющиеся ванны можно установить в более отдаленных частях мастерской. Помещение, в котором производят гальванизацию, должно быть оборудовано хорошим вентиляционным устройством. Аккумуляторные батареи, элементы, сосуды с протравой и т. п. надо устанавливать в хорошо проветриваемом помещении или в вытяжном шкафу.

Пол должен быть по возможности асфальтовым или же из камней, или плит, заложенных на цементе; он должен иметь уклон к сточному отверстию. Так как такой пол бывает очень холодным, то возле рабочих мест делают дощатые настилки.

Раньше всего следует позаботиться об удовлетворительном освещении; прямой солнечный свет должен затемняться.

Температура ванн, даже в течение ночи, не должна опускаться ниже 15° С, так как иначе может выкристаллизоваться соль, и многие ванны и без того работают вяло. Поэтому следует заботиться о достаточном обогревании помещения, где установлены ванны. Если нельзя топить в течение ночи, то надо с вечера довести температуру помещения приблизительно до 20° С. Если ванны слишком сильно охладились, то их можно быстро довести снова до нужной температуры погружением в ванну змеевика, обогреваемого паром, или же можно вычерпать часть раствора из ванны, подогреть его и затем влить обратно в ванну.

В течение последних лет все гальванотехнические фирмы предлагают электрические подогреватели для ванн. При выборе их и употреблении надо принять во внимание, что многие из них не надо включать вне ванны, они отчасти регулируют температуру автоматически.

Важно также, чтобы в самом помещении, где производят гальванизацию, имелся водопровод, во всяком случае чтобы постоянно была чистая вода для ополаскивания изделий.

Шлифовальные и полировальные станки из-за пыли, которая возникает во время работы на них, должны стоять в отдельном помещении, хорошо изолированном от помещения, где производят гальванизацию. Зато рекомендуется в самом помещении для гальванизации устанавливать вращающуюся щетку (крацовку), которая служит для очистки осадков; последние повторно помещают в ванну с целью утолщения.

2. *Проводка*

Для прохождения электрического тока через провода необходимо напряжение, которое в конце линии всегда бывает меньше, чем у источника тока. Эту разность называют потерей напряжения. Из этой потери напряжения исходят при расчете проводов. В плохо рассчитанной проводке будет получаться слишком большая потеря напряжения, а такая потеря напряжения влечет за собой значительную потерю электрической энергии. С другой стороны и самая установка линии стоит много денег, так как основной материал для проводки это — медь, а медь является дорогим металлом.

При этом основной материал должен быть амортизован. Избыточно широко рассчитанная проводка влечет за собой большой расход на амортизацию, что понятно ни в коем случае не может дать экономию в стоимости тока. Наиболее нормальной и выгодной можно считать нагрузку в 1 А на 1 *мм*² сечения провода. Если хотят произвести расчет более точно, то кладут в основу потерю напряжения, равную максимум 10% напряжения у зажимов динамомашины; напр., если напряжение у зажимов равно 5 V, то потери напряжения принимают в 0,5 V. Тогда сопротивление, которое должна иметь линия, вычисляется по формуле:

$$\omega = \frac{e}{I}$$

где e и есть именно эта потеря напряжения. Сопротивление 1 *м* медной проволоки с поперечным сечением в 1 *мм*² равно 0,017 Ω, сопротивление провода длиной в *1 м* будет в *1* раз больше; если поперечное сечение провода равно *q мм*², то его сопротивление будет в *q* раз меньше. Поэтому формула для сопротивления линии тока:

$$\omega = \frac{0{,}017 \cdot l}{q}$$

где: *l* — длина провода в метрах (прямого и обратного провода, вме-

сте взятых), q — поперечное сечение провода в кв. миллиметрах. Отсюда можно вычислить поперечное сечение провода:

$$q = \frac{0{,}017 \cdot l}{\omega}$$

или, если вставить в эту формулу значение ω, взятое из закона Ома, то получим:

$$q = \frac{0{,}017 \cdot l \cdot i}{e}.$$

Пример: Конечный пункт линии тока удален от динамомашины на 15 *м* (прямой и обратный провод вместе составляет 30 *м*). Сила тока равна 80 А, напряжение у зажимов динамомашины равно 5 V, значит, допускаемая потеря напряжения 0,5V, тогда поперечное сечение провода должно быть

$$q = \frac{0{,}017 \cdot 30{,}80}{0{,}5} = 81{,}6 \text{ мм}^2.$$

При применении круглой прутковой меди провод должен был бы иметь диаметр, равный (круглым числом) 10 *мм*.

Во всяком случае, при расчете новой установки лучше всего рассчитывать сечение провода с избытком, принимая во внимание возможное расширение производства в дальнейшем. Так как в гальванических установках применяются лишь небольшие напряжения, то можно пользоваться для проводки голыми проводами и притом проводить их на легко доступной высоте, чтобы в любом месте удобно было присоединить ванны. Вместо круглой прутковой меди можно применять также полосовую медь. Провода укладываются на фарфоровые изоляторы, так что ни один провод с другим, ни провод со стеной соприкасаться не может. При соединении концов отдельных проводов надо обращать внимание на то, чтобы получался хороший металлический контакт. Неудовлетворительный контакт можно заметить, если соответственное место нагревается.

Необходимо старательно очистить концы от окислов и крепко свинтить; если концы соединяются на долгий срок, то лучше их спаять. Это относится также и к соединительным проводам.

В качестве материала для проводов применяют чистейшую электролитную медь. Все посторонние примеси уменьшают электропроводность меди.

Для тех частей проводки, которые должны допускать известную подвижность, как напр. соединительные провода динамомашины, применяют гибкий кабель. Так как гибкий кабель легче прокладывать, чем медные стержни, то иногда его применяют для всей проводки. Помимо более высокой стоимости такой проводки, она имеет еще и тот недостаток, что к ней нельзя присоединить в любом месте ответвление линии.

Для более тонких ответвлений, идущих к ваннам, применяют проволоку, покрытую изолирующей оболочкой, потому что эта проволока легко гнется и при соприкосновении может вызвать короткое замыкание.

Во время войны применялись железные провода, защищенные предохранительной окраской, с поперечным сечением от 3 до 6 $мм^2$ на 1 А силы тока.

3. Ванны и их арматура

Для совсем маленьких ванн применяют стеклянные или фарфоровые сосуды; для больших ванн — кислотоупорные керамиковые сосуды, чугунные эмалированные сосуды, сваренные автогеном железные ванны, деревянные ванны.

Лучше всего ванны, изготовленные из просмоленной американской сосны или пич-пайна. После них наиболее приемлемые ванны из лиственницы. Ванны из другого дерева должны быть непременно просмолены, либо обмазаны церезином, либо выкрашены цапоновым лаком, или же, особенно при сильно кислотных растворах, деревянные сосуды должны быть обиты достаточно крепкими свинцовыми листами. Эту свинцовую обшивку можно еще покрыть стеклянными пластинами, во избежание соприкосновения изделий и анодов со свинцовой обшивкой, ибо такое соприкосновение может вызвать короткое замыкание. Во всяком случае в такие ванны лучше не навешивать слишком много изделий, чтобы изделия и аноды находились не слишком близко к свинцовой обшивке; в противном случае возникающая в свинцовой обшивке электрическая заряженность может мешать работе осаждения металла.

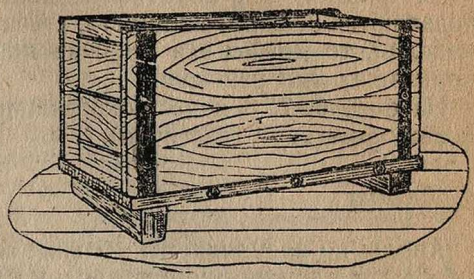
Кроме того бывает, что если в ванну навешено слишком много изделий, то путь для тока от анода к свинцовой обшивке и потом к изделию оказывает току меньшее сопротивление, чем путь от анода через раствор прямо к изделию. То обстоятельство, что некоторые гальванизеры считают негодными ванны, покрытые свинцом, напр. для никелирования, можно объяснить именно этой ошибкой; во многих никелировочных установках все же успешно применяют покрытые свинцом ванны и это не мешает работе. В деревянных сосудах трудно избежать неплотностей, но во многих случаях, особенно когда нужны очень большие ванны, дерево трудно заменить другим материалом. Деревянные ванны должны быть очень тщательно сделаны и очень ровно установлены относительно пола, чтобы они не могли искривиться. Отдельные подпорки скрепляются между собой крепкими винтами.

Керамиковые сосуды имеют тот недостаток, что они переносят лишь слабое нагревание; но они пригодны для многих растворов и поэтому находят широкое применение. Они должны быть сделаны из хорошего кислотоупорного материала и должны быть плотными в черепке, т. е. без глазури.

Большие ванны легко трескаются, если они стоят не ровно, опираются неравномерно, не всей площадью дна; это объясняется тем, что при неправильном положении сосуда вес жидкости вызывает деформацию сосуда, а ломкий материал не в состоянии выдержать изгиб. Хотя при осторожном обращении керамиковые ванны не так легко ломаются, но все же лучше, по крайней мере у больших ванн, окружить их снаружи еще деревянным кожухом для предохранения от толчков. Ванны, которые должны выдерживать высокое прогревание, лучше всего делать из чугуна, покрытого эмалью, или же из железа, сваренного автогеном.

Для очень больших ванн применяют сосуды, выложенные из клинкера на цементе и покрытые слоем цемента в 2—3 *см* толщиной. Но для кислых растворов эти ванны не применимы, разве только,

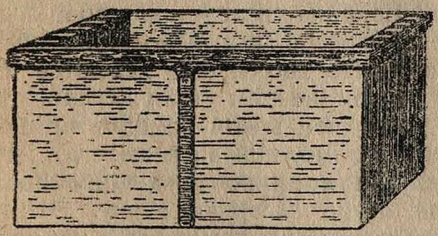
если цемент несколько раз покрыть асфальтовым лаком. Вместо клинкера такие сосуды можно сделать из котельных листов, покрытых также толстым слоем цемента. При описании отдельных гальванических процессов будут описаны более подробно и применяющиеся для них ванны. Так как керамиковые ванны легко могут разбиться от падения изделия или анода, то дно таких ванн предварительно покрывают деревянными досками. Эти доски поддерживаются подпорками, находящимися в самой ванне. То же самое можно рекомендовать и при применении сосудов, обитых свинцом, так как мягкий свинец также легко пробивается.



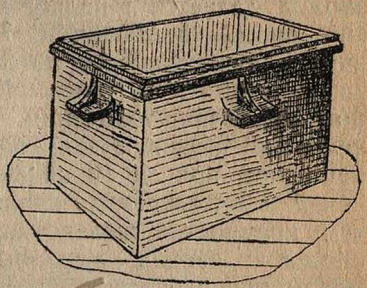
Фиг. 6. Ванна из дерева.

Для того чтобы можно было хорошо укреплять стержни для анодов и для изделий, на коротких сторонах ванны обычно делают полукруглые вырезы или же накладываются деревянные рейки с соответственными вырезами; последние применяются большей частью при эмалированных железных ваннах или при ваннах, обитых свинцом.

Обычно стержни для изделий и стержни для анодов лежат параллельно по длине ванны; только в очень больших ваннах, если они не предназначаются для гальванизации каких-либо изделий с боль-



Фиг. 7. Керамиковая ванна.



Фиг. 8. Эмалированная ванна.

шой длиной, балок и т. п., стержни кладутся поперек из тех соображений, что очень длинные стержни, во избежание прогиба, должны были бы быть весьма прочными.

Материалом для стержней обычно служит твердая медь. При малой силе тока применяют также трубки из меди или из латуни, в которые вдвигают железные стержни для повышения прочности; затем применяют еще так называемые биметаллические стержни; это — железные стержни, покрытые гальваническим путем толстым слоем меди.

Стержни для изделий между собою и стержни для анодов между собой соединяются при помощи особых зажимов поперечными стержнями, а один из стержней соединяется с проводом, подводящим ток. Как аноды, так и изделия подвешиваются на крючках к стержням. При большой силе тока крючки делаются не из про-

волоки, а из медных полос, прикрепленных к анодам; это делается для того, чтобы в местах соприкосновения крючков и анодов ток встречал при прохождении достаточно большое поперечное сечение.

Все контакты должны быть, конечно, металлически чисты; поэтому все токопроводящие стержни надо время от времени очищать наждачной бумагой до блеска. Но чистку ни в коем случае нельзя производить над ванной, чтобы не засорить ее падающей при этом грязью. Так как токоподводящие стержни больше всего загрязняются каплями жидкости, стекающими при извлечении из ванны изделий, то можно эти стержни прикрыть крышеобразными предохранительными рейками.

На фиг. 6, 7, 8 и 15 показаны различные ванны с относящейся к ним арматурой (частично).

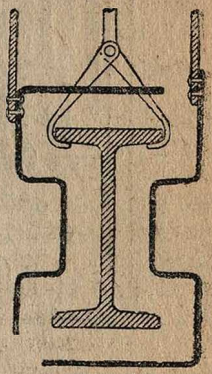
4. Аноды

Аноды по возможности должны состоять из осаждаемого металла, чтобы вследствие их растворения содержание металла в растворе могло оставаться приблизительно постоянным. Бывают вальцованные (прокатанные) аноды, литые аноды и аноды, полученные путем электролитического осаждения. Вальцованные аноды наиболее трудно растворимы, а литые растворимы легче всех, если при отливке они были правильно обработаны. Как правило, поверхность анодов должна быть равна поверхности изделий, но у ванн, которые оказывают сильное растворяющее действие, поверхность анодов делается меньше; наоборот, при слаборастворяющих ваннах аноды делаются с большей поверхностью. Нерастворимые аноды изготовляются из платины. Платина, вследствие своей высокой стоимости, применяется теперь лишь для небольших анодов, напр. при золочении. Нерастворимые аноды еще делаются из угля, или в ваннах для золочения из вороненной стали (стали, отпущенной при синем калении). В последнее время находит применение и нержавеющая сталь (сплавы хрома, никеля и железа), затем кремнистое железо; в ваннах для хромирования применяют аноды из свинца. Угольные аноды легко засоряют ванну. Этому можно воспрепятствовать, если угольные аноды поместить в карманчик из полотна или из сырого шелка и только тогда подвесить в ванну. Часто таким образом помещают и растворимые аноды, чтобы отпадающие от них твердые частицы не загрязняли раствор, особенно в ваннах, где раствор усиленно перемешивается. Нерастворимые аноды следует применять лишь в тех случаях, где это действительно необходимо, напр. при золочении очень больших объектов потребовалась бы очень большая анодная поверхность и применение золотых листов обошлось бы слишком дорого. Если в ваннах, обладающих сильным растворяющим действием, применять исключительно растворимые аноды, то растворяется значительно большее количество металла, чем его удается выделить. В этих случаях, к наружным сторонам анодных стержней подвешивают нерастворимые аноды; именно к наружным сторонам потому, что наружные стороны затрагиваются наиболее сильно.

Это явление находит свое объяснение в упоминавшемся уже так называемом «рассеивании силовых линий».

Ток между анодами и изделиями протекает не прямолинейно, а подобно магнитным силовым линиям по кривым, которые скопляются у наружных краев анодов и особенно изделий. По этой причине часто у наружных краев изделия покрытие осаждается слишком быстро; это явление носит название «пригорания». Если имеются основания опасаться этого явления, то с обеих сторон изделия подвешивают узкие металлические полосы, напр. узкие анодные листы, которые внизу выступают ниже изделия.

При круглых изделиях большого диаметра, аноды делаются закругленными и окружают предмет, причем по возможности на одинаковом расстоянии от всех частей. Если изделие имеет много выступов и углублений, то при подвешивании надо его поворачивать и двигать взад и вперед в ванне для того, чтобы вытеснить воздух из пустот изделия и чтобы жидкость ванны пришла в соприкосновение со всей поверхностью изделия. Чем больше углубления, тем дальше должны отстоять изделия от анодов, чтобы разница между расстоянием до наиболее высокой точки и расстоянием до самой глубокой была не слишком велика по отношению к среднему расстоянию. Чтобы помочь при гальванизации изделий с большими углублениями целесообразно применять ручной анод (трубки или узкие металлические полоски).



Фиг. 9. Балка с анодом.

Можно конечно форму анодов подогнать к форме изделия; характерный случай мы имеем при оцинковании балок. На фиг. 9 изображена применяемая в этом случае форма анодов. Для ванн, работающих при высокой плотности тока, применяют также решетчатые аноды или же аноды, составленные из стержней круглого или четырехугольного сечения, расположенных под прямым углом к поверхности изделия.

5. Реостаты и измерительные приборы

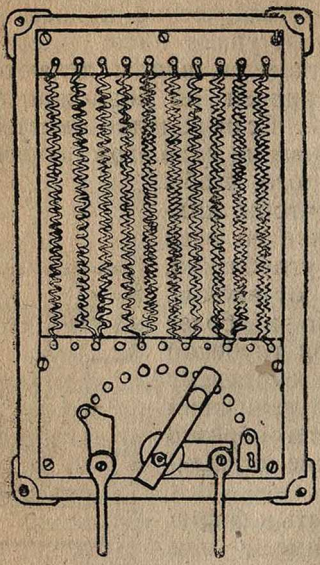
Чтобы можно было регулировать напряжение у ванн, а тем самым и силу тока, применяют регулировочные сопротивления, реостаты, которые состоят из проволочных спиралей, натянутых на особой раме. Концы этих проволочных спиралей соединены особыми контактами, по которым скользит рычаг. Смотря по положению рычага, ток должен протекать через большее или меньшее число спиралей, раньше чем попасть в ванну.

Таким образом поглощается часть напряжения и ослабляется ток. На фиг. 10 и 11 показаны такие реостаты, служащие регуляторами тока для ванн: на фиг. 10 — реостат для более слабых токов, у которого витки соединены последовательно, а на фиг. 11 — реостат для более сильных токов с витками, соединенными параллельно. Для очень маленьких ванн применяют проволочные реостаты со скользящим контактом, у которых проволока намотана на фарфоровую призму и ток убавляется при помощи пружинящего ползунка.

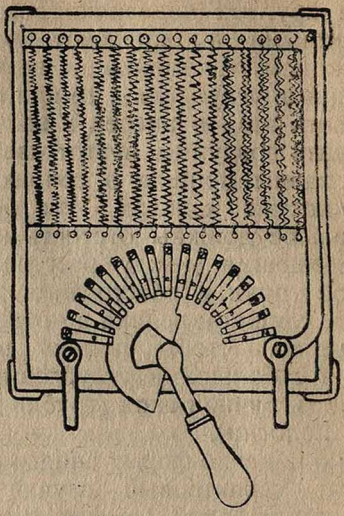
Когда заказывают такой регулятор тока для ванн, то надо ука-

зать наивысшую силу тока и потерю напряжения, т. е. разность между напряжением в сети и напряжением у ванн. Эти реостаты позволяют уменьшать силу тока почти в десять раз.

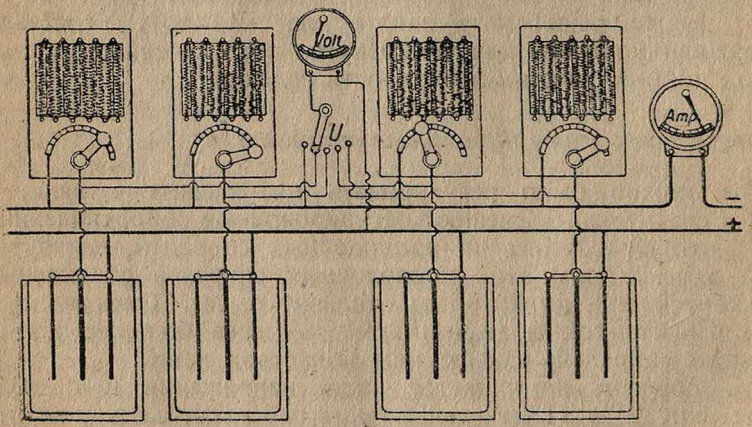
При последовательном включении ванн, если ванны неравномерно завешаны изделиями, то реостат надо включить параллельно ванне,



Фиг. 10. Реостат для слабого тока.



Фиг. 11. Реостат для сильного тока.



Фиг. 12. Переключатель для вольтметра и присоединения ванн к проводам. *U* — переключатель.

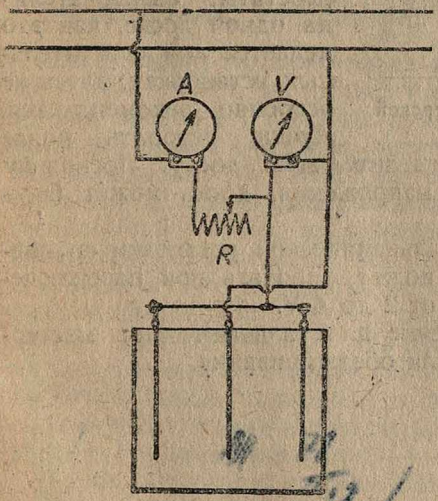
т. е. один зажим реостата соединить со стержнем для анодов, а другой со стержнем для изделий. При помощи этих регулировочных сопротивлений можно через ванны, в которых подвешено меньше изделий, проводить избыточный ток. Но в подобных случаях лучше все же избегать последовательного включения, а применять его

лишь тогда, когда приходится гальванизировать равномерные поверхности изделий.

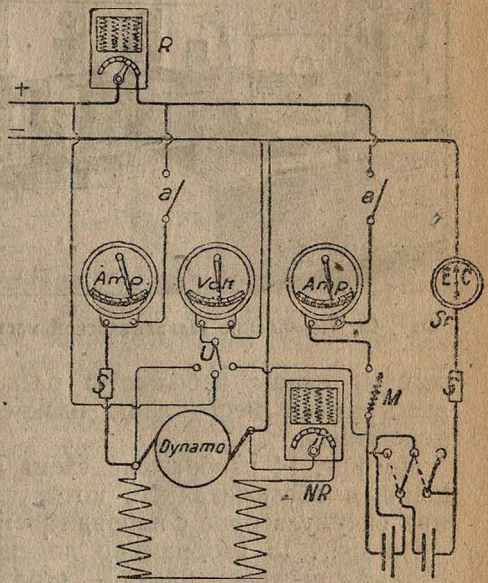
Описание конструкций электрических измерительных приборов не является задачей этой книги. Скажем о них лишь в общих чертах. Различают следующие приборы: амперметры, т. е. измерители силы тока, и вольтметры, т. е. измерители электрического напряжения.

Амперметры ставятся обычно в самой цепи тока, т. е. включаются непосредственно в главную линию тока.

Вольтметры же помещают в ответвлении; это значит, что зажимы вольтметра соединяют (в виде шунта) с концами данной линии тока. Лучше всего конечно иметь отдельный вольтметр для каждой ванны, по крайней мере для каждой постоянно употребляющейся ванны. Если же желают избежать приобретения многих вольтметров, то прибегают к помощи особого переключателя



Фиг. 13. Схема включения ванны.

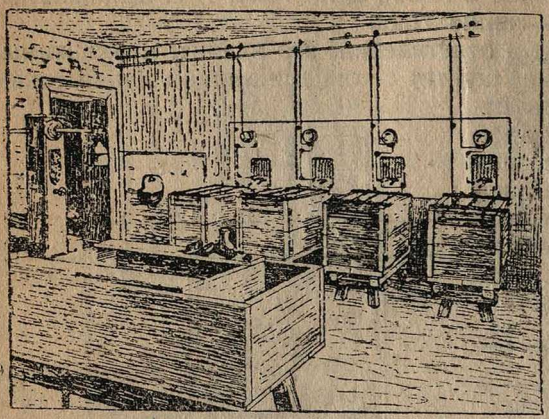


Фиг. 14. Схема включения смешанного производства: *S* — предохранитель; *U* — переключатель вольтметра; *R* — регулятор основного тока; *NR* — регулятор шунта; *A* — выключатель; *M* — минимальный выключатель; *Sr* — стрелка направления тока.

или коммутатора, который дает возможность обойтись одним вольтметром, который можно соединять по желанию с той или иной ванной; надо только, чтобы этот вольтметр был хорошо виден от любой ванны. Принцип действия этого коммутатора ясно виден из фиг. 12; здесь показано также присоединение регулировочных реостатов и главного амперметра; часто гальванические ванны бывают снабжены лишь одним вольтметром. При нормальных условиях, этого достаточно ввиду того, что по закону Ома сила тока прямо пропорциональна напряжению. Но при уменьшенной электропроводности раствора ванны, при сильной поляризации или при плохих контактах, несмотря на правильное напряжение, сила тока может оказаться слишком малой, поэтому лучше снабдить каждую ванну

еще и амперметром. На фиг. 13 показано присоединение измерительных приборов, а реостат дан лишь схематично.

При смешанном применении в производстве и динамомашины и аккумуляторов надо в линию аккумуляторов включить отдельный амперметр, затем автоматический минимальный выключатель, который разъединяет цепь тока, как только, вследствие колебаний напряжения у машины, должно измениться направление тока. Так как количество осадка прямо пропорционально количеству прошедшего через ванну электричества, то к ваннам, служащим для покрытия благородными металлами, присоединяют еще и электрический счетчик. Монтировать всю электрическую арматуру ванн (измерительные приборы, реостаты, выключатели) на одной доске, как это делается при осветительных установках, здесь не особенно рекомендуется. Лучше устроить возле каждой ванны небольшую распределительную доску. Поскольку здесь имеют место лишь низкие напряжения, доска может быть деревянная.



Фиг. 15. Помещение гальванической мастерской.

На фиг. 14 изображена схема гальванической установки со смешанным обслуживанием, которая может работать при переключении аккумуляторов с напряжением от 2 до 4 V.

На фиг. 15 изображено помещение для гальванической мастерской; на переднем плане — стол для обезжиривания.

VI

ОБРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ ДО И ПОСЛЕ ГАЛЬВАНИЗАЦИИ

Предварительная обработка изделий имеет целью придать им чистую металлическую и, по желанию, более или менее гладко полированную, а также матовую наружную поверхность. Она распадается на механическую и химическую.

1. Механическая подготовка

Для придачи металлическим изделиям чистой металлической поверхности можно их обрабатывать щетками из стальной или латунной проволоки, в случае нужды, также помощью песка, наждачного порошка или пемзы, после того как — в тех случаях, когда это необходимо — пленка или окалина были подвергнуты для размягчения действию разбавленных кислот (протрав). Эта обработка («скребение») может производиться либо ручными щетками, либо вращающимися щетками, натянутыми на полировальную машину. В зависимости от твердости металла применяют щетки с проволокой различной твердости и различной толщины. Вращающиеся щетки делают до 2000 об/мин. Не следует подлежащие обработке предметы прижимать к щеткам слишком близко, так как при обработке работают концы проволоки и поэтому проволока не должна перегибаться. В продаже имеются также вращающиеся щетки со мненяющимися пучками проволоки.

После обработки щеткой следует упомянуть о наведении мата специальными щетками для производства мата, проволока которых должна быть тверже, чем подвергаемый обработке металл. В щетках для производства мата работают концы проволоки, и если они шлифуют наружную поверхность, то она будет не матовой, а полированной. У щеток для мата при золочении, состоящих из тончайших проволок, последние крепко вставлены, как у обыкновенной крацовки, но обычно встречаются щетки со свободно насаженными проволочными пучками, т. е. пучками в колечках или на штифтах, которые легко сменяются.

Число оборотов щетки устанавливается в зависимости от твердости метала, поверхность которого подвергается матовой обработке; оно колеблется между 300 и 600 об/мин и доходит при крупной зернистости до 1000 об/мин и больше. При слишком высоком числе оборотов легко образуется вместо желаемого мата своего рода полировка.

При обыкновенной обработке матовой поверхности, предмет прикладывается к щетке в сухом виде, причем так, чтобы касались только концы проволоки; ни в каком случае проволока не должна шлифовать. Для наведения мата точечками в производстве, особенно тонкого мата в часовой промышленности, на предметы, вставленные на дощечках в гуттаперчу, направляется сбоку струя воды в один палец толщиной. При этом предметы несколько раз только быстро подводятся к щетке. Конечно таким образом, чтобы они касались только наружных концов проволоки. Применяемые для тонкого мата щетки имеют особенно длинные проволочные пучки до 12 *см* длины, толщина проволоки очень невелика, примерно от 0,15 до 0,20 *мм*.

Для изделий, имеющих большие выпуклости и вогнутости, очистка вращающимися щетками недостижима; в этом случае выгодно применять «пескоструйное дутье». Благодаря этому достигается хорошая матовая поверхность. Из сопла сильно сжатым воздухом выбрасывается песок, направляемый на наружную поверхность изделия.

Более мелкие массовые изделия очищают в «шлифовальных барабанах», призматических ящиках или круглых барабанах, в которые изделия закладываются с песком или наждаком. Барабан приводится во вращательное движение, благодаря чему изделия трутся до блеска. Рекомендуются барабаны, косо насаженные на оси. При этом изделия не только трутся по длине окружности барабана, но и скользят еще взад и вперед по направлению длины оси; все же эти барабаны мало распространены. Открытые шлифовальные колокола, вращающиеся вокруг наклонной оси, имеют то преимущество, что они позволяют следить за прохождением всего процесса, без необходимости открывать аппарат.

Описанными выше приемами наружная поверхность очищается или ей придается мат. Если же хотят достичь гладкой или блестящей наружной поверхности, следует изделия шлифовать и полировать.

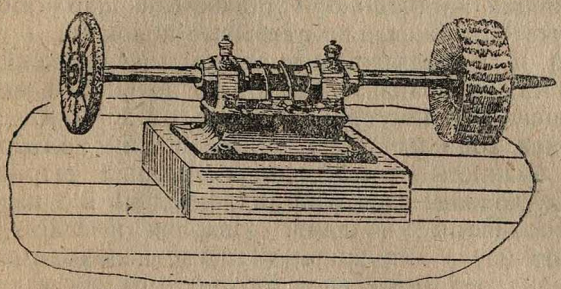
Для «шлифовки» твердых металлов, а именно стали и железа, употребляют наждачные круги, состоящие из наждака или корунда, алунда, корубина карбозилита (карборунд) и т. д. различной зернистости, цементированные связывающим веществом и прессованные кругами. Шлифовка производится сухим способом или с водой, но не маслом, так как масло размягчает связывающее вещество. Для получения хорошей шлифовки применяют деревянные круги, в большинстве случаев обтянутые кожей, или же сплошные кожаные круги, твердые войлочные круги, пробочные или круги из картона. По окружности они покрываются наждаком, который связывается клеем, или наждак наносится неплотно вместе с маслом, как это делается на войлочных кругах. Обычно употребляют три сорта наждака. Предварительная шлифовка производится на крупнозернистых кругах с наждаком № 60—80, более тонкая шлифовка производится на мелкозернистых кругах с наждаком № 00 и окончательная шлифовка на полировальном наждачном кругу с наждаком № 000. Полировка производится также маслом и наждаком от № 00 до 0000 вращающимися щетинными щетками или фибровыми щетками. При тонкой шлифовке или полировке

полировальными кругами также применяется масло или жир для овлажнения кругов или другие подходящие полированные составы (смесь наждачного порошка и сала, воск и т. п.). При шлифовке более тонкими сортами, в тех случаях, когда форма полируемого предмета это позволяет, постоянно меняют направление шлифовки, пока рисы от более грубых сортов наждака не будут устранены.

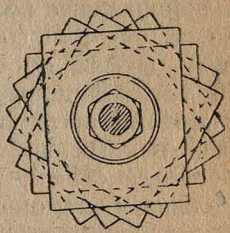
Фиг. 16 показывает полировальную машину, на которой можно установить шлифовальный и полировальный круги, а также крацовку. Ее конструкция видна из фигуры. Шлифовальные и полировальные машины устроены для ременного или непосредственного привода от электромотора.

Для особых целей имеются специальные машины, напр. машины «Велокс» для полировки поверхностей, а также машины с ленточной шлифовкой.

За шлифовкой следует полировка на деревянных кругах, обтянутых замшей, сукном или войлоком, или кругах, целиком состоящих из войлока или суконок (швабра). Последний состоит из че-



Фиг. 16. Полировочная машина.



Фиг. 17. Матерчатый круг.

тырехугольных лоскутов из сукна, фланели, бязи, саржи, которые накладываются, как показано на фиг. 17, друг на друга и придавливаются металлическими шайбами, или кругло нарезанных и спирально вместе сшитых. Эти швабры делают от 2000 до 3000 об/мин.

На полировальных кругах изделия полируются до глянца с помощью полировочных материалов, в большинстве случаев применяемых вместе с маслом или жиром. Эти полировочные материалы также бывают различной тонкости и, смешанные с жиром, имеются в продаже как полировочные составы.

Важнейшими полировочными средствами являются: окись железа (шлейфрот, крокус, парижский и английский крокусы), инфузорная земля (трепел) и обожженный чистый доломит (венская известь), дальше окись хрома (зеленая), в особенности для твердых материалов. При употреблении венской извести шлифовальный круг обычно увлажняется стеариновым жиром. Полировочные материалы должны применяться соответственно металлу, подлежащему полировке.

Шлифовальные и полировочные составы обычно встречаются в готовом виде. Пригодные для различных металлов составы можно найти у Краузе: «Рецепты для машиноделательной и металлической промышленности», библиотека техника, т. 370.

При полировке барабанами или в открытых колоколах, к изде-

лиям применяют опилки, кожаные обрезки и т. п., смешанные с упомянутыми полировочными средствами.

При шлифовке и полировке следует озаботиться о тщательном отсасывании производимой пыли (эксгаустор).

Важно также, чтобы отдельные шлифовальные и полировальные порошки сохранялись бы так, чтобы при пользовании ими более крупнозернистый порошок не попадал бы в помещение для более тонкого. Следует поэтому оставить способ хранения в ящиках с несколькими отделениями или с постановкой непосредственно рядом несколько ящиков. Лучше ставить их один на другой так, чтобы более тонкие сорта ставились бы на грубые.

Полированные с маслом изделия после полировки должны быть освобождены от полировочной грязи обработкой их шваброй или обтиркой тончайшей сухой венской известью или обработкой щетками с мыльной водой, слабой щелочью или бензином или трихлорэтиленом.

Полировка шариками. Подлежащие полировке изделия помещаются вместе с подходящей жидкостью и стальными шариками или штифтами в закрытые барабаны или открытые колокола (см. шлифовальные колокола) и приводятся во вращательное движение по окружности со скоростью приблизительно от 25 до 60 *м* в минуту (от 15 до 45 вращений в минуту) на время от 20 мин. до 10 час. Жидкость, мыльная вода или вода с особенными полировальными материалами, цианистый калий, двууглекислый натрий, нашатырный спирт и т. д. должны занять приблизительно в 2 раза больший объем, чем заполняемые изделия. Изделия и шарики должны быть очищены от масла или жира, в случае необходимости изделия должны быть предварительно протравлены. В полировальный барабан не должен попасть песок или глина.

Для достижения тонкой полировки (до блеска) необходимы несколько следующих один за другим процессов, в конце следует многократно полировать досуха в барабане с кожаными обрезками.

Перед употреблением следует хорошо прополоскать барабаны теплой водой и затем еще раз холодной водой. Барабаны должны быть наполовину заполнены полировочным материалом. Вода должна быть всегда прозрачной и пена белой. Полировальные шарики должны всегда лежать внизу полировального раствора; целесообразно перед полировкой шарики или штифты вращать в течение 10—15 минут в барабане, в растворе цианистого калия или едкого натра 1 : 10, которые перед закладкой в барабан подлежащих полировке предметов надо отрясти.

Шарики и штифты должны иметь возможно различные диаметры. При тяжелых предметах заполняемые детали должны составлять одну пятую веса шариков, а для жестяных изделий лишь одну десятую. После полировки содержание барабана опорожняется в решето, на котором изделия остаются лежать, в то время как раствор и шарики падают в находящийся под решетом ящик.

Полировальные шарики имеют диаметр от 1 до 10 *мм*, штифты от 0,8 до 1,5 *мм* диаметра и 8—12 *мм* длины. Потребление энергии барабаном колеблется от 0,1 до 1,5 *л. с.* Если изделия непосредственно после промывания водой не кладутся в ванну, то они по-

гружаются в кипящую воду и сушатся в свободных от смолы опилках.

Так как полировочный эффект тем больше, чем больше вес шариков, действующих на полируемый предмет, и он всегда должен быть покрыт шариками, то в настоящее время строятся барабаны с большим диаметром и незначительной длиной.

Алюминиевые изделия не должны после полировки промываться водой, их вращают в барабане с часто сменяющимися опилками, пока они не высохнут.

2. Химическая обработка

Предварительная химическая обработка имеет целью протравить нечистую наружную поверхность изделий или, как уже сказано было, по крайней мере ее смягчить для облегчения механической обработки, и с другой стороны, удалить приставший к наружной поверхности жир. «Обезжиривание» может быть произведено погружением изделий в горячую калиевую или натриевую щелочь (1 ч. едкого натрия на 10 ч. воды), причем происходит омыление жиров, и таким образом, в особенности при последующей обработке щетками, он легко отделяется от наружной поверхности. Для металлов, подвергающихся действию щелочи, они берутся более слабыми (1 : 20) или заменяются раствором соды.

После погружения в щелочь предметы хорошо промываются и чистятся щетинной щеткой месивом, состоящим из равных частей едкой извести и отмученного мела. После хорошего прополаскивания водой вся наружная поверхность должна равномерно обтекать.

Так как известь действует на кожу, то в настоящее время в продаже появились под разными названиями лучшие обезжиривающие средства. Другие обезжиривающие вещества содержат наряду с едким натром некоторое количество цианистого натрия и жидкого стекла.

Если изделия плохо переносят действие этих щелочей, то их нужно погружать в жирорастворяющие жидкости. Такими являются. бензин, бензол, а также эфир, терпентиновое масло и четыреххлористый углерод и в настоящее время трихлорэтилен (кратко называемый три). Для первой очистки можно также применять керосин. Бензин и эфир крайне огнеопасны. При применении терпентинового масла и четыреххлористого углерода следует потом прополаскивать спиртом. Лучше всего пользоваться двумя-тремя сосудами с жирорастворяющей жидкостью, так напр. для бензина: первый сосуд содержит самый нечистый, давно употребляемый бензин, и он служит для первого грубого обезжиривания, последний содержит чистый, свежий бензин, служащий для последней основательной очистки от жира (лучше всего употреблять ящики для полоскания с плотно закрывающимися крышками во избежание слишком сильного испарения жидкости). Затем очищают жидкость фильтрацией и в заключение — перегонкой. Специальными фирмами по гальванопластике выпущены в продажу соответственно сконструированные столы для промывки.

В последнее время для гладких массовых изделий все больше применяется электролитическое обезжиривание. Подлежащие обез-

жириванию предметы подвешиваются в ванне как катод; электролит обычно состоит из гидратов окисей и карбонатов (приблизительно, 1 ч. каустика на 2 ч. углекислой щелочи, вместе приблизительно 50 *г* на 1 *л* воды) с добавлением щелочных цианидов и иногда он еще содержит хлориды, трехнатровые фосфаты и пенящиеся вещества.

Испытанный состав: 6 *кг* едкого натрия, 0,5 *г* цианистого натрия, 300 *г* хлораммония, 3—4 *л* жидкого стекла на 100 *л* воды.

Для всех металлов, за исключением цинка, рекомендуется также следующий состав: 5 *кг* едкого калия, 5 *кг* едкого натрия, 2 *кг*. цианистого калия на 100 *л* воды.

Когда устанавливаются несколько обезжиривающих ванн, можно их приспособить к металлам, подлежащим обезжириванию; для железа и мельхиора применяют наиболее сильные электролиты, напр.: 15 *кг* едкого натра, 5 *кг* поташа, 5 *кг* цианистого калия, 1 *кг* хлористого натрия на 100 *л* воды.

Для латуни более слабые, напр.: 10 *кг* едкого натрия, 3 *кг* цианистого калия, 1 *кг* поташа на 100 *л* воды.

Для свинца и британского металла: 10 *кг* едкого калия, 2 *кг* цианистого калия на 100 *л* воды.

Для цинка растворы сильных едких щелочей не должны применяться. А. О. Шеринг-Кальбаум рекомендует: 15 *кг* цианистого калия, 2 *кг* винного камня на 100 *л* воды.

Ванны целесообразно вначале несколько подогреть; в дальнейшем они нагреваются сами прохождением тока. Обезжиривают током плотности от 5 до 10 $А/дм^2$ и применяют напряжение от 5—10 V. Подвешивающие провода должны быть достаточны для этой силы тока.

Анодами служат железные листы, соответственно никелированные, иногда и железный резервуар ванны. Под действием тока, на изделиях, подвешенных в качестве катода, образуется щелочь, которая, как описано уже при обезжиривании в натриевой щелочи, нерастворимый в воде жир превращает в растворимое в воде мыло. Большая часть жира однако также механически отталкивается образующимся на катоде водородным газом и таким образом при обезжиривании электролизом могут быть удалены даже неомыливающиеся минеральные масла.

Так как при электролитическом обезжиривании большая часть жира не омыливается и всплывает на поверхности ванны, представляется важным предупредить новое приставание жира к изделиям при их изъятии. Это производится либо осторожным отсасыванием щелочи с поверхности и затем очисткой этой щелочи путем отделения жира на основе различных удельных весов и потом фильтровальных прессов, либо другими аппаратами, при посредстве которых барабаны, с подвешенными на них изделиями, медленно передвигаются по ванне, поверхность которой разделена перегородкой таким образом, что обезжиривание происходит в первом отделении, а изъятие изделий из второго, поверхность которого свободна от жира. При более простых аппаратах, путем прибавки небольшого количества щелочи, слой жира отводится в боковое отделение обезжиривающей ванны, в котором грязь оседает на дно, жир поднимается кверху, и очищенная щелочь по-

средством установленного на срединной высоте крана может быть вновь извлечена.

Обезжиривание электролизом пригодно особенно для небольших массовых предметов с правильной поверхностью. Для более сложных предметов дальнейшая обработка щетками месива, состоящего из извести и отмученного мела, в большинстве случаев представляется необходимой. Эта последующая обработка применяется также в большинстве случаев при обезжиривании бензином. Прибавляя металлические соли в обезжиривающую ванну изделия одновременно можно подвергать предварительному покрытию медью или латунью. Проктор рекомендует напр. для обезжиривания и одновременного предварительного покрытия медью следующий состав для ванны: едкого натрия — 170 *г*, кальцинированной соды — 170 *г*, растворимого стекла — 28 *г*, кремнекислого алюминия (силиката) — 7 *г*, цианистого натрия — 28 *л*, цианистой меди — 28 *г*, воды — 3,8 *л*. Ток применяется плотностью 3—5 А/*дм*² и напряжением 2—6 V при 18—20° С. Процесс продолжается от 2 до 3 мин.

Можно также вышеприведенные ванны для обезжиривания применить для предварительного покрытия медью, если только содержание цианистого калия уменьшить приблизительно на половину и добавить 2—3 *кг* на 100 *л* медного трисалита или двойной циановой соли меди и калия.

И для предварительного покрытия кадмием можно применять обезжиривающие ванны с едким калием путем добавления кадмиевого трисалита или двойной соли цианового кадмия и калия.

Для массового обезжиривания металлических частей построены специальные автоматические машины, которыми медленно передвигаемый через машину груз, подлежащий очистке, обрызгивается со всех сторон горячей водой с соответствующими примесями. Обезжиривание занимает только 1—2 мин., так как температура моющей и ополаскивающей жидкости достигает 100° С, и части сушатся воспринятой теплотой.

Для травления изделий применяют, в зависимости от металла, подлежащего обработке, различные смеси кислот. Во всех случаях травлению должно предшествовать тщательное обезжиривание и иногда очистка от лака.

Пленку окалины у железа и корку у чугуна растворяют травлением разбавленной серной кислотой (1 : 10 и 1 : 15) или соляной кислотой. Ржавчину можно удалить, если изделия положить на несколько дней в керосин и потом подвергнуть обдирке, или погрузить в концентрированный раствор хлорного олова. Можно удалить ржавчину также в натриевой щелочи в присутствии цинка в кусках (Управление по испытанию материалов, Берлин). Обработанные кислотами железные части легко потом ржавеют под осадком, поэтому рекомендуется железные предметы после травления слегка полоскать в воде с добавлением небольшого количества едкой щелочи или соды.

Сернокислотную и солянокислую протраву для железа дополняют соответствующим высокомолекулярным органическим веществом, известным под названием «шпарбейцен», введенным д-ром Фогель; на 100 *л* протравы от 1 до 2 *кг* добавочной протравы д-ра Фогель. Они действуют так, что растворяются только окиси и не затраги-

вается полированное железо, и предупреждают этим потери в металле и кислоте и чрезмерное развитие вредных для здоровья травильных паров.

Вместо протравы серной кислоты употребляется также для чугунных изделий 1—1,5%-ный раствор фтористоводородной кислоты в деревянных чанах (так как железные и гончарные сосуды она сильно разъедает). Она не только растворяет окалину, но и приставший формовочный песок. Деревянные чаны можно выложить изнутри свинцом и снаружи обложить горячим асфальтовым покровом или предохранить их еще покраской асфальтовым лаком. Фтористоводородная кислота сильно разъедает кожу и ногти на пальцах, поэтому рабочим рекомендуется носить резиновые перчатки. Вредно действуют и пары, особенно на зубы, и следует озаботиться хорошим отводом образующихся паров и также рекомендовать рабочим носить респиратор.

Были предложены также смеси фтористоводородной и серной кислот, но все же следует предпочесть как протраву чистую фтористоводородную кислоту 15° Bé.

Во время войны особенно много применяли бисульфат (кислый сернокислый натрий) как суррогат серной кислоты. Употребляли в большинстве случаев соответственный до 50° С нагретый раствор 21 *кг* на 100 *л* воды или 24 *кг* бисульфата натрия и 12 *кг* поваренной соли на 100 *л* воды. Эти соли образовывали свободную соляную кислоту.

Для травления железных и стальных предметов, также и предметов из цинка, применяют концентрированную азотную кислоту, к которой добавляют немного глянцевой сажи, а для цинка также смесь равных частей концентрированной азотной и серной кислот.

Для травления используют также кислотные остатки, образующиеся на аноде при электролизе подходящих растворов. При этом отталкиваются также тонкие слои жира от подлежащих травлению предметов. Большого применения электролитическое травление не получило.

Медь и медные сплавы обрабатываются обычно специальными протравами для меди и медных сплавов. Обычно имеется предварительная протрава и протрава до глянца.

Предварительная протрава:

200 вес. ч. азотной кислоты 36° Bé;
1—2 „ „ глянцевой сажи;
1—2 „ „ поваренной соли.

Предметы погружаются в эту предварительную протраву до тех пор, пока наружная поверхность не будет чистой, затем хорошо полощут, погружают в кипящую воду, после чего они от воспринятой теплоты быстро сушатся и затем погружаются на короткое время в протраву до глянца.

Протрава до глянца:

75 вес. ч. азотной кислоты 40° Bé;
100 „ „ серной „ 66° „
1 „ „ поваренной соли.

После этого изделия тщательно промываются и кладутся в ванну. Места спайки должны после обработки специальной протравой быть очищены до блеска пемзой.

Государственное физико-техническое управление рекомендует следующие протравы для меди и медных сплавов.

Предварительная протрава:
2 *л* азотной кислоты 40° Bé;
20 *см*³ концентрированной соляной кислоты;
Протрава до глянца:
1 *л* азотной кислоты 40° Bé;
1 „ серной „ 60° „ ;
10 *г* глянцевой сажи.

В отличие от применяемых у нас протрав для медных сплавов возможно концентрированных кислот, Грахамом были рекомендованы для блестящего травления сильно разбавленные водой смеси кислот, которые применяемы как для меди, так и для мельхиора. Так же как мы применяем предварительную протраву и протраву до блеска, Грахам различает ванны для очистки и ванны для глянца. Обе составляются из серной кислоты с уд. в. 1,84 (66° Bé), азотной кислоты с уд. в. 1,17 (21° Bé). Ванна для очистки состоит из 700 $г = 380$ *см*³ серной кислоты, 100 $г = 72$ *см*³ азотной кислоты, 5 $г = 4$ *см*³ соляной кислоты и 544 $г = 544$ *см*³ воды; ванна для глянца состоит из 300 $г = 435$ *см*³ серной кислоты, 100 $г = 72$ *см*³ азотной кислоты, 2,5 $г = 2$ *см*³ соляной кислоты и 491 $г = 491$ *см*³ воды.

Скорость растворимости меди пропорциональна концентрации азотной кислоты, а для цинка концентрации соляной кислоты. Сила действия протравы зависит от соотношения серной кислоты и воды от температуры. Повышение температуры ускоряет растворение меди и задерживает растворение цинка. Повышение же температуры свыше 50° С ведет однако к скорому распаду травильной ванны.

Для наведения мата на изделия необходимо вначале названную концентрированную протраву подогреть и изделия положить в протраву на более длительное время. Лучшая протрава для наведения мата составляется по следующему рецепту: смешиваются

300 вес. ч. азотной кислоты 36° Bé;
200 „ „ серной „ 66° „
1—2 „ „ поваренной соли.

и после охлаждения добавляют 1 вес. ч. цинкового купороса, растворенного в 5 вес. ч. воды.

Предметы травятся в обычной предварительной протраве для меди и медных сплавов, а потом, в зависимости от нужного мата, погружаются на более или менее продолжительное время в протраву для мата, и так как они приобретают глинистый оттенок, то их коротко пропускают через протраву до глянца. При слишком длительной задержке в протраве до глянца мат опять теряется.

Так называемая французская протрава для наведения мата, при помощи которой достигается очень тонкий мат на медных сплавах и мельхиоре, имеет следующий состав: 1 *кг* азотной кислоты смешиваются с 1 *кг* серной кислоты и затем добавляется 50 *кг* хлористого аммония в кусках, 50 *г* серного цвета и 50 *г* глянцевой сажи. Предварительно в азотной кислоте растворяют 50 *г* цинка. Протрава подогревается в керамиковом горшке, устанавливаемом в сосуде с горячей водой. Протрава должна иметь температуру около 50° С. Применяются концентрированные кислоты; в общем, добавлением

концентрированной серной кислоты достигается блестящий мат, а добавлением азотной кислоты — более тусклый.

Очень тонкий мат достигается для медных сплавов также раствором 200 *г* хромокислого калия, 60 *г* серной кислоты и 1 *г* поваренной соли в 1 *л* воды; эта протрава применяется в производстве металлических пластинок. Алюминий для покрытия матом травится в насыщенной поваренной солью 10%-ной натриевой щелочи.

Добавленная к вышеприведенным протравам поваренная соль распадается, причем освобождается хлор, глянцевая сажа восстанавливает азотную кислоту в азотистую. Выделяющиеся при травлении пары крайне ядовиты; следует поэтому производить работу в открытом месте или обеспечить хорошую тягу.

Травление до блеска мельхиора (альпака) лучше всего производить тремя рабочими процессами.

1. Травление. Части кладутся в протраву, состоящую из 10 *л* воды, 3 *л* серной кислоты (64° Bé) на ½—1 час. Протрава соответственно подогревается до 25—30° С.

2. Предварительная протрава в растворе азотной кислоты (36—40 Bé) — 10 *л*, соляной кислоты — 50 *г* и 0,2 *л* глянцевой сажи, растворенной в азотной кислоте.

3. Травление до блеска. 3 *л* азотной кислоты и 5 *л* серной кислоты, 30—50 *г* поваренной соли, 0,3 *л* глянцевой сажи, разведенной в азотной кислоте. Травление должно производиться с обязательным отводом сильно при этом выделяющихся паров. Белые пятна на изделиях образуются вследствие недостаточного предварительного травления или от приставших частиц жира.

Хорошие, предохраняющие рабочих, травильни встречаются еще относительно редко. Но теперь уже специальные фирмы снабжают и небольшие предприятия пригодными для них конструкциями травильных установок. Больше внимания, чем до сих пор, следовало также уделять нейтрализации сточных вод. Из употребленных протрав следовало бы всегда извлекать обратно растворенную в ней медь путем прибавки в разбавленную протраву железного лома. Установки подобного рода поставляются напр. «Германскими гончарными и каменными заводами» в Шарлоттенбурге.

При обезжиривании щелочами на изделиях образуется пленка, которая должна быть удалена «декапированием».

Железо, сталь и цинк погружают на короткое время в разбавленную серную кислоту (1 : 20), обрабатывают еще раз щеткой, погруженной в известковую кашицу, и хорошо прополаскивают.

Свинец, британский металл и т. п. могут быть декапированы в воде, совсем слабо подкисленной азотной кислотой, но лучше это делать механическим путем.

Медь и медные сплавы погружают в раствор цианистого калия 5—7 *г* (достаточно 60%) в 100 ч. воды, хорошо промывают и немедленно кладут в ванну.

При гальванизации нержавеющей стали обычные способы травления недостаточны. Для получения чистой грунтовки травление производится электролизом, где катодом служит сталь, анодом — свинцовые пластинки, в 25%-ной серной кислоте или 30%-ной соляной кислоте при температуре приблизительно 60° С и напряжении в ванне 4—6 V.

Рабочий процесс следующий: 1) электролитическое обезжиривание в растворе поташа; 2) промывка; 3) электролитическое травление; 4) промывка; 5) оба повторить; 6) на короткое время погрузить в концентрированную соляную кислоту; 7) промывка; 8) никелирование или серебрение. Предметы должны оставаться в кислотной ванне до того, пока не наступит сильное выделение водорода (см. также предварительную обработку алюминия).

3. Обработка изделий во время и после гальванизации

Изделия, которые нельзя сейчас же положить в ванну, помещают в раствор винного камня, 10 *г* на 1 *л*; после декапирования изделия не следует оставлять на продолжительное время на воздухе.

Гальваническое осаждение часто бывает пористым и ситообразным. Поэтому при осаждении толстых слоев предметы должны несколько раз выниматься из ванны и обрабатываться мягкой металлической проволочной щеткой, дабы вертикальные стенки были бы обложены и вдавливались бы в поры. Эта обработка щеткой производится не в шлифовальном цеху, а в самом помещении для гальванизации. Следует безусловно предупредить загрязнения изделий пылью и т. п. или прикасание жирными пальцами. После обработки щеткой и возможного повторного обезжиривания изделия сейчас же опять кладутся в ванну.

Осадки никогда не обрабатываются щеткой сухими, а всегда смачиваются при этом отваром мыльного корня, пивными дрожжами и т. п. Толщина и твердость проволоки, из которой состоит щетка, определяются естественно в зависимости от характера осадков; следует обратить при этом внимание также на окраску, так как при шлифовке проволока легко может окрасить осадок. При обсуждении отдельных процессов по этому поводу сказано все необходимое.

После изъятия готовых изделий они должны быть сейчас же основательно промыты. В порах легко застревает жидкость, которая в дальнейшем допускает образование пятен. Самое верное, если химическим путем эти остатки ванной жидкости обезвреживают; изделия, бывшие в кислотных ваннах, — известковым молоком или раствором соды, бывшие в ваннах цианистого калия, — разбавленными кислотами или раствором винного камня.

После промывки следует тщательно просушить изделия. Обычно их погружают в горячую воду, вследствие воспринятой от этого теплоты они сушатся скоро. Потом их протирают нагретыми и предварительно просеянными древесными опилками несмолистого и свободного от дубильных кислот дерева (клен, тополь, липа, бук) и помещают еще иногда в сушильный шкаф при температуре 80—90° С. Для трудно осушиваемых изделий, потеющих впоследствии частей — оправдали себя нагревающиеся опилочно сушильные барабаны. Их преимущество в том, что они предупреждают длительное потение гальванизированных изделий и желтоватый тон при никелировке.

Для просушки без опилок употребляют центробежные скоросушилки (Бр. Хейне в Фирзен). Части помещаются в перфорирован-

ный быстро вращающийся барабан, где переворачиваются и одновременно сушатся вдуваемым горячим воздухом. В сушильных барабанах без опилок, фирмы «Ридель и Зельх» в Нюренберге, изделия проходят в течение 5—8 мин. через перфорированный, снизу подогреваемый барабан.

Потом осадки подвергаются полировке. Это производится швабрами или деревянными кругами, обтянутыми сукном или войлоком с применением венской извести, крокуса и т. д. Осадки драгоценных металлов, для предотвращения большой потери металла, неотвратимой при применении вращающихся кругов, полируются полировальной сталью и полировальным камнем (кровавик), причем их смачивают при этом мылистыми жидкостями, отваром мыльного корня и т. п.

4. Лаковое покрытие

Для достижения декоративных эффектов бывает часто, что производится осаждение нескольких металлов один рядом с другим, напр. предметы частично золотятся, частично серебрятся или еще местами окрашиваются. В этих целях необходимо, чтобы части изделий, на которых не должно происходить осаждения, покрывались бы соответствующим лаком. Впоследствии этот лак отмывается.

Такие лаки для покрытия можно иметь готовыми. По Лангбейну можно самому составить такой лак, растворяя асфальт или дамаровую смолу в скипидаре с добавлением мастики. Следующие рецепты оправдали себя.

В железном эмалированном котле осторожно распускают

200 вес. ч. асфальта
200 „ „ гарпиуса
200 „ „ пчелиного воска.

Затем снимают массу с огня, дают ей немного охладиться и прибавляют затем 100 вес. ч. терпентинного масла, после чего котел ставят еще раз на огонь и осторожно подогревают. Лак тогда готов для употребления и наливается в плотно закрывающиеся жестянки.

Превосходный лак для крытия получается также из:

400 вес. ч. желтого воска
400 „ „ асфальта
100 „ „ черного пека
100 „ „ светлого бургундского пека.

Эти составные части сплавляются вместе и во время плавления прибавляют еще 400 вес. ч. асфальта в порошке. Затем массу держат так долго подогретой, пока проба, охлажденная на камне, при сгибании не сломается. Когда этот момент наступил, сплав снимают с огня, немножко охлаждают и, перемешивая, дополняют 3000 вес. ч. скипидара.

Лак для покрытия после нанесения должен быть очень хорошо просушен в сушильном шкафу и потом, чтобы он затвердел, его нужно положить в очень холодную воду.

Готовые изделия, как напр. посеребренные или никелированные, для предохранения их от влияния воздуха, также часто покры-

ваются еще слоем лака. В этом случае употребляются большей частью бесцветные лаки или цапоны, которые наносятся погружением, обрызгиванием или покраской. Перед лакировкой следует изделия тщательно высушить и слегка подогреть и потом уже сушить при умеренной температуре.

5. Предварительная обработка алюминия

Гальваническое осаждение на алюминии представляет особые трудности. Имеются многочисленные указания относительно тех способов, которые при этом надлежит применять. Приводиться они не будут за ограниченностью места; следует лишь указать на литературу о патентах или на книгу Краузе: «Алюминий и его сплавы, свойства, добыча, обработка и применение», и на Эрдмана: «Алюминий», Техническая библиотека, т. 342.

Можно положить алюминиевые изделия в 10%-ный едкий натрий, пока не наступит выделение водорода; промывают их и потом погружают в 1—2%-ный раствор фтористоводородной кислоты или соляной кислоты. Затем хорошо промывают водой. Правда, этот способ неприменим к полированным изделиям. Их обезжиривают лучше всего жирорастворяющими средствами.

В большинстве случаев применяют однако для травления алюминия по предложению акц. об-ва «Алюминиевая промышленность» в Нейхаузене горячую, приблизительно 10-процентную натриевую щелочь, насыщенную поваренной солью, при помощи которой достигается матово-серебряная окраска. Предметы погружаются на 10—20 сек., тщательно промываются и обрабатываются щеткой, тонкой пемзой, еще раз погружаются до наступления выделения газов, вновь тщательно промываются и сушатся опилками. При этой обработке алюминиевые сплавы, содержащие медь, становятся в этой протраве черно-коричневыми, после хорошей промывки их погружают в концентрированную азотную кислоту, опять основательно промывают и кладут изделия в ванну или сушат их опилками.

Для наведения мата на алюминий его вначале погружают в горячую натриевую щелочь, пока не наступит сильное образование газов и после промывки оставляют длительно лежать в концентрированной азотной кислоте. Натриевая щелочь растворяет алюминий, но не другие, содержащиеся в нем металлы, как железо или медь; кислота растворяет эти металлы, оставляя алюминий пассивным.

Так как на алюминий сильно действуют как свободные кислоты, так и свободные щелочи, следует избегать излишков этих веществ в ваннах. Устанавливаются также ванны с восстановительными средствами или применяются средства, задерживающие действие раствора на алюминий, спирт, глицерин и т. д. (патент Микс и Генест, Шенеберг — Берлин) или сгущают ванну нейтральными солями (соли хлористой кислоты, нитраты или сульфаты легких металлов), дабы затруднить действие раствора на алюминий.

Были предложены и безводные электролиты, как напр. с высоким содержанием глицерина, и наконец обработка наружной поверхности алюминия вжиганием металлических слоев, как это принято в керамическом производстве.

Акц. об-во «Алюминиевая промышленность» в Нейхаузене реко-

мендует следующий способ. Предметы обрабатываются наждаком или пемзой и затем погружаются в разбавленную натриевую щелочь, пока всюду не станут образовываться газы в большом количестве, тогда их промывают концентрированной азотной кислотой и покрывают медью в ванне, состоящей из 100 *г* медного купороса и 60 *г* концентрированной азотной кислоты 30° Bè (уд. в. 1,334), растворенных в 1 *л* воды. Ток должен быть включен до подвешивания предметов. Поверхность анода выбирают приблизительно равной поверхности изделий. Пригодная плотность тока от 1 до 1,7 А/*дм*²; при небольшом расстоянии электродов нужно напряжение примерно в 1 V, но рекомендуется применять несколько более высокое напряжение, примерно 4 V. Изделия не должны быть оставлены в ванне более чем на 10—20 мин., так как при слишком больших осадках последние легко отслаиваются. На осаждение меди могут конечно быть наслоены другие гальванические осадки. В настоящее время рекомендуется для тех же целей осаждение кадмия (см. Осаждение кадмия).

По Канак и Тасили алюминиевые изделия первоначально декапируются в насыщенном кипящем растворе поташа, промываются и обрабатываются известковой кашицей, мелом или пемзой, вновь промываются и потом помещаются на несколько минут в 2%-ный раствор цианистого калия, еще раз промываются и после того погружаются в раствор 1 *г* железа в 500 *г* соляной кислоты и 500 *г* воды, т. е. в сильнокислотный раствор хлористого железа, и держат его до того момента, пока алюминий, на который осаждается железо, не приобретет муаровой поверхности. После еще одной промывки можно уже никелировать, и Канак и Тасили рекомендуют ванны из хлористого никеля вместо таковых из сульфата-никеля.

Вместо погружения в подкисленный раствор хлористого железа предлагается также электролитическая обработка в таком растворе: ванна должна быть состава 200 *г* хлористого железа и 175 *г* хлористого кальция на 1 *л* и подкислена разбавленной соляной кислотой. Предметы при 50° С в течение от ½ до 1 мин. служат катодами, а после обратного направления тока — анодами до того, пока не образуется тонкий слой железного осадка. Плотность тока составляет при этом приблизительно 3 А/*дм*².

Согласно д-ру Вогринц и д-ру Халла (Metall, 1914), соответственно подготовленные алюминиевые изделия потом цинкуются в ванне, приготовленной при 30—40° С из 40 *г* цинк-цианистого калия, 150 *г* соды и 50 *г* едкого натра, в течение 1—2 мин. при напряжении 2—3 V и расстоянии между электродами 10—15 *см*. Анодом служат железные пластинки. Обрабатываемые предметы должны покрыться равномерным серым цинковым осадком, который при проведении пальцем не должен сходить, и покрываются большим количеством пузырьков газа. Они нуждаются еще только в промывке и без дальнейшего могут быть помещены в никелевую ванну или медную и латунную ванну с цианистым калием.

Согласно английским и американским докладам чистый алюминий и различные алюминиевые сплавы требуют различной обработки, но подготовительная обработка всегда сводится к тому, чтобы сделать наружную поверхность шершавой, дабы облегчить приставание осаждающегося металла. Шершавость производится либо песко-

струйным способом, либо пемзой, причем все остатки песка или пемзового порошка должны быть тщательно удалены. В большинстве случаев после обезжиривания, для которого особенно рекомендуется подогретый свыше 90° С раствор 22,5 *г* карбоната натрия и 45 *г* бикарбоната натрия в 1 *л*, и иногда — еще травление в фтористоводородной кислоте (одна часть 50%-ной кислоты на 9 ч. воды, или ½ ч. фтористой кислоты, ½ ч. азотной кислоты на 9 ч. воды) — применяется погружение в один из следующих растворов.

Для чистого алюминия: 805 *см*³ воды, 89 *см*³ соляной кислоты с уд. в. 1,18 и 226 *г* хлористого никеля на 1 *л*.

Для обычных сплавов — один из следующих растворов:

1) 500 *см*³ воды, 500 *см*³ соляной кислоты, 1 *г* железа (см. выше Канак и Тасили).

2) 667 *см*³ воды, 335 *см*³ соляной кислоты, 400 *г* хлористого никеля.

3) 500 *см*³ воды, 500 *см*³ соляной кислоты, 4 *г* марганцевого купороса.

При всех способах однако главное — это быстрая и чистая работа, дабы алюминий не окислялся, пока не произойдет осаждение.

Следует отметить, однако, что сама по себе гальваническая обработка алюминия ведет к образованию гальванических токов между алюминием и металлом, служащим для перекрытия, которые содействуют сильному разрушению металла. Таким образом гальваническое покрытие должно применяться только тогда, когда оно представляется безусловно необходимым.

VII

СОСТАВЫ ВАНН И РАБОТА НА ОТДЕЛЬНЫХ ВАННАХ

1. Никелевые ванны и никелевые осаждения

Чисто белый цвет никеля, его высокая способность к полировке и стойкость по отношению механических воздействий и по отношению атмосферных влияний, превосходящая также и свойства серебра, которое чернеет от сероводорода, содержащегося в воздухе, привели к тому, что этот металл всего чаще применяется для покрытия других металлов.

Удельный вес гальванически осажденного никеля равняется 8,6; накладка 1 *дм*^{2} основной поверхности в 1 *мм* толщины будет таким образом весить 86 *г*. 1 А осаждает теоретически в 1 час 1,094 *г*, принимая в соображение выход по току в общеупотребительных ваннах от 90 до 95% равный 1 *г*. Таким образом на поверхности 1 *дм*^{2} толщина слоя будет равна 0,012 *мм;* при помощи этого показателя можно легко вычислить потребное время для прочих толщин покрытий.

Ввиду того, что никель благороднее железа и образует с железом гальванический элемент, в котором железо является растворимым электродом, никелевое покрытие не предохраняет железа от ржавчины, — напротив, оно еще способствует процессу коррозии.

Никелевый слой может защищать от ржавления только в том случае, когда он отложен беспористо и образует сплошную плотную пленку.

На основании опытов установлено, что для этого необходимо доводить толщину покрытия до 0,025 *мм*; большинство покрытий никелем однако значительно тоньше, чаще всего только 0,005 *мм* и еще меньше, в аппаратах массовой гальванизации только 0,002 *мм*.

Никель очень медленно растворяется в разбавленной серной кислоте и несколько лучше в соляной; в разбавленной азотной растворяется легко. Азотная кислота уд. в. 1,52 никеля не растворяет (пассивирование).

1. Никелевые ванны. Для составления никелевых ванн необходимо применять самые чистые химикалии. Главным образом находят применение следующие никелевые соли: двойная соль сернокислого никеля и аммония, сернокислый никель (никелевый купорос), первая как двойная никелевая соль, вторая как одинарная соль, затем хлористый никель, реже употребляется бензойная, лимоннокислая — виннокислая, молочная, фосфорная, сульфоновая и эфиросернокислые соли.

В качестве проводящих солей раньше применяли преимущественно сернокислый аммоний и хлористый аммоний, в новейших современных ваннах применяют сернокислый натр и сернокислый магний. Кроме того к большинству ванн прибавляют борную кислоту, часто также лимонную кислоту или другие слабые органические кислоты, как-то: уксусную, винную, бензойную или соли этих кислот, иногда фтористоводородную кислоту или фтористый натр.

Из специальных ванн, предложенных Иордисом, а именно: молочнокислых, также и некоторых ароматических сульфоновых кислот, можно получить красивые блестящие осаждения, но осаждения непрочны из-за окислительных и восстановительных процессов на аноде и катоде; только лимоннокислые соли находят применение в большом размере.

Предложенное Марино применение глицерина как растворителя себя не оправдало; только для покрытия алюминия никелем применяют, согласно Вогринца, ванны с высоким содержанием глицерина. Марино также предложил ванны с содержанием глицеринбензоата калия или натрия (смесь натра, борного глицерина и натроборнобензоата в равных частях), растворяя в нем металлические соли. Эфирносернокислые ванны, введенные в практику д-ром Лангбейном, дают толстые не отслаивающиеся отложения.

Раньше двойная сернокислая соль никеля-аммония считалась универсальной; она дает блестящие, легко полирующиеся покровы, но в тонком слое — более толстые отложения легко отслаиваются. Причина отслаивания заключается в том, что наряду с ионами никеля разряжаются и ионы аммония, которые, в особенности при повышенной плотности тока, приводят к выделению водорода и образованию щелочной реакции на местах, приближенных к катоду (катодная пленка). Поэтому такие ванны позволяют применять ток только низких плотностей. В определенных пределах аммиачные соли оказывают благоприятное действие, предотвращая выделение на пленке гидрата окиси никеля.

Простую никелевую ванну приготовляют, растворяя двойную соль серноаммиачного никеля от 7 до 8 ч. в 100 ч. кипящей воды. Ванна эта требует напряжения в 3 V при 10-*см* расстоянии электродов и плотности тока 0,3 А/*дм*^{2}; при этом необходимо применять литые аноды.

Для лучшей проводимости и уменьшения, необходимого для процесса напряжения, добавляют сернокислый аммоний. Прибавляя чрезмерное количество этой проводящей соли (мы находим рецептуру до 50 *г* на 1 *л*), мы только усугубляем вышеозначенные недостатки, и степень растворимости самой никелевой соли снижается.

Для солидной никелировки стали, меди и медных сплавов, в частности шлифованных изделий, рекомендовался следующий состав ванны:

	7	*кг* сернокислого никель-аммония
до	2	„ сернокислого аммония
	0,5	„ лимонной кислоты (кристаллы)
	100	*л* воды.

Первые две соли растворяются в горячей воде, и излишняя кислота нейтрализуется аммиаком, после чего прибавляют лимонную кислоту. Ванна требует напряжения от 2 до 2,2 V и работает с плотностью

тока в 0,34 А/дм². Для быстрой никелировки цинкового литья и дешевых латунных изделий, когда к качеству продукции не предъявляются большие требования, с успехом применяют ванны с высоким содержанием хлоридов. На них можно работать высокими плотностями тока, — осаждение происходит поэтому быстро, причем напряжение в ванне малое. Употребляют в данном случае прокатанные аноды, ввиду того что электролит сильно растворяюще действует на анод.

Можно на ванну в 100 *л* брать 6,5 *кг* сернокислого никель-аммония и от 3 до 3,5 *кг* хлористого аммония или 5 *кг* никелевого купороса и от 2,5 до 5 *кг* хлористого аммония или в качестве никелевой соли выбирают хлориды и тогда берут:

от 3,5 до 5 *кг* хлористого никеля, кристаллического
„ 2,5 до 5 кг хлористого аммония, кристаллического
100 *л* воды.

Напряжение в этой ванне при расстоянии электродов друг от друга в 10 *см* равно от 1,75 до 2 V, для цинка приблизительно на 1 V выше; плотность тока 0,5 А/дм².

Кроме того, что хлориды, остающиеся в порах, увеличивают коррозийность, сами осаждения из хлористых растворов имеют крупно кристаллическую структуру, вследствие чего они менее сгибаются, мало плотны и потому не антикоррозийны.

В настоящее время в большинстве применяемых никелевых ванн для кислотности прибавляют борную кислоту, после того как свободная серная кислота, обыкновенно заключающаяся в никелевом купоросе, удалена кипячением их с углекислым никелем.

Борная и лимонная кислота и их соли (так же, как и фтористоводородная кислота, о которой позже будет упомянуто), действуют как «буфер», т. е. они препятствуют скорому изменению реакции. В то время как серная кислота почти всецело находится в состоянии свободных ионов и от прибавления серной кислоты (также соляной при хлористых ваннах), получается сильная кислотная реакция разрядом водородных ионов (которые, как мы видели раньше, и вызывают кислую реакцию, но также опять исчезают, так что становится необходимым вновь подкислять) вышеупомянутые кислоты мало диссоциированы, содержат таким образом запас водорода еще и в виде свободных ионов, которыми можно было бы заместить водородные ионы. При образовании излишка серной кислоты — последняя разлагает соли слабых кислот, соединяется с основанием и освобождает неопасные слабые кислоты. Борная кислота трудно растворяется в холодной воде, ее необходимо растворять в горячей воде.

Борные ванны, дающие блестящие осаждения, составляются из:

4—6 *кг* сернокислого никель-аммония
1,5—0,5 „ хлористого аммония
2—3,5 „ борной кислоты
100 *л* воды.

Особенно рекомендуется:

5 *кг* сернокислого никель-аммония
2 „ сернокислого никеля
2,5 „ борной кислоты
100 *л* воды.

Напряжение на ванне — 3 V.
Плотность тока — 0,5 А/*дм*².
Для никелирования цинка (также белой жести и др.) берется:

6 *кг* сернокислого никель-аммония
0,4 „ сернокислого аммония
0,8 „ хлористого аммония
2 „ поваренной соли
100 *л* воды.

Плотность тока не меньше 0,8 А/*дм*², лучше от 2 до 2,5 А/*дм*², напряжение около 6 V. Вследствие вышеприведенных неблагоприятных свойств аммонийных солей лучше всего употреблять для ванн с низким содержанием никеля сернокислый никель (никелевый купорос); в качестве проводящих солей для тонких покрытий часто применяют и аммонийные соли.

Для непосредственной никелировки цинка пригодна следующая ванна:

6,5 *кг* сернокислого никеля
3 „ хлористого аммония
0,5 „ борной кислоты.

Напряжение 3 V, плотность тока 0,8 А/*дм*². При нагреве солидной никелировки до 200—250° С сцепление осадка улучшается вследствие его сплавления с основным металлом.

Для белой жести также рекомендуется ванна следующего состава:

10 *кг* сернокислого никеля
5 „ хлористого аммония
1,2 „ поваренной соли
100 *л* воды.

В Америке применяют для получения очень светлых осаждений ванну, свободную от аммониевых солей:

6,7 *кг* сернокислого никеля
0,3 „ углекислого никеля
3 „ борной кислоты
100 *л* воды.

Блестящие осадки получают из следующей ванны, которая отличается от предыдущих своим очень низким содержанием никеля:

2,7 *кг* никелевого купороса
1 „ лимоннокислого натра
0,7 „ борной кислоты
1 „ сернокислого натра, безводного
0,3 „ поваренной соли.

Для никелировки острых инструментов пригодна следующая, рекомендованная Фангаузером ванна, которая работает на напряжении в 3 V и плотности тока в 0,3 А/*дм*² из которой получаются равномерные покрытия, не так легко отслаивающиеся на острых концах:

4 *кг* никелевого купороса
3,5 „ лимоннокислого натра
0,1 „ борной кислоты.
100 *л* воды.

Другая ванна, предлагаемая д-ром Шлеттером, из которой получаются мягкие осадки, пригодные для инструментов (ножей, коньков и пр.), состоит из:

7	*кг*	никелевого купороса
2,4	„	сернокислого магния
0,8	„	хлористого аммония
0,3	„	борной кислоты
100	*л*	воды.

Согласно исследованиям Коена никель, осажденный из растворов, содержащих магний, способен заключить в себя 2% магния. Вероятно вследствие уменьшения способности сплавляться с водородом получаются мягкие, гибкие осадки.

Ванна, содержащая магниевые соли, пригодная и для гальванопластики никелем, но не пригодная для никелировки цинка, будет следующего состава:

7	*кг*	никелевого купороса
3	„	сернокислого магния
100	*л*	воды.

Повель рекомендовал ванну, содержащую бензойную кислоту следующего состава:

2,75	*кг*	сернокислого никеля
2,05	„	лимоннокислого никеля
0,68	„	бензоевой кислоты
100	*л*	воды.

Бензойная кислота устраняет влияние загрязнений химически нечистых солей.

Применяя аппараты для массовой гальванизации, необходимо применять ванны с высоким содержанием никеля и хорошею проводимостью. Вследствие ненадежного контакта, — при завеске изделий в одиночку, ванну не следует сильно подкислять. Употребляют высокие плотности тока и высокое напряжение, в зависимости от конструкции и величины аппарата (см. раздел VII).

Для массовой никелировки рекомендуют:

11	*кг*	никелевого купороса
8	„	сернокислого магния
2	„	сернокислого аммония
0,2	„	хлористого аммония
100	*л*	воды.

Рекомендован для иголок и т. п. барабан со следующим составом:

15	*кг*	никелевого купороса
3	„	лимоннокислого натра
1,25	„	борной кислоты
0,25	„	хлористого аммония.

(Уд. в. не ниже 13° Bé).

Эта ванна привела нас к применению высококонцентрированных быстрых никелировочных ванн, которые в последние годы значительно видоизменили технику никелировки, между тем как раньше подобные высококонцентрированные ванны применяли только для гальванопластики никелем. Ферстер и Кугель указали еще раньше на возможность получения толстых, гибких, неотслаивающихся и незаворачивающихся осаждений, требующихся при гальвано-

пластике никелем из растворов, содержавших никелевый купорос с проводящими солями натрия и сернокислого магния, — подогревая растворы таким образом свободные от аммонийных солей, от 70 до 80° С, напр. 150—350 *г* сернокислого никеля и 180 *г* сернокислого натра.

Д-р Лангбейн рекомендует для той же цели холодные эфирные сернокислые ванны, напр.:

10 *кг* хлористого никеля
5 „ эфирносернокислого натра
100 *л* воды

или

10 *кг* эфирнокислого никеля
1 „ сернокислого натра
0,5 „ хлористого аммония
100 *л* воды.

Более крепкая ванна содержит до 190 *г* эфирносернокислого никеля и 60 *г* эфирносернокислого магния в литре, допускает плотность тока от 1 А на *дм*² и выше и требует напряжения в 3 V. Подкисляют ванну раствором эфирносерной кислоты (1 : 10), которую также применяют для подкисления и других никелевых ванн.

Как раньше было указано, при быстрых никелевых ваннах следует избегать аммониевых солей или, в крайнем случае, прибавлять их в незначительном количестве. Для применения высоких плотностей необходимо большое содержание металла, которое достигается применением именно никелевого купороса, способность растворения которого превышает приблизительно от 5 до 6 раз способность растворения двойной соли никель-аммония (37,4 *кг* в 100 *л* воды при 16° С) и содержание никеля в растворе на 50% и выше. Применяя хлористый никель, который еще лучше растворяется, можно содержание никеля еще повысить, так же как и выход по току на аноде, т. е. улучшить растворимость анодов, но ввиду того, что получаемые из хлористых ванн осадки — более грубой структуры и поэтому мало эластичны и менее плотны, то такие ванны применяют только для никелировки цинка и слабых осадков в аппаратах массовой гальванизации; для быстрых никелевых ванн берут небольшую добавку хлористого аммония, поваренной соли (хлористого натра или хлористого никеля, который как ниже будет разъяснено, предотвращает пассивирование анодов—состояние нерастворимости).

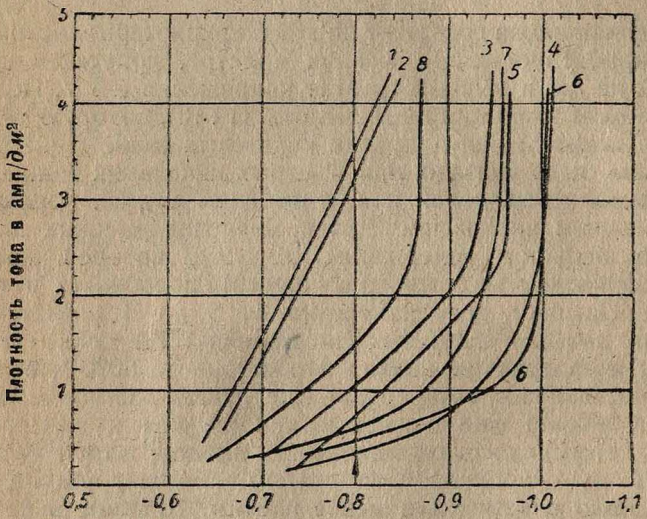
В качестве проводящих солей берут сернокислый натрий, и вследствие вышеупомянутых хороших свойств — сернокислый магний и лимоннокислый натр.

Применяя сернокислый магний, надо обратить внимание на возможность получения хрупких и пористых осадков (по-английски «питингс», смотри ниже), вследствие склонности этой соли к гидролизу, т. е. разложению ее на кислоту и гидрат окиси магния, который и вызывает это явление. Уже упомянутый лимоннокислый натр, так же как и уксусная кислота, винная кислота и их соли удерживают в растворе, при никелировке железа, а также и при применении железосодержащих анодов, образующиеся железные коллоиды; при этом ванны содержат борную кислоту.

Быстрые никелевые ванны целесообразно подогреваются на

30—50° С и допускают после этого применение плотности тока от 2 до 5 и до 10 А/дм² при напряжении от 3 до 5V. Передвигая изделия, анодные и катодные штанги (салазковое движение, конвейерные, кольцевые ванны) или перемешивая электролит посредством вдувания воздуха и подогревая электролит, становится возможным применять высокие плотности тока, т. е. сокращать время никелировки (см. раздел III, 9). В этом случае загрязнение в большей степени вредны, нежели при обыкновенных стационарных ваннах; необходимо поэтому применять особенно чистые соли и аноды; аноды следует размещать в мешках из материи, ванны часто фильтровать. Для этого имеются приспособления, отсасывающие электролит из ванны и подающие его обратно в ванну.

Особенно тщательно необходимо следить за кислотностью (pH). Вследствие высоких плотностей тока наряду с разрядом никелевых



Фиг. 18. Катодный потенциал.

ионов выделяются и водородные ионы; при этом остаются гидроксильные ионы и в полосе, окружающей изделия, из которой осаждается никель, легко может наступить щелочная реакция, между тем как ванна — все еще слабо кислая. На реакцию именно этой сферы ванны следует обращать внимание, и поэтому ванна должна быть тем кислее, pH тем ниже, чем выше плотность тока, которым работают. При pH = 6,8 выделяется гидрат окиси никеля — эта степень кислотности не должна присутствовать в катодной фильме и сфере вокруг никелируемых изделий.

Влияние различных добавок к ваннам лучше всего можно усмотреть на диаграмме потенциалов плотности тока по Томпсону (фиг. 18).

При нормальном растворе сернокислого никеля (280, 86 *г* на 1 *л*) с 0,25 моля борной кислоты (15,5 *г* на 1 *л*), катодный потенциал по отношению плотности тока изменяется мало (кривая *1*), также добавка фтористого натра, который служит сильным буфером

в ванне, мало ее изменяет; при половинной концентрации никеля и том же содержании борной кислоты уже появляется сильная поляризация (кривая *8*). Так напр. требующийся при никелировке цинка катодный потенциал в 0,8 V, который при кривой 1 достигается только при плотности тока в 3,5 А/*дм*², по кривой 2 при 3,15 А/*дм*² здесь уже достигается приблизительно при 1,45 А/*дм*².

Прибавление лимоннокислого натра дает сильную катодную поляризацию, при *N*/2 концентрации лимоннокислого натра (кривая *3*) вышеупомянутый потенциал уже достигается немного выше 1 А/*дм*², при двойной добавке (кривая *4*) при 0,4 А/*дм*²; сильно поляризующе действует также сернокислый натр (кривая *6*), несколько менее сильно сернокислый магний (кривая *7*), — необходимы только более высокие концентрации (3 *N*) этих солей, чем при лимоннокислом натре.

Исследования ванн с высоким содержанием сульфатов, в частности для никелировки по цинку, показали, что центр тяжести лежит меньше в абсолютной концентрации, но более всего в высоком пределе соотношения сернокислого никеля к щелочному сульфату и соотношения всего содержания сульфата к содержанию хлоридов.

Необходимо избегать высокого содержания хлоридов, так же как и высокую температуру; ввиду того, что ванны, содержащие сернокислый натр, лучше рассеивают и служат лучшим проводником, нежели сернокислые магниевые соли, то в общем и целом им надо отдать предпочтение.

В Америке запатентован следующий состав сернокислой ванны:

21,2	*кг*	сернокислого никеля
1,7	„	сернокислого никель-аммония
10,6	„	сернокислого натра (безводного)
2,8	„	уксусной кислоты
100	*л*	воды.

Состав, приспособленный к особенным требованиям, следующий:

14—18	*кг*	сернокислого никеля
1,5	„	борной кислоты
1,35	„	хлористого аммония
21—42	„	сернокислого натра
100	*л*	воды.

Средняя катодная плотность тока при плоских изделиях 1,5—2 А/*дм*² — при профильных предметах 3,5—4 А/*дм*², а средняя анодная плотность тока 2 А/*дм*². Напряжение 1,5—3 V.

Проктор рекомендует для фасонного литья и для малых железных и латунных изделий менее концентрированную ванну:

8,3	*кг*	сернокислого никеля
1,00	„	борной кислоты
8,3	„	сернокислого натра (безводного)
1,4	„	хлористого аммония
100	*л*	воды.

pH устанавливается добавлением фтористоводородной кислоты в 5,4; температура на 27° С; напряжение на ванне 3—4 V, плотность тока от 1 до 3 А/*дм*².

Для достижения блестящих покровов часто прибавляют к ника-

левым ваннам хлористый кадмий, который, согласно данным Проктора и Вейта, до 0,05% усиливает блеск, от 0,05 до 1% никакого дальнейшего усиления блеска не производит, свыше же 1% оказывает, как и цинк, вредное влияние. Поэтому для достижения блеска, рекомендующееся подвешивание в ванну кадмиевых анодов надо отбросить и добавку хлористого кадмия вводить в низких пределах. Проктор рекомендует для вышеназванной ванны 7 *г* на 100 *л*.

Быстрая никелировочная ванна, в частности для никелировки проволоки, рекомендуется американцами следующего состава:

24,5	*кг*	сернокислого никеля
3,0	„	хлористого никеля
1,6	„	борной кислоты
10—30	*г*	хлористого кадмия
100	*л*	воды.

Подобная ванна с содержанием 22 *кг* сернокислого никеля, 2,1 *кг* хлористого никеля и 2,1 *кг* борной кислоты применяется в американской автомобильной промышленности. pH при 6 А/*дм*² 38° С = = 5,8, при 10 А/*дм*² и 55° С = 4,8.

В общем поэтому новейшие ванны отличаются от прежних высоким содержанием никелевой соли и относительно низким содержанием. проводящих солей. Напр. Матушек рекомендует ванны с содержанием 20 *кг* сернокислого никеля на 100 *л* и либо 200 *л* лимонной кислоты, либо 160 *г* лимоннокислого аммония (также и смеси этих добавок). Первая ванна должна «прорабатываться» — вторая работает сразу же хорошо. Хюгс рекомендует ванну для тонких слоев никелировки из 30 *кг* сернокислого никеля, 300 *г* поваренной соли (хлористого натра) и 600 *г* борной кислоты на 100 *л* воды. Плотность тока 0,85 А/*дм*². Ванна эта пригодна как для работы в спокойном состоянии, так и для работы в барабанах. Если желательна лучшая проводимость, прибавляют еще 300 *г* поваренной соли; если же желают достичь еще более гладкого светлого покрова, добавляют еще 600 *г* борной кислоты. Выход тока равен ровно 100% — уд. вес равен 18° Bé.

Для более толстых осаждений он рекомендует 30 *кг* никелевого купороса, 5 *кг* сернокислого магния и 1,7 *кг* борной кислоты на 100 *л* воды. Плотность тока от 1 до 1,5 А/*дм*². Цвет осадка несколько темнее (синеватый).

Принципиально не надо отказываться от добавления проводящих солей и в бо́льшем количестве, если даже иногда несолидными фирмами в целях конкуренции выпускаются на рынок соли с преувеличенным содержанием дешевых проводящих солей.

От гальванотехнических фирм на рынок поступают новейшие ванны высокой концентрации под различными названиями.

При применении высокой концентрации соли выкристаллизовываются, особенно при охлаждении, — одна из неприятных помех при гальванизации.

С целью получить блестящие покровы, делают также присадку клея, желатина, агар-агара, сахара, древесного экстракта или других коллоидов, — все же к ним надо подходить очень осторожно; вдувание в ванну воздуха под давлением способствует получению блестящего покрова.

Для гальванопластики никелем особенно рекомендуют ванны с содержанием фтористоводородной кислоты или фтористых соединений следующего состава:

28,1 *кг* сернокислого никеля
0,84 „ фтористого натра
3,1 „ борной кислоты
100 *л* воды.

Плотность тока для никелевой гальванопластики 1,5—2 А/*дм*², для никелировки до 4 А/*дм*², pH = 5,7 до 5,9.

В противоположность хлористым ваннам, в которых образовывается много шлама, фтористые ванны прозрачны и дают осаждения мелкой структуры, высокий коэфициент растяжимости и приставаемости, как и большое сопротивление износу; от присадки фтористых соединений растворимость анодов не увеличивается.

Для гальванопластики никелем пригодна лимоннокислая ванна, но она нерациональна вследствие низкой плотности тока (порядка 0,2 А/*дм*²); применяют также и эфиросернокислые ванны.

По данным Ферстера и Кугеля из ванн высокой концентрации сернокислого никеля, сернокислого натра, либо сернокислого магния, подогретых на 75 до 90° С можно никелевые клише (конечно только на металлической матрице) получать так же быстро, как и медные клише.

Лангбейн напр. рекомендует:

35 *кг* сернокислого никеля
18 „ сернокислого магния (или также сернокислого натра)
100 *л* воды.

Температура 80—90° С. Плотность тока 4—8 А/*дм*².

По патенту Кугеля, утратившего уже силу, ванна для никелевой гальванопластики должна содержать свободную крепкую минеральную кислоту и нагрета свыше 30° С, если желательно получить мягкий эластичный никель; это подтверждает также и Фангаузер. Плотность тока не должна падать ниже 4 А/*дм*² (при определенных условиях она может равняться 20 А/*дм*²); органические соединения должны отсутствовать. Концентрация раствора повышается с повышением температуры. Кислотность приурочивается к плотности тока; pH — все же значительно ниже, чем при обыкновенных никелевых ваннах (порядка 4).

Блюм рекомендует для гальванопластики никелем две ванны, одну с перемешиванием посредством вдувания воздуха, состоящую из:

6 *кг* сернокислого никеля
3 „ сернокислого никель-аммония
0,8 „ хлористого натра (поваренной соли)
100 *л* воды.

при плотности тока от 1 до 2 А/*дм*², температуре — 20—30° С, и горячую ванну, которая при 50—60° С допускает плотность тока от 2 до 5 А/*дм*², следующего состава:

24 *кг* сернокислого никеля
1,5 „ хлористого никеля
3 „ борной кислоты
100 *л* воды.

При никелевой гальванопластике впервые была применена присадка перекиси водорода, которая также себя оправдала в обыкно-

венных никелевых ваннах, в частности для устранения пор и углублений (питингов). Рекомендуют прибавлять на 1 *л* от 1 до 4 *см*³ 3%-ного раствора перекиси водорода; присадка должна быть ежедневно возобновляема. Его благоприятное влияние объясняется окисляющим действием на водород и органические соединения, также облегчается удаление в высшей степени вредного коллоидального гидрата окиси железа, последний сворачивается и хорошо фильтруется, всего лучше при pH от 6,2 до 6,6 (вообще же pH в таких ваннах может колебаться в больших границах).

Другими окисляющими средствами невозможно было получить одинаково благоприятные результаты.

Никелевые осаждения из цианистых ванн находят применение только для получения никелевых сплавов.

Сернокислый, азотнокислый или хлористый никель осаждают раствором цианистого калия (пока еще образуется осадок, осторожно прибавлять цианистый калий), отфильтровывают, хорошо промывают, удаляя вредные остатки сульфатов, нитратов и хлоридов или аммониевых солей, растворяют обмытый осадок в необходимом количестве цианистого калия (излишек свободного цианистого калия также вреден) и прибавляют к никелевому раствору, концентрация которого может колебаться от 50 до 150 *г/л*, еще от 5 до 40 *г/л* хлористого калия. Температура ванны не должна превышать 18° С; при более высоких температурах ванны работают плохо.

С прибавлением комплексной медно-цианистой соли (содержания от 10 до 20% цианистого никеля) при высоких плотностях тока (9 А/*дм*²) получают осаждение цвета меди. Плотность тока в 9 А/*дм*² очень высока.

Аноды

Аноды не должны содержать другие металлы, в особенности медь, — они должны иметь 98% чистого никеля. В Америке применяли аноды с высоким содержанием железа, которые хотя и менее пассивны, но ванна из-за них быстро загрязняется, их нужно отбросить. Содержание меди также не должно превышать 0,25%, содержание серы также вредно, так как она влияет на плохую растворимость анодов; определенный же процент углерода благоприятно действует. Ввиду того, что небольшим присадком хлоридов мы имеем возможность достичь легкую растворимость анодов, необходимо применять по возможности чистые аноды, которые изготовляются с содержанием до 99,6% никеля. В зависимости от объема ванн, прокатанные аноды применяются толщиной от 2 до 5 *мм*, литые от 3 до 10 *мм*. Литые аноды изготовляются в песчаной форме и медленно охлаждаются, отлитые же в железных формах, вследствие быстрого охлаждения, тверды и трудно растворяются. Пористые отлитые аноды внутри превращаются в черную окись никеля, крошатся или в щелочной среде покрываются черным слоем.

Прокатанные аноды можно, следуя предложению Лангбейна, соединять между собою никелевой проволокой и сработать до толщины папиросной бумаги.

Ввиду того, что аноды у краев ванны особенно сильно срабатываются, необходимо при работе со смешанными анодами прокатанные аноды завешивать у краев; остальные же в перемежку с литыми.

Площадь анодов по ширине и высоте должна равняться приблизительно $^2/_3$ размера ванны.

По Фангаузеру анодная плотность тока должна равняться половине или одной трети катодной плотности тока; рабочая поверхность литых анодов значительно больше гладких, приблизительно в 3—4 раза. Чтобы увеличить анодную поверхность, применяют также аноды рифленные или, еще лучше, сетчатые аноды из четырехгранных или овальных прутков, узкой стороной обращенных к покрываемому изделию.

В сернокислых ваннах аноды легко пассивируются, потому что скорость, благодаря которой сульфатный ион действует растворяюще, очень незначительна и от разряда сульфатного иона и обменной реакции с водой образуется кислород, а вследствие этого и перекись никеля, уменьшающая активную анодную поверхность. Эта пленка от освобождающегося кислотного радикала может быть опять растворена. Ферстер и Крюгер наблюдали периодические колебания, наступающие между активным и пассивным состоянием (растворимым и нерастворимым), пока анод достаточно испещрятся, и этим увеличивалась активная анодная поверхность. Но и в пассивном состоянии аноды растворяются еще с выходом по току от 10 до 20%. Ион хлора растворяет анод быстрее, в хлористых ваннах аноды так сильно растворяются, что ванна легко может стать щелочной. Достаточно поэтому, как об этом уже раньше было сказано, незначительное содержание хлоридов, чтобы предотвратить пассивирование анодов.

Никелирование

Большинство неудач при процессе никелирования надо отнести не за счет самих ванн, а за счет невнимательного обращения и необходимой чистоты. Изделия необходимо тщательно освобождать от жира и декапировать. Из всех углублений необходимо удалить грязь, остающуюся от полировки. После декапировки изделия необходимо тотчас же загружать в ванну. Если это по каким-либо причинам невозможно, то изделия помещают в сосуд с чистой водой или в раствор виннокаменной соли 10 *г/л*; однако и здесь они не должны долго находиться. Прикасания руками необходимо избегать, если же это не всецело возможно, тогда следует руки протереть известью и хорошо прополоснуть, или одевают тщательно обезжиренные резиновые перчатки. Места припоя следует тщательно до блеска крацовать, целесообразно в таких случаях изделия предварительно омеднить перед никелированием.

Изделия рационально завешивают в ванну, ранее соединив их с токопроводящей штангой, для того чтобы попадая в ванну изделия находились бы уже под током. Для лучшего контакта крючки, на которых подвешены изделия, притирают на штанге.

Большое внимание необходимо уделить регулировке тока. Медь и медные сплавы никелируются непосредственно. Мягкие металлы: цинк, олово, свинец, британия можно также прямо никелировать, но обыкновенно они ранее омедняются или покрываются латунью. Железо и сталь можно также непосредственно никелировать, но и в данном случае иногда они подвергаются предварительному меднению и латунированию.

Меднение легче выполняется нежели латунирование, но последнее предпочитается вследствие более светлого вида и особенно для слабого никелирования. Защиты от коррозии при меднении ожидать не приходится; уже скорее от латунирования, вследствие содержания цинка. Лучше всего в таких случаях будет предварительное цинкование, хотя (чтобы не осложнять процесса никелирования) необходимо и оцинкованные изделия крыть при сильном токе латунью или медью.

Для велосипедных спиц применяют проволоку оцинкованную горячим способом, которую слабо покрывают латунью, а затем никелируют. В последнее время как антикоррозионное покрытие применяют и кадмий, который легче цинка никелируется, но через пористое никелевое покрытие разрушается (см. Кадмиевые ванны).

Меднение или латунирование еще и тогда необходимо, когда никелировать приходится старые изделия, ранее покрытые никелем, или при неудавшейся никелировке, с которой не весь никель удален; на практике известно, что никелевое осаждение к старой никелировке не пристает. Если изделия в качестве анода обработать в слабом растворе соляной или серной кислоты короткое время, плотностью тока в 8 $А/дм^2$, тогда новый осадок плотно пристает.

Лангбейн еще рекомендует для достижения коррозийноустойчивой никелировки сначала сильно отникелировать, затем крепко омеднить и еще раз крепко никелировать. Если применять в качестве прослойки мягкий металл, то поры при крацовке лучше закрываются. Также Томас и Блюм рекомендуют такие комбинированные осаждения: суммарно в 0,025 *мм*, минимально слой в 0,005 *мм*.

Перед никелировкой изделия обыкновенно полируются до наивысшего блеска. Если это необходимо при слабой никелировке и мягких металлах, то при сильной никелировке твердых металлов этого рекомендовать не следует, ввиду того что осаждение на жесткой поверхности лучше пристает, чем на гладкой, и притом обработка поверхности гладко полированной при обезжиривании и декапировке значительно осложняется и должна быть осторожно проведена, не задевая блеска полировки.

Изделия после нескольких минут должны всецело покрываться никелевой пленкой; если это не наступает, значит ток слаб и его нужно усилить помощью регулятора или уменьшить площадь завешиваемых изделий. Если изделия не никелируются, становясь темными и разноцветными, то либо слаб ток или соединение с производителем тока неправильно, т. е. изделия соединены с положительным полюсом, а аноды — с отрицательным. Если изделия быстро покрываются никелем, но через несколько минут становятся матовыми, это означает, что ток был слишком сильный; помощью регулятора необходимо силу тока ослабить, либо уменьшить поверхность анодов или увеличить поверхность изделий.

Бурное выделение газовых пузырьков также свидетельствует о сильном токе. Расстояние от анодов при плоских изделиях может равняться 10 *см* и меньше. Расстояние от анодов необходимо увеличить в соответствии с рельефами завешиваемых изделий, при больших глубинах — более далекое расстояние. Если в таких случаях не удается равномерное покрытие, необходимо прибегнуть к помощи ручного анода. Никелируя пустотелые предметы, необходимо ввo-

дить внутренний анод или разместить изделие так, чтобы туда проникало достаточное количество силовых линий.

В таких случаях должны быть применяемы также хорошо проводящие ванны. Рекомендуется не только при никелировании цинка и мягких металлов, но при работе и с другими металлами крыть сначала сильным током, а потом постепенно понижать до нормальной плотности тока.

Щелочная реакция выявляется темной или желтовато-пятнистой никелировкой. Щелочная реакция может также произойти либо от недостатка, либо от излишка металла, недостатка проводящей соли, присутствия цинка, также меди и железа или от плохого обезжиривания и декапирования.

Отслаивание осадка при полировке свидетельствует о большой кислотности ванны.

Сильное выделение водорода делает ванну щелочной на катоде, осаждая гидрат окиси никеля. Это явление наступает при большой плотности тока на катоде, между тем как при высокой плотности тока на аноде — ванна становится кислой. Необходимо поэтому анодную и катодную плотность тока регулировать таким образом, чтобы образовавшаяся на аноде кислота была бы в состоянии нейтрализовать щелочь, образующуюся на катоде (изделия) (см. Аноды).

На основании этих указаний можно легко распознать ошибку и найти выход.

Железо, цинк и медь попадают в раствор ванны вследствие растворения металла изделий, если изделия висят в ванне без тока или вследствие того, что упавшие изделия остаются лежать на дне ванны, или вследствие применения нечистых анодов; от большого содержания этих металлов ванна приходит в негодность. Незначительное же содержание этих металлов можно при известных условиях выделить. Железо напр. можно осадить, прибавляя в ванну соду до слабо щелочной реакции и подогревая раствор до кипения, после чего придавать окисляющее вещество (напр. надсернокислый аммоний), фильтровать и затем подкислять прибавлением кислоты до слабокислой реакции или таким образом, что пропускают некоторое время сильный ток, предварительно доводя раствор до щелочной реакции. Относительно осаждения железа посредством перекиси водорода смотри выше.

Медь удаляют таким образом, что в растворе завешивают на штанги железные листы большой поверхности и прорабатывают ванну несколько часов при напряжении от 0,5 до 1 V до тех пор, пока будет осаждаться губчатая порошкообразная медь, содержащая незначительное количество никеля.

Незначительные количества цинка удаляются прибавлением в ванну на 1 *л* 5 *г* кальцинированной соды до щелочной реакции, затем ¼ часа кипятят, дают осадку осесть, раствор сливают и затем опять подкисляют; немного никеля также попадает в осадок. Органические вещества, которые прибавляются с целью придания блеска, невозможно из раствора удалить.

Отслаивание никелевого покрытия обыкновенно приписывают тому обстоятельству, что нижняя пленка сильно насыщается водородом, дальнейшие слои содержат меньше водорода. Ввиду того, что

чистый никель поглощает водород меньше, чем железо, то отслаивание именно относили за счет содержания железа в ванне.

По исследованиям Кольшютера, причина может заключаться и в том, что вследствие образования коллоидальной пленки или газовой пленки, никель на изделия откладывается дисперсно, а затем уже происходит стягивание этого дисперсного слоя.

Чтобы из покрытия удалить поглощенный водород, можно осаждения нагреть до 200—300° С.

Мадсен рекомендует изделия после обезжиривания и травления, для целей удаления газовой пленки, подвергнуть анодному действию, в серной кислоте 66° Bè, при напряжении 12 V, со стальными листами в качестве катодов. Плотность тока вначале 5 А/дм² и понижается в продолжение полуминуты до нуля. Если концентрация серной кислоты понизилась до 58° Bè, серную кислоту применяют для обыкновенного травления, а ванну возобновляют концентрированной серной кислотой. После подобной обработки поглощенные газы освобождаются, так же отталкиваются жиры и масла, как и оставшиеся от травления железа частицы угля.

Как средство, уменьшающее в никелевом покрытии поглощение газов, рекомендуются прибавки: перекиси водорода, перемешивание посредством вдувания воздуха или движения изделия или анодов, также применение переменного тока.

За счет пузырьков водорода надо также отнести и образование пор в покрытии. Пузырьки садятся в частности на поврежденных местах поверхности, на трещинах, дырах, на шлаковых и окисленных включениях, но также и там, где пристала пыль, органические загрязнения, металлические коллоиды, небольшие частицы металлов от анодов и т. д. На таких местах образование осаждения затрудняется, и образовываются сквозные пары.

Предварительное покрытие медью устраняет пористость.

Никелевые ванны должны иметь слабокислую реакцию, при щелочной реакции осаждение результирует желтоватым. Только ванны, содержащие борную кислоту, быстрые никелевые ванны, как и ванны гальванопластики, показывают более сильную кислую реакцию.

При испытании реакции никелевых ванн обыкновенно указывают, что синяя лакмусовая бумажка должна окрашиваться в красный цвет; красная бумага конго — не должна окрашиваться в синий цвет или бумага, пропитанная тропеолином, не должна показывать фиолетового цвета. Более надежным является определение числа водородных ионов pH, которое, по меньшей мере, всегда должно применяться при быстрых никелевых ваннах.

Дальнейшим средством удерживания правильной реакции служит применение прокатанных и литых анодов в правильном соотношении. При наступлении щелочной реакции применяют большое количество прокатанных (труднее растворимых анодов) и меньшее количество литых (легко растворяющихся) анодов; при появлении свободной серной кислоты поступают наоборот. Для хлористых ванн, для гальванопластики необходимо применять исключительно прокатанные аноды.

Фангаузер рекомендует, вместо применения трудно растворимых анодов, уменьшать площадь анодов. Если желательно произвести

корректуру ванн прибавками, то при наступлении щелочной реакции добавляют серную кислоту, борную, лимонную и т. д. При появлении кислой реакции прибавляют аммиак, углекислый никель или гидрат окиси никеля, получаемого осаждением никелевого купороса, посредством натриевой щелочи или углекислого аммиака, или углекислого калия и др. Проводящие соли при корректуре ванны не прибавляются, они теряются только вместе с жидкостью остающейся на изделиях при выемке из ванны. Выбирают по возможности те присадки, от которых характер ванны не меняется.

Исправляя ванну помощью серной кислоты, надо осторожно подходить, так как обыкновенно ее прибавляют очень много.

Недостающее содержание никеля пополняется никелевым купоросом, поскольку наличие кислоты не было нейтрализовано гидратом окиси никеля или углекислым никелем.

Снятие никелевого покрытия. Неудавшаяся никелировка всего удаляется шлифовкой наждаком. Ват и Эльморе предлагают изделия загружать в горячую воду и затем, перемешивая, окунать в следующий раствор кислот:

4 *л* серной кислоты 60° Bé
500 *г* азотной кислоты 40° Bé
50 „ азотнокислого калия
500 „ воды.

Для снятия никеля посредством тока можно, согласно герм. патенту 189876, изделия завешивать в качестве анода при 2 до 6 V, при температуре в 100° С, в серной кислоте 53° Bé, причем никель осаждается в губчатом виде на катоде; в растворе азотнокислого натра с напряжением меньше 2 V и угольных пластинах в качестве катода удается снять никель анодно с железных изделий; от образующейся натриевой щелочи никель выпадает как гидрат окиси никеля (герм. патент 100975).

Если полностью удалить старую никелировку не удается, то прежде чем заново никелировать, прибегают к омеднению или латунированию.

Никелирование без тока. Многочисленные рецепты для контактного никелирования редко дают хорошие результаты и в большинстве случаев не дают возможности использовать содержание металла в ванне. Поэтому вообще нерационально никелировать без тока. В крайнем случае применяют следующий раствор:

10 *г* никелевого купороса
25 „ хлористого аммония
1 *л* воды

нагревают до кипячения и изделия (медные или латунные) вместе с железными стружками, цинковым или алюминиевым контактом загружают в раствор.

Ниже помещаем несколько кратких заметок специальных отраслей техники никелевых покрытий.

Никелирование цинковых листов. Листы раскладываются на гладко отшлифованную доску, намазываются стеариновым маслом и полируются на матерчатых кругах (35—45 *см* в диаметре и шириной в 25—35 *см*) венской известью. По мере того как достигнута чистая полировка, листы всухую вторично полируются венской известью,

чтобы удалить приставшую от масла грязь, — это называется г л я н ц о в к о й.

Для полировки листов имеются также и автоматы. Листы необходимо обезжирить; эту операцию можно провести в бензине, но вследствие опасности вспышки его и кроме того дорогой цены, этого обезжиривающего средства надо избегать.

Листы можно протереть сухими отрубями или суконкой с очень размельченной венской известью и под конец протереть губкой, смоченной известью, свободной от песка; после этого листы тщательно ополаскивают и сложенные неполированной стороной друг к другу завешиваются в ванну.

Листы можно непосредственно покрывать никелем, лучше все же предварительно покрыть латунью или омеднить. При этом необходимо избегать применения сильного тока и большого излишка цианистого калия. Латунное осаждение должно иметь более красноватый оттенок. Прежде чем листы завешивать в никелевую ванну, их необходимо конечно тщательно обмыть водой.

Расстояние между листами и анодами от 6 до 10 *см*, плотность тока, в зависимости от состава применяемых ванн, 0,8—2,5 $А/дм^2$, напряжение 3,5—7 V. После никелировки листы погружаются на ¼ мин. в кипящую воду, сушатся в мелко просеянных буковых или липовых опилках; затем полируются стеариновым маслом и венской известью до высшего блеска и протираются сухим тонко размельченным порошком венской извести.

При многократном сгибании листа на острый угол никель не должен отслаиваться.

Таким же способом никелируются железные и стальные листы, также и белая жесть. Железные и стальные листы шлифуются на наждачных кругах. Белая жесть полируется композициями, свободными от извести и жира.

Массовые изделия. Они не должны долго лежать перед тем как попадают в ванну. Если нет возможности непосредственно после предварительной подготовки поместить их в ванну, изделия следует сохранять под раствором виннокаменной соли. В большинстве случаев изделия полируются в барабанах, колоколах или посредством шариков и никелируются также в барабанах и аппаратах колокольного типа. Применяют ванны с высокой концентрацией (15—16 Bé) и хорошо рассеивающие.

Число оборотов для барабана должно быть невелико, примерно от 6 до 8 об/мин, чтобы не исцарапать изделия (см. также раздел VIII, 3).

Чугунное литье и ковкий чугун. Чугунное литье и ковкий чугун должны после травки обрабатываться щелочами, крацоваться острыми щетками, и если и это окажется недостаточным, предварительно омедняться или покрываться латунью.

Согласно данным «Металлиндустри» никелируемые отлитые изделия очищаются электролитически в двух горячих ваннах, причем первая, покрепче, содержит едкий натр, фосфорнокислый натрий (средний), кальцинированную соду и мыло, а вторая, слабее, содержит фосфорнокислый натрий (средний) и кальцинированную соду. После электролитической очистки изделия еще погружаются в растворы соляной кислоты и в цианистые растворы.

Острые инструменты. Они должны никелироваться в ванне с вы-

соким сопротивлением, напр. лимоннокислой или содержащей сернокислый магний. Острия необходимо отворачивать от анодов, или, если изделия подвешены между двумя анодами, поворачивать острия кверху на уровне с жидкостью ванны; также и коньки надо завешивать остриями вверх у зеркала ванны.

Сплавы мягких металлов из олова и свинца должны полироваться композицией, свободной от извести и жира, затем обезжириваться венской известью, ополаскиваться и предварительно покрываться медью или латунью.

Алюминиевые изделия (см. также «Подготовка алюминия», раздел VI). Для никелирования алюминия в общем пригодны все никелевые ванны, применяемые для никелировки цинка, т. е. ванны с сильной катодной поляризацией и малой кислотностью (pH = около 6). Полезно — движение изделий.

Рекомендуются прежде всего следующие две ванны:

1) 120 *г* никелевого купороса
195 „ сернокислого натра (безводн.)
15 „ хлористого аммония
15 „ борной кислоты в 1 *л*

2) 140 *г* никелевого купороса
75 „ сернокислого магния
15 „ хлористого аммония
15 „ борной кислоты, в 1 *л*, иногда еще немного сернокислого никель-аммония.

В обеих ваннах кроют в продолжение одной минуты плотностью тока в 2,5 А/*дм*^{2} и продолжают обыкновенно никелировать плотностью тока в 1,5 А/*дм*^{2} в течение 30 мин.

Для меньших плотностей, как-то 0,8 А/*дм*^{2}, рекомендуется следующая ванна:

75 *г* сернокислого никель-аммония
53 „ хлористого натра
7,5 „ лимоннокислого натра
15 „ борной кислоты.

По новому способу (германский патент 418923 — Лангбейн-Фангаузер) можно получить на алюминиевой поверхности плотно пристающее, полирующееся, значительной толщины, никелевое осаждение, если никелировку проводить в холодных ваннах с плотностью тока в 3—5 А/*дм*^{2} непрерывно, при сильном перемешивании раствора, причем температура ванны не должна превышать 25° С. Целесообразно поместить между анодом и никелируемым изделием хорошо работающую мешалку.

Никелирование пластин для печати. Клише и медные пластины для печати часто слабо никелируются; чтобы получить более стойкую поверхность, Лангбейн предлагает «твердое никелирование» так называемое никель-кобальтовое осаждение, которое можно получить заменив $^1/_5$ часть никелевой соли соответствующей кобальтовой солью.

Подслойка никеля для хромирования. Особенное значение в настоящее время получило никелирование как подслойка хромового осаждения. Для этой цели необходимо применять ванны, дающие осаждения с наименьшим поглощением водорода и достаточно толстым покрытием, ввиду того, что при хромировании осаждение поглощает водород. Применяют ванны с содержанием около 150 *г* сернокислого никеля, натриевые и магниевые соли, как проводящие соли, и небольшую прибавку вышеназванных хлоридов. Ванны на-

греваются до 35—40° С, никелируют от ¼ до 1 часа при 1 до 1,5 А/дм², напряжение на ванне от 2,5 до 3 V.

Д-р Альтмансбергер рекомендует следующую ванну:

10	*кг*	сернокислого никеля
1,5	„	лимоннокислого натра
1	„	сернокислого натра
1	„	борной кислоты
250	*г*	лимонной кислоты
200	„	поваренной соли
100	*л*	воды

Напряжение на ванне от 3 до 3,5 V.

Плотность тока 0,8 А/дм².

Температура от 25 до 28° С
продолжительность никелирования от 30 до 40 минут

Осаждение черного никеля. Ванны для получения черного никеля главным образом основаны на том, что никелевые ванны, содержащие цинк, дают черное осаждение.

Для получения черного покрытия проф. Классен запатентовал (германский патент 183972) присадку из солодкового корня, экстракта из него, или глицеринокислого аммония:

20	*кг*	сернокислого никеля
4	„	сернокислого натра
1	„	хлористого никеля
0,5	„	борной кислоты
100	*л*	воды
5	*кг*	солодкового корня или настойки из него.

Вначале работают в течение одного часа с нормальным напряжением никелевой ванны (около 3,5 V), затем ½ часа — напряжением в 0,25 V. Помещаем следующие два рецепта для ванн черного никеля (по Фангаузеру):

1)

8	*кг*	сернокислого никель-аммония
2	„	роданистоого аммония
1,5	„	мышьяковой кислоты
1	„	сернокислого цинка
100	*л*	воды.

2)

8	*кг*	сернокислого никеля
2	„	сернокисл. натра кальцинир.
2	„	сернокислого цинка
1,5	„	роданистого аммония
0,2	„	лимонной кислоты
100	*л*	воды.

Изделия прежде всего слабо никелируются в обыкновенной никелевой ванне и при низком напряжении завешиваются в ванну черного никеля. Применяют литые аноды. Изделия сначала покрываются разноцветной окраской, которая через две минуты переходит в черный цвет. Для достижения солидного осаждения требуется приблизительно одночасовое покрытие. Для получения интенсивного черного цвета рекомендуется изделия ополаскивать в растворе из 800 *г* хлорного железа в 10 *л* воды, подкисленной 62 *г* соляной кислоты. Если черная никелевая ванна работает с угольными анодами, то раствор быстро становится кислым. Необходимо в таком случае посредством прибавления углекислого никеля довести его до нейтральной или весьма слабой кислой реакции. Осаждение черного никеля поддается полировке.

Согласно Г. Б. Максвелу, результаты, полученные от рекомендованного Бюро стандартов состава ванны из 5 *кг* сернокислого никель-аммония, 630 *г* хлористого цинка, 1,25 *кг* роданистого натра в 100 *л* воды, при напряжении от 0,5 до 0,6 V,— не всегда были

удовлетворительными. Максвел в свою очередь рекомендует следующий состав ванны:

5 *кг* хлористого никеля,
630 *г* хлористого цинка,
1,25 *кг* роданистого натра в 100 *л* воды.
Напряжение он рекомендует в 0,7 V.

Означенное содержание трех компонентов должно оставаться неизменным. Для контроля ванны, роданистый натр посредством концентрированной серной кислоты превращают в сернокислый натр, затем осаждают хлористым барием и как сульфат бария взвешивают; никель же определяют диметилглиоксимом, а цинк определяется как пирофосфат.

Эти ванны черного никеля пригодны для всех металлов, даже для алюминия; для железа, стали, латуни и меди рекомендуется предварительное слабое оцинкование. Температура ванны не должна понижаться ниже 18° С, напряжение при оцинкованных изделиях — от 1,8 до 2 V, при латуни и меди несколько ниже. При очень низком напряжении изделия результируют серого цвета, при высоком напряжении получаются полосы. Площадь угольных анодов должна равняться половине величины поверхности изделий. Угольные аноды необходимо временами счищать и вываривать в воде. Ввиду того, что различные металлы требуют различного напряжения, необходимо одновременно завешивать изделия одного и того же металла. Осаждения целесообразно предохранять цапоном, лакировкой или воском.

Определение никеля электролизом. Пипеткой отмеряют точно 20 $см^3$ раствора ванны, прибавляют в водный раствор 4—6 *г* сернокислого аммония и прибавляют 30—40 $см^3$ аммиака,, уд. веса 0,96, разбавляют водой до 150—170 $см^3$ и подвергают электролизу при обыкновенной температуре плотностью тока от 0,6 до 0,7 $А/дм^2$. Напряжение достаточно в 3 V.

Требуемое для осаждения время зависит от содержания никеля в испытуемой ванне, во всяком случае несколько часов. Присутствие никеля испытывают в пробирке на нескольких каплях раствором сернокислого аммония.

Если не появляется черный осадок или не замечается темной окраски, электролиз надо считать законченным. Очень возможно, что верхние слои могут не заключать в себе никеля, между тем как в нижних слоях никель еще находится. Для получения жидкости со дна, закрывают пипетку пальцем и доводят ее до дна сосуда. Таким образом можно получить раствор нижнего слоя.

Этот предложенный Фрезениусом и Бергманом метод непосредственно применить нельзя в присутствии хлористых и азотнокислых солей, большого количества органических кислот (лимонная кислота, винная) или магниевых соединений. В таких случаях к пробе из 20 $см^3$ раствора ванны прибавляют раствор сернистого натра пока еще выпадает сернистый никель. Этот осадок отфильтровывают, тщательно промывают на фильтре, растворяют его в азотной кислоте и выпаривают на водяной бане чистой серной кислотой, пока исчезнет запах азотной кислоты; надо избегать прибавлять много серной кислоты. Вес никелевого осадка, умноженный на 50, показывает содержание никеля в граммах на 1 *л* ванны.

2. *Кобальтовые ванны и кобальтовые осаждения*

Калмус, Гарпер и Лавель сообщили американской электрохимической ассоциации данные относительно двух ванн, которые они рекомендуют на основании практических и лабораторно проведенных опытов:

1) 200 *г* сернокислого кобальт-аммония
1 *л* воды (уд. в. 1,053 при 15° С)
2) 312 *г* сернокислого кобальта (закиси)
19,6 » хлористого натра (поваренной соли)
1 *л* воды
Борной кислоты близкой к насыщению (уд. в. 1,25 при 15° С).

Хваленые преимущества этих ванн — более короткое время осаждения и относительно большая твердость — не привели, даже в Америке, к широкому применению кобальтовых покрытий, и преимущества основаны на недоразумении.

В Германии война заставила искать в кобальте замену никеля. Вообще же такие высокие концентрации не применялись. Кобальтовые ванны составлялись на основе общеупотребительных никелевых ванн и в переходное время представляли то преимущество, что с ними можно было работать как с обыкновенными никелевыми ваннами.

Кабальтовые плакировки очень удовлетворительно противостоят изгибу, ударам молота и операциям, связанным со шлифовкой и полировкой. Никелевую ванну постепенно можно превратить в кобальтовую, завешивая вместо никелевых кобальтовые аноды, и таким же образом перевести кобальтовую ванну в никелевую.

Следует отметить налет на кобальтовых изделиях, появляющийся после применения барабана, т. е. при массовой гальванизации. При открытии барабана кобальтированные изделия еще светлы, при выемке же их они от соприкосновения с кислородом воздуха получают черный налет вследствие образования окислов кобальта. Длительное пребывание в барабане с опилками твердого дерева при прибавке измельченной венской извести, правда, устраняет налет, но только на гладких поверхностях, где нечего опасаться, что углы будут стираться. Поэтому необходимо во избежание налета барабан возможно быстрее освобождать и также быстро ополаскивать в холодной и чистой воде и немедленно сушить в слегка подогретых опилках.

Можно также ополаскивать в разбавленном растворе виннокаменной соли.

В общем кобальтовые ванны требуют бо́льшую кислотность, чем никелевые ванны; кобальтовые аноды в противоположность никелевым растворяются без тока в ванне. Вот почему их в нерабочее время следует из ванны вынимать и ставить под воду.

В данное время кобальтовые ванны почти всецело вытеснены никелевыми и только в отдельных случаях, где предпочитается несколько синевато-белый цвет кобальта, они еще находят применение.

Кобальтирование без тока. Рецепт ванны следующий:

10 *г* сернокислой закиси кобальта,
20 *г* хлористого аммония, кристаллического
1 *л* воды.

Ванна нагревается до 50—60° С и изделия (медные изделия или медные сплавы) окунаются на 4—5 мин. с цинковым контактом.

3. Ванны для хромирования и хромовые осадки

Металл хром известен с 1797 г. В 1854 г. он был электролитически выделен Бунзеном, а в период между 1894 и 1907 гг. было взято несколько патентов на составление различных электролитов для хромирования. Несмотря на это, лишь в последнее десятилетие стали применять электролитическое осаждение хрома, теперь его применяют широко.

Удельный вес осажденного хрома равен 6,5;
Теоретическое количество осадка в Ah равно . . . . . 0,32 *г*;

Но использование тока очень мало, так что 1 Ah дает в среднем толщину осадка от 0,0006 до 0,001 *мм*.

Вначале утверждали, что хромирование гарантирует предохранение металла от ржавления, но это не совсем так. При рассмотрении электрохимического действия хрома (описанного выше в отделе «Никелирование») надо принять во внимание, что бывает хром активный и пассивный, но так как активный хром на воздухе сейчас же переходит в пассивный, то дело идет лишь о пассивном хроме, который по отношению к железу ведет себя как катод и поэтому делает железо растворимым электродом. К тому же еще более толстый слой осажденного хрома не удается получить без пор и трещин, а остающаяся в этих трещинах и порах жидкость из ванны вызывает усиленную коррозию металла. Все это вызвало переход к комбинированным осадкам: большей частью делают напр. подкладку из никеля, практически не имеющую пор и затем лишь слегка хромируют; или применяют покрытие медью, затем никелем, или же никелирование, затем покрытие медью (в кислой ванне) и повторное никелирование; затем предложено было комбинировать покрытие кадмием с никелированием.

Между применением никелевой подкладки при хромировании, с одной стороны, и предварительным покрытием медью или медными сплавами при железных изделиях, с другой стороны, — существуют патентные разногласия, до сих пор не разрешенные.

Свойства хрома, которые могут побудить выбрать хромовый осадок, следующие.

1. Большая твердость, которой, правда, очень тонкие слои осажденного хрома не обладают. По Фангаузеру требуется хромирование в течение от ¾ до 1 час. для получения твердого осадка, в то время как обычно бывает достаточно хромировать в течение ½ часа, иногда даже в течение более короткого времени. Д-р Биретт находит, что покрытие хромом оказывает, вследствие своей твердости, хорошую услугу там, где имеет место трение при скольжении, т. е. механическое изнашивание, напр. между осями небольших моторов и их опорой, но конечно не там, где требуется твердость в самом сердечнике.

2. Большая стойкость против высоких температур. Точка плавления хрома лежит почти у 1600° С. Побежалые цвета показываются лишь выше 600° С. Пытались хромировать внутреннюю поверхность прессформ для стеклянных изделий, также форм для свинцовых отливок, что дало хорошие результаты; хром не смачивается жидким металлом, металл стекает с хрома лучше, чем вода с промасленной бумаги.

3. Стойкость хрома против влияния составных частей воздуха, которая ставит хром рядом с благородными металлами. Стойкость против действия сернистых соединений, от которых тускнеют посеребренные части, применяющиеся напр. в прожекторах и других подобных приборах. Хром на воздухе в течение долгого времени сохраняет свой блеск и поэтому применяется в качестве защитного слоя для серебряных предметов.

4. Стойкость против химического воздействия растворов солей, морской воды, щелочей и кислот, за исключением соляной кислоты и других галоидных кислот, так же как и горячей крепкой серной кислоты.

5. Цвет хрома, похожий на цвет платины, вследствие которого хром применяют в производстве украшений, для имитации платины и белого золота.

Но вообще надо сказать, что цвет хрома во всяком случае менее красив, чем цвет серебра или никеля.

Наряду с этими преимуществами хром имеет и недостатки. Большая твердость может быть и недостатком, так как большой твердости обычно сопутствует хрупкость и именно на мягкой подкладке от давления или удара твердые осадки легко трескаются и опадают. Другим важным недостатком является большое отличие коэфициента теплового расширения хрома от коэфициента теплового расширения других металлов. Коэфициент расширения ($\alpha . 10^8$) для наиболее часто употребляющихся металлов следующий: для литого железа—1144, для ковкого железа—от 1200 до 1300, для закалочной стали — 1000, для отпущенной стали — 1110, для никеля — 1300, для меди—1650, для латуни (71% меди, 29% цинка)—1906, для хрома—лишь 840. Такое большое различие коэфициентов теплового расширения конечно легко может вызвать опадание осадка, если имеют место значительные колебания температуры. Следуя этим соображениям акц. об-во Сименс и Гальске взяло патент на способ изготовления промежуточного слоя, состоящего из металла, коэфициент теплового расширения которого лежит между коэфициентами хрома и покрываемого металла.

Поэтому до применения хромирования, надо хорошо оценить, подходит ли оно для данного случая, поскольку приобретение установки для хромирования обходится значительно дороже, чем устройство какой-либо другой гальванической ванны. От других гальванических способов, способ покрытия хромом отличается тем, что хром осаждают не из растворов солей хрома, а из раствора хромовой кислоты. Кроме хромовой кислоты, ванна для хромирования должна содержать еще другой анион, в качестве которого самым подходящим является сульфат-ион. Этот ион добавляют к раствору обычно в форме серной кислоты или сернокислого хрома, но необходимо соблюдать постоянные и довольно тесные пределы при прибавлении этих веществ. Обычно берется отношение молярности хромовой кислоты и нормальности раствора сульфата, равное 50, т. е. чтобы раствор хромовой кислоты содержал 1% серной кислоты, причем здесь учитывается и содержание серной кислоты в покупной хромовой кислоте, а также содержание сульфатов и хлоридов в воде раствора.

Содержание хромовой кислоты в растворах ванны для хромирова-

ния колеблется между 250—500 г в 1 л, содержание высокое; при ополаскивании изделий, вынутых из хромовой ванны, получаются большие потери хрома. Поэтому сначала производят предварительное ополаскивание в меньшем сосуде и затем эту воду употребляют для пополнения воды, испарившейся из хромовых ванн, которые при блестящем хромировании приходится постоянно подогревать. С целью получить хромат хрома нецелесообразно добавлять в ванну углекислый хром, гидроокись хрома или аммиак, чем, согласно старым патентам, предварительно восстанавливают хромовую кислоту, ввиду того, что эти хроматы хрома образуются сами при электролизе, а слишком высокое содержание их вредит. По различным патентам делаются еще другие добавки, напр. перекись водорода (д-р Ган), также перекись магния, соли тяжелых металлов (напр. сернокислая медь) или щелочно-земельных металлов (д-р Вюркер, Лангбейн-Фангаузер), соли уксусной кислоты и т. д. Добавление перекиси магния должно повысить рассеивающую способность ванн, которая у хромовых ванн оставляет желать лучшего, так как они менее легко, чем другие ванны, рассеивают линии тока. Другие добавки, рекомендуемые патентами и прочими опубликованными способами, следующие: сульфаты натрия, калия, аммония, алюминия, магния, железа, борная кислота или ее соли, фтористый натрий или другие фтористые металлы, соляная кислота или хлориды и т. д.

Саржант, который опубликовал в 1920 г. свои весьма углубленные исследования о выделении хрома, рекомендует применять раствор, содержащий 20—30% хромовой кислоты и от 0,3 до 0,5% сернокислого хрома; большинство применяемых в настоящее время электролитов составляется по его данным, только вместо сульфата хрома прибавляют обычно серную кислоту, которая оказывается активнее.

Число различных патентов на хромирование очень велико, хотя часть их касается, правда, не состава электролитов, а аппаратуры и отдельных особенностей проведения работы. Разные патенты оспаривают иногда противоположные положения. Шнейдевинд (САСШ) проверил патентную литературу и пришел к выводу, что «основных положений непатентованных способов Карвета и Кири, Саржента вполне достаточно, сущность же большинства позднейших патентов заключается в незначительных видоизменениях способа Саржента».

Установки для хромирования предлагаются сейчас почти всеми гальванотехническими фирмами. Владельцы большинства патентов объединились в особое общество «Chrom-Interessenge-meinschaft», которое представляет установки для хромирования на основе различных способов, предложенных его членами (патенты Либрейх, акц. об-во Фангаузер, проф. Грубе, Сименс и Гальске, Фрих, Крупп и Макс Воммер).

По исследованиям Гарринг и Барровс различают три способа: 1) так называемая «кислая ванна», — хромовая кислота с серной кислотой; 2) «нейтральная ванна», — хромовая кислота с сульфатом хрома; 3) «щелочная ванна», — хромовая кислота с сульфатом хрома и углекислым хромом, который прибавляется с целью получения хромокислого или двухромокислого хрома. Эти обозначения лишь

вводят в заблуждение, так как конечно все три раствора имеют кислую реакцию, и испытания не дали существенного различия между этими тремя типами ванн, так как добавление серной кислоты не изменяет существенно кислой реакции, а лишь вводит сульфатный ион в раствор; хромат хрома, как уже было сказано, образуется в ванне самостоятельно, так что добавление карбоната оказывается излишним.

Затем ванны для хромирования отличаются от других гальванических ванн высокой плотностью тока, которая нормально бывает от 5 до 10 А/$дм^2$, начальная равна 15 А/$дм^2$ и даже доходит до 20 А/$дм^2$. Поэтому требуется мощная динамо-машина; чтобы обойтись менее мощной машиной рекомендуется вместо одной большой ванны ставить две или три меньшие, ввиду того, что тогда высокую плотность тока, необходимую в начале покрытия, машина должна доставить лишь для одной ванны, т. е. лишь для половины поверхности изделий. Напряжение у машины должно быть 6—8 V.

При хромировании имеет место интенсивное выделение газов, вследствие чего использование тока сравнительно с другими ваннами очень мало. Оно колеблется между 12 и 25% и будет тем выше, чем больше плотность тока, и тем ниже, чем выше температура. Усиленно выделяющиеся газы захватывают с собой в виде тумана частицы жидкости из ванны, вдыхание его весьма вредно для здоровья. Поэтому ванна для хромирования должна быть снабжена хорошим вытяжным приспособлением и устройством для осаждения этого тумана. Надо избегать накрывать ванны, так как может образоваться взрывчатая газовая смесь, которая может вспыхнуть от открытых искр, легко возникающих при высокой плотности тока. Теперь применяют покрывание обезвреживающими жидкостями, которые задерживают туман и не оказывают неблагоприятного действия на процесс хромирования. Эти обезвреживающие средства состоят из смеси углеводородов, которые восстанавливают хромовую кислоту; но пары этих обезвреживающих жидкостей могут также воспламеняться от искры при извлечении изделий из ванны, кроме того есть опасность отравления бензолом. Но в большом числе производств их все же применяют до сих пор.

Следующий важный пункт — это температура. При обыкновенной температуре нельзя добиться блестящего глянцевого хромирования. Только если дело идет о твердом осадке и не мешает матовая серая окраска, то можно хромировать в холодных ваннах. Чтобы получить блестящие осадки, надо ванну нагревать, причем, если покрывают медь или медные сплавы, то нужна температура приблизительно 35—40° С, для железа и стали — от 40 до 50° С, при более высокой плотности тока — до 55° С. Также если растворы ванн мало концентрированы, то получаются матовые осадки. Тогда обезжиривают изделия бензином, средней фосфорнокислой натровой солью и затем сухими вносят в ванну, чтобы вода, служившая для ополаскивания и приставшая к поверхности изделия, не разбавляла раствора ванны. Лишь при применении обезвреживающих средств надо изделия обезжиривать, как при никелировании [1].

[1] Можно получать блестящие хромовые покрытия в обыкновенной ванне при 7—10°С и плотности тока в 0,2—0,5 А/$дм^2$; выход тока при этом не превышает 5—7%. *Ред.*

Нерастворимые аноды применяют не только из хозяйственных соображений, считая, что хром в форме хромовой кислоты гораздо дешевле, чем хром в виде металлического хрома, но также и потому, что при применении хромовых анодов содержание хромата хрома быстро переходит допустимые границы. Надо стремиться, чтобы образовавшийся у катода хромат хрома снова окислялся у анода в хромовую кислоту, на что может влиять как материал анодов, так и поверхность анодов. Свинец оказывается более пригодным, чем часто применяемое железо, только свинцовые аноды, во избежание образования хромата свинца, делаются как пластинки аккумуляторов или же приготовляются в самой ванне.

Свинцовые аноды должны иметь, в зависимости от длины, толщину от 3 до 5 *мм*, их поверхность должна равняться минимум ¾ поверхности изделий. Если повышается содержание хромата хрома, то надо увеличить поверхность анодов, но слишком большая поверхность анодов приводит к тому, что у краев и в других местах, где плотность тока особенно высока, осадок получается шероховатый и матовый. При применении железных анодов содержание хром-хромата быстро возрастает, кроме того растворяется железо, вследствие чего осадок сначала получается более блестящий, но затем уменьшается полезное действие тока.

Обычно применяют для анодов очень чистый свинец; содержание сурьмы делает их менее способными к сопротивлению, но тем не менее для анодов применяют и сплавы. Если аноды покрываются хроматом свинца, то их очищают щетками из стальной проволоки или же путем погружения в раствор поваренной соли, слегка подкисленный соляной кислотой; также свинцовая облицовка ванн, свинцовые змеевики и т. д. делаются как и аноды и лучше всего соединять их прочно с анодной подводкой. Более новым патентом рекомендуются оловянные аноды.

Железные ванны разъедаются холодными растворами слабо, горячими сильней, поэтому их необходимо снабдить защитной оболочкой, лучше всего проволочной сеткой, залитой стеклом.

Можно применять керамиковые ванны, но они не выдерживают нагревания непосредственно пламенем, их следует поместить в наполненную водой железную ванну, в которой проходят обогревательные трубки. Эти ванны следует делать достаточно большими, чтобы края изделий отстояли не меньше чем на 10—15 *см* от дна ванны и от зеркала жидкости. При токах большой силы, чтобы можно было поддерживать подходящую температуру, ванны следует охлаждать. Заземление ванн приводит к быстрому разрушению, поэтому надо время от времени проверять, нет ли заземления.

Предохранительная способность и толщина осадков. Согласно исследованиям Эдвина Бакера и Вальтера Пиннера после предварительного никелирования или покрытия медью предохранительная способность хромового слоя возрастает при росте толщины слоя от 0,00025 до 0,00050 *мм*. Но при дальнейшем увеличении толщины слоя до 0,007 *мм* предохранительная способность его почти совсем теряется. Причины этого, сначала как будто необъяснимого явления, надо искать в следующем; вместо многочисленных мелких круглых пор, имеющихся в тонких осадках, при большей толщине

осадка получаются мелкие царапины, трещинки, которые становятся тем заметней, чем больше увеличивается толщина слоя. Согласно этим исследованиям наибольшее предохраняющее действие оказывают хромовые осадки толщиной от 0,00033 до 0,00066 *мм*. Конечно и в этом случае предохранительное действие зависит от рода предварительно подложенного осадка и от способа хромирования.

Дальнейшие испытания на стойкость против действия распыленного раствора поваренной соли, против действия железистосинеродистых солей, показали, что если изделие предварительно покрыть медью в ванне, содержащей цианистый калий, то хорошее защитное действие оказывает хромовый слой толщиной до 0,001 *мм*. Наибольшее сопротивление действию распыленного раствора поваренной соли обнаружили хромовые покрытия толщиной от 0,00017 до 0,00062 *мм*, причем подкладкой служил слой никеля толщиной 0,026 *мм*, слой меди толщиной 0,007 *мм* и слой никеля от вторичного никелирования толщиной 0,009 *мм*. Медная прокладка (прослойка) защищает меньше, чем никелевая. Перемежающиеся тонкие слои меди и никеля защищают не лучше, чем один слой никеля, толщина которого соответствует общей толщине всех тонких слоев; это можно, вероятно, объяснить тем, что для этого случая никакой слой нельзя сделать настолько толстым, чтобы он не имел пор. Слой хрома на стали с низким содержанием углерода гораздо менее пористый, чем на стали с высоким содержанием углерода, но во всех случаях предохранительная способность одного хромового покрытия мала сравнительно с предохранительной способностью комбинированных осадков соответственной толщины. Кривые для металлов с различной подкладкой (предварительное покрытие медью или никелем и т. д.) показывают, что род осадка, служащего основой, в большой мере определяет предохранительное действие, если слой хрома одинаков по толщине. Если хромирование делается без подкладки и предназначается для предохранения от ржавления, то слой хрома должен иметь толщину не меньше 0,01 *мм*, для чего надо хромировать от 1 до 1½ часа, лучше даже от 2 до 3 часов. При этом надо, чтобы осадок не имел царапин, трещин, что бывает очень редко. Изделия из меди и медных сплавов хромируют от 10 мин. до 2 часов; предварительно никелированные латунные части надо хромировать в течение 5 мин. током плотностью от 10 до 20 А/*дм*^{2}, железные и стальные части — до 15 мин., причем после 2—3 мин. хромируют при ослабленной плотности тока; ножи напр. хромируют от 20 до 30 мин.

Процесс выделения хрома из хромовой кислоты

Процессы, происходящие при хромировании, являются предметом многих углубленных научных исследований, но до сих пор еще не найдены исчерпывающие объяснения для них.

Либрейх установил периодичность колебаний напряжения и силы тока и указал на постепенное восстановление шестивалентного хрома хромовой кислоты, через промежуточные ступени трех-и двухвалентных ионов хрома, до металла. Теория Эриха Мюллера дает другое, вполне хорошее объяснение: катод (изделие) покрывается полупроницаемой оболочкой (диафрагмой) из хроматов хрома, которая не пропускает ионов хромата, но легко пропускает гораздо

более мелкие ионы водорода. Вследствие образования пленки, потенциал возрастает до такой величины, при которой шестивалентный хром хромовой кислоты может быть непосредственно выделен.

Ионы водорода, становясь незаряженными и переходя в газообразную форму, оказывают взрывчатое действие на диафрагму; образующаяся при разложении сульфата хрома серная кислота со своей стороны растворяет диафрагму; таким образом освобождаются большие участки поверхности, на которых может выделиться хром.

Эта теория Мюллера таким образом объясняет и то, почему нельзя выделить хром из совершенно чистой хромовой кислоты, а непременно требуется присутствие аниона сульфата (или какого-либо другого отрицательного иона).

Работа ванн для хромирования, возможные изменения в ваннах, ошибки при хромировании

Способ работы ванны и особенности получающихся осадков зависят от следующих факторов:

1. От содержания хромовой кислоты;
2. „ „ серной кислоты, т. е. иона сульфата;
3. „ „ трехфазного хрома;
4. „ „ железа;
5. „ температуры;
6. „ плотности тока;
7. „ способности поглощения водорода.

1. При низком содержании хромовой кислоты полезное действие тока велико, но также велико и сопротивление ванны; но при более высоком содержании хромовой кислоты полезное действие тока уравнивается за счет лучшей электропроводности раствора. При более высокой концентрации (500 *г/л*) температурные пределы, при которых достигаются блестящие хромовые осадки, особенно при высоких плотностях тока, будут более узки; при средней концентрации (250 *г/л*) пределы температуры расширяются вместе с увеличивающейся плотностью тока.

2. Содержание серной кислоты, как уже было сказано выше, должно быть равно 1% (по Либрейху не выше 1,2%) от содержания хромовой кислоты:

$$\frac{\text{молярность хромовой кислоты}}{\text{нормальность серной кислоты}} \times 50$$

Согласно исследованиям Пинера и Бакера при содержании самое большее 300 *г* хромовой кислоты в 1 *л* это отношение может колебаться в пределах от 37 до 58, что равно 1,35 — 0,85% от содержания серной кислоты; при меньшем содержании хромовой кислоты это отношение будет больше, следовательно допустимое содержание сульфата будет меньше, до 0,71% при 120 *г* хромовой кислоты в 1 *л*. При высокой концентрации (600 *г/л*) — ниже, а содержание сульфата соответственно выше, приблизительно 1,5%; допустимые колебания в содержании сульфата в обоих случаях меньше. Все эти цифры относятся к ваннам, в которых присутствуют лишь ничтожные количества трехвалентного хрома и железа. С увеличением содержания трехвалентного хрома возрастает это отношение, а содержание сульфата должно следовательно понизиться. С увеличением содержания железа до 6% содержание сульфата растет, а затем резко падает.

При блестящем хромировании содержание сульфата не должно быть слишком низким. Так как хромовая ванна работает с нерастворимыми анодами, то содержание хрома уменьшается отчасти вследствие выделения металла, отчасти вследствие потерь при ополаскивании и от испарения. Содержание серной кислоты уменьшается лишь вследствие потерь от испарения и ополаскивания, причем эти потери довольно велики; поэтому при регулировании состава раствора следует прибавлять меньше серной кислоты, всего приблизительно ½% от хромовой кислоты. Если добавлено слишком много серной кислоты, то при не слишком концентрированном растворе можно восстановить правильное соотношение путем добавления чистой хромовой кислоты (обычно хромовая кислота содержит 0,2% серной кислоты). Для осаждения сульфата применяют эмульсию из свеже осажденного хромата бария.

3. Трехвалентный хром легче всего образуется при более низких плотностях тока, меньше всего при никелевых катодах, больше при медных катодах, а больше всего при свинцовых катодах (вследствие высокого перенапряжения водорода). Он сужает пределы изменения плотности тока для блестящего хромирования, также способствует поглощению водорода осадком, но это не отражается на полезном действии тока. Слишком высокая концентрация узнается по Шнейдевинду и Урбану; спустя некоторое время в работе ванны устанавливается состояние равновесия; это равновесие наступает при более низких плотностях тока и не слишком высокой температуре при 5 *г/л*; при высокой плотности тока и 60° С — примерно при 15 *г/л*.

Применяя большую анодную поверхность (свинцовые аноды) можно трехвалентный хром окислить снова в шестивалентный. Считающееся недопустимым содержание 20% хромата-хрома в 1 *л* при правильной работе и при применении свинцовых анодов почти никогда не достигается.

4. Железо тем легче растворяется в хромовой ванне, чем больше в нем содержится углерода. Оно сужает пределы изменений плотности тока для блестящего хромирования, делает ванну чувствительной к изменениям в содержании серной кислоты, уменьшает проводимость, а также и способность рассеивания. Посредством кипячения с зеленой, нерастворимой в ванне, окисью хрома (Cr_2O_3), железо удается отчасти выделить.

5. При более низкой температуре полезное действие тока выше, но осадок получается матово-серый; чем выше температура, тем выше предел изменения плотности тока для блестящего хромирования; для железа и стали температура должна быть выше, чем для меди или латуни (см. выше), и вообще тем выше, чем большую плотность тока применяют.

6. При высокой плотности тока полезное действие тока выше, последнее прямо пропорционально логарифму плотности тока. Высокая плотность тока дает твердые осадки, низкая плотность тока — мягкие; при слишком низкой плотности тока получаются осадки молочно-белые, при слишком высокой плотности тока — серые осадки. При чрезмерно низкой плотности тока сильное окислительное действие тока хромовой кислоты как бы противодействует восстановлению, так что плохо рассеивает линии тока. Поляризация, напротив, в хромовой ванне мало зависит от плотности тока.

7. На никеле получаются, при самых узких пределах изменения плотности тока, хорошие осадки; на меди и свинце — при более широких, что объясняется различным перенапряжением водорода. При высокой плотности тока покрытие идет быстро и уменьшаются неблагоприятные влияния. Сплавы, богатые цинком, по возможности не следует хромировать непосредственно; металлы, осажденные электролитически, надо хромировать при большей плотности тока, чем другие; серебро предварительно никелируют; также и алюминий не поддается непосредственному хромированию.

8. При поглощении от 10 и до 200-кратного объема водорода твердость хромовых осадков не претерпевает существенных изменений; при поглощении бо́льших количеств водорода наступает заметное повышение твердости; при поглощении 250-кратного объема водорода — водород переходит к основному металлу.

Во избежание столь усиленного поглощения водорода, следует предварительное никелирование производить в ванне, которая дает бедные водородом осадки; на всякий случай следует либо удалять газ путем нагревания в течение 20—30 мин. до 200—300° С, либо, по способу Боссе, производить удаление газа в вакууме при помощи высоковольтного переменного тока. Осадки, освобожденные таким образом от газа, гораздо лучше противостоят действию соляной кислоты.

Вообще рекомендуется предметы подвешивать в ванне при замкнутой цепи, во всяком случае при непосредственном хромировании легко ратворимых в хромовой ванне металлов. Но при глянцевом хромировании целесообразно включать ток лишь после того, как изделие примет температуру ванны.

При токах большой силы надо особенно обращать внимание, чтобы была хорошая и достаточно большая поверхность соприкосновения (контактная поверхность); употребляемая обычно для других ванн тонкая подвесная проволока — недостаточна, лучше всего подводки тока припаивать или привинчивать.

Мертвые пространства у подвесных приспособлений надо по возможности закрывать стеклянными трубками или покрасить специальным лаком, что уменьшит потери в токе и металле. Работают в течение 10—15 сек. при токе от 10 до 15 А/*дм*^{2}, от 5 до 9 V напряжения, а затем возвращаются к нормальной плотности тока от 5 до 10 А/*дм*^{2}. Если осадок не покрывает более глубоко лежащих мест на изделии, то надо покрывать в течение более продолжительного времени или вообще повысить плотность тока, а в некоторых случаях приходится применять внутренние аноды.

Если все же, несмотря на соблюдение приведенных выше условий, изделия выходят из ванны матовыми, то это значит, что либо слишком низка температура ванны, либо слишком низка концентрация раствора. Если матовыми получаются лишь края и выдающиеся части изделий, то следует уменьшить плотность тока или умерить действие тока на эти места при помощи жестяных полос или посредством подвешивания изделий более тесно.

Вследствие плохого рассеяния линий тока в хромовых ваннах, возникают большие затруднения при хромировании предметов, отдельные части которых различно отстоят от анода; с изделиями из меди или латуни меньше затруднений, чем с изделиями из железа,

стали или никеля. Поэтому часто перед хромированием эти металлы покрывают медью, рекомендуется кроме того подвергать их перед хромированием 1—2-минутной поляризации на аноде.

Во всяком случае для меди или латуни это не применимо, так как эти металлы легко растворяются в хромовой кислоте, вследствие чего их приходится покрывать при более высоком напряжении.

При составлении ванны, растворение ведут в воде, нагретой до 40—50° С, и при этом тщательно перемешивают, чтобы все растворилось. Вынутые из ванны изделия обмывают сначала в сосуде с водой и затем этой водой пополняют испарившуюся воду хромовой ванны; это делается для того, чтобы уменьшить потери хромовой кислоты, происходящие при обмывании изделий. Затем ополаскивают изделия более тщательно в проточной воде; пористое литье, предметы с закроинами и т. п., на которых задерживается жидкость ванны, в некоторых случаях приходится промывать сильно разбавленной соляной кислотой, смешанной с денатурированным спиртом. Неудавшиеся осадки снимаются разбавленной соляной кислотой, а с железа и стали иногда удаляются электролитическим путем, а именно — подвешиванием в качестве анода в едком натрии.

Таблица 8

Уд. вес и содержание CrO_3 в растворах хромовой кислоты

Уд. вес $\frac{15°}{4°}$ С	° Bé	*г/л*	Уд. вес $\frac{15°}{4°}$ С	° Bé	*г/л*
1,10	13	143	1,23	27	330
1,11	14	157	1,24	28	345
1,12	15,5	171	1,25	29	360
1,13	16,5	185	1,26	30	375
1,14	17,5	200	1,27	30,5	390
1,15	19	215	1,28	31,5	400
1,16	20	229	1,29	32,5	422
1,17	21	243	1,30	33	438
1,18	22	257	1,31	34	453
1,19	23	272	1,32	35	468
1,20	24	288	1,33	36	484
1,21	25	301	1,34	36,5	500
1,22	26	316			

Если осадок вообще не образуется, то сначала надо проверить контакты, затем проверить не слишком ли высоко в ванне содержание сульфата и хромата хрома. Эти испытания требуют опытного аналитика, иногда испытывают лишь маленькую пробу в 1 *л*, взятую из ванны, и по ней устанавливают, как можно устранить ошибку: прибавлением ли серной кислоты или хромовой кислоты. Напротив того, если содержание хроматов хрома не высоко, то содержание хромовой кислоты можно легко определить по удельному весу, пользуясь табл. 8. Удельный вес легко определяется ареометром. Надо лишь измерять удельный вес ванны всегда при комнатной

температуре, ввиду того, что удельный вес изменяется с температурой. Чтобы получился блестящий осадок, изделие нужно предварительно отполировать до блеска, а затем для придания лучшего глянца обрабатывать полировочной массой из безводной окиси хрома на матерчатых кругах, вращающихся со скоростью 25 *м/сек.*

4. Железные ванны и железные осадки

Электролитические железные осадки сначала применялись в силу своей твердости для обтягивания медных гальвано и клише, чтобы придать их поверхности большую сопротивляемость изнашиванию и действию различных типографских красок (киноварь).

Такое покрытие носило название «осталивания», хотя здесь не могло быть речи об осадках, содержащих углерод, подобно стали, а речь шла о довольно чистых осадках железа. Железные осадки имеют при данном применении то преимущество перед никелевыми, что, будучи использованы, они легко растворяются разбавленной серной или соляной кислотой и их легко заменить новыми, и при этом медь остается незатронутой. Были попытки получения осадков железа, содержащих углерод, аналогично стали, но попытки эти остались без результатов. Несмотря на это, электролитическое железо может содержать примеси углерода, серы и других элементов, движущихся в направлении от анода и, как и осадки других металлов, может содержать водород в изменяющихся количествах. Водород легко удаляется нагреванием. Так как железные осадки трудно ржавеют и обладают приятным серым цветом, то пробовали применять их в качестве защитного слоя. Затем они еще применялись с целью облегчить оцинкование и лужение чугунных изделий.

Доброкачественное электролитическое железо должно быть светлосерого цвета; по темной окраске можно отличить плохой, большей частью ломкий (хрупкий) осадок. Поверхность должна быть тонкого строения, гладкая, но матовая, блестящие осадки тверды, но хрупки. Под микроскопом строение должно быть тонковолокнистым, а не крупнозернистым; но железо крупнозернистого строения будет более ковким. При нагревании по исследованиям Карпентера и Стида оно вдет себя совсем иначе, чем обычное ковкое железо; нагревание до 700—800° С не изменяет достигнутой посредством холодной прокатки более мелкой структуры электролитического железа; напротив того, при очень высоких температурах оно делается крупнозернистым.

Сопротивление разрыву отожженного электролитического железа равно от 30 до 33 *кг/мм*^{2}, удлинение приблизительно 40%.

Надо отметить его стойкость против действия щелочей как по отношению к растворам, так и по отношению к расплавленным солям.

Уд. в. 7,7, точка плавления 1650° С. Твердость по Бринелю перед отжигом 90—180, после отжига — 55.

Давно известные ванны «для осталивания» составляются из чистого, свободного от окиси железного купороса (сульфата железа) или двойной сернокислой соли железа и аммония и из хлористого аммония; целесообразно добавлять лимоннокислый натрий. Такие растворы допускают лишь весьма низкие плотности

тока: 0,1 А/*дм*², максимум от 0,2 до 0,3 А/*дм*², напряжение в ванне от 0,5 до 1 V; использование тока равно примерно 70%, так что в один час достигается осадок толщиной примерно в 0,001 *мм*.

Ванна, указанная сначала, имеет следующий состав:

13,5 *кг* железного купороса
10,0 „ хлористого аммония
0,3 „ лимоннокислого натра
100 *л* дестиллированной или хорошо прокипяченной воды.

В военно-географическом институте в Вене применяли ванну, составленную из 15 *кг* железного купороса, от 25 до 30 *кг* хлористого аммония и без лимоннокислого натра.

Ванны этого рода, как и никелевые ванны, должны быть слабо кислыми, pH = от 5,8 до 6,2; чтобы воспрепятствовать образованию свободной кислоты, подвешивают в ванне полотняные мешочки с углекислым магнием; если же раствор станет щелочным, то его подкисляют лучше всего лимонной кислотой. Вследствие окисления сернокислого железа и гидролиза, растворы делаются мутными, поэтому их следует часто фильтровать. Несколько лучше должна работать следующая ванна:

15 *кг* сернокислого железа-аммония
7,5 „ хлористого аммония
0,3 „ лимоннокислого натра
100 *л* воды.

Для этой ванны остаются в силе все предписания, относящиеся к первой ванне.

При осталивании клише можно получать лишь очень тонкие осадки, так как иначе пострадали бы тонкости рисунка. Первый слой наиболее тонкий и твердый; при дальнейшем утолщении слоя осадок становится более крупнозернистым и мягким; кроме того надо учитывать высокую стоимость обычно применяемой для изготовления клише меди. Поэтому изыскивали возможность изготовления клише целиком из железа. Так как для получения железных осадков требовалось много времени, и так как на пути к получению более толстых слоев железа стояли еще и другие трудности, то довольствовались получением железных осадков толщиной около 0,05 *мм*, затем их покрывали медью в медной ванне, содержащей цианистый калий, или же никелировали и затем утолщали в кислой медной ванне. Клейн в б. Петербурге применял для этой «железной гальванопластики» ванну следующего состава:

от 15 до 28 *кг* кристаллического железного купороса
от 12,5 „ 25 „ сернокислого магния
100 *л* воды.

Принципы работы в основном те же, что и при ваннах для осталивания; напряжение при высшей концентрации лишь от 0,25 до 0,5 V; использование тока при этой ванне при более высокой ее концентрации достигает 98%.

В этих старых ваннах плотность тока должна быть настолько низкой, чтобы выделялось возможно меньше водорода; чтобы удалить пузырьки водорода приходилось часто вынимать формы из ванны и затем снова подвешивать. Этот способ теперь не рекомендуется, так как прерывание тока влечет за собою образование

отдельных слоев осадка; лучше вводить в раствор угольную кислоту или каким-либо иным путем вызвать движение жидкости; это влечет за собою взмучивание грязи, но последняя удаляется частым фильтрованием раствора.

Содержание водорода в металлическом осадке возрастает с увеличивающейся плотностью тока, но с увеличением температуры ванны — уменьшается и, согласно исследованиям Ферстера, выше 90° С температуры ванны — становится постоянным; при особых обстоятельствах, когда в ванне возрастает содержание свободной кислоты, содержание водорода, против ожидания, уменьшается. Содержание свободной кислоты должно быть тем выше, чем выше температура и плотность тока. Фангаузер применял напр. следующую ванну:

30 *кг* железного купороса
14 „ сульфата натрия, кристаллического
до 200 *г* серной кислоты
100 *л* воды.

Плотность тока — 0,5 А/*дм*², напряжение в ванне 1 V, pH = от 3,2 до 3,5. Но осадки из всех этих ванн имеют склонность при большей толщине отставать от катода и загибаться в сторону анода. После отжига они могут выправиться, но полностью удалить водород, за счет которого можно отнести эти натяжения в осадках, удается лишь при 1000° С.

Применение железа в полиграфическом деле, сравнительно с применением меди, осталось весьма ограниченным. Но получение более толстых, легко отделяющихся от катода, осадков железа приобрело большое значение в других областях; главным образом из-за хороших электрических и магнитных свойств электролитического железа, его хорошей магнитной проницаемости и малого гистерезиса, оно широко применяется в электротехнике для постройки трансформаторов и генераторов, особенно для переменного тока; электролитическое железо применялось также для изготовления цельнотянутых труб, затем для пластинок для тиснения, во время войны оно применялось для снарядных поясков, — здесь речь идет не о твердых осадках, получаемых в ваннах для осталивания и в старых ваннах для железной гальванопластики, а о мягком электролитическом железе; наконец из электролитического железа изготовлялись прокладки к машинным частям: цилиндрам, подшипниковым вкладышам. При этом обнаружилось, что линия раздела между основным металлом и осадком при последующем нагревании исчезает.

В новейших железных ваннах исходят отчасти из хлорида, отчасти из сульфата. Уже Е. Мерк в Дармштадте применял, по герм. патенту 26839, чистые растворы хлористого железа при нагревании до кипения. Проф. Франц Фишер применял следующую ванну:

45 *кг* хлористого железа
50 „ хлористого кальция
75 *л* воды.

Температура ванны, согласно патенту, должна быть выше 90° С, плотность тока допускается до 20 А/*дм*², но на практике идут лишь немного выше 10 А/*дм*² и часто работают лишь при 3—4 А/*дм*². Фангаузер при 3 А/*дм*² и 5 *см* расстояния между электродами рабо-

тает при напряжении в 0,45 V, при расстоянии между электродами в 15 *см* — напряжение в 1,35 V, при 10 А/*дм*² и расстоянии в 5 *см* — напряжение в 1,5 V, при расстоянии в 15 *см* — напряжение 4,5 V.

Хлористый кальций можно заменить поваренной солью (хлористым натрием), хлористым алюминием или хлористым магнием, но все же лучше применять хлористый кальций, так как он лучше других солей сохраняет ванну неизменяющейся. Если вместо хлористого железа хотят применять хлорное железо, то можно его после слабого подкисления соляной кислотой восстановить, пропуская через раствор сильный ток; ток надо пропускать до тех пор, пока при добавлении раствора к желтой кровяной соли не будет больше получаться синего окрашивания.

По наблюдениям Хюгса, при температурах до 35° С осадок получается очень темный, блестящий и твердый, при более высокой температуре осадок получается более бледносерый, менее блестящий и менее твердый; между 80 и 90° С — светлосерый матовый или мелкокристаллический и гладкий. Хюгс рекомендует применять температуру между 90 и 110° С и плотность тока от 10 до 13 А/*дм*². При движущемся растворе или, лучше, при движущихся катодах, получается мелкокристаллический матовый осадок, при неподвижной ванне получаются крупнозернистые осадки. Не следует прерывать движения ванны, а также ток, чтобы это не отразилось на свойстве осадка.

Использование тока при плотностях тока от 10 до 13 А/*дм*² достигает 95%. pH ванны должен быть от 2,9 до 3,3, раствор должен быть прозрачным, цвета зеленой травы; если раствор приобретает грязный ржаво-желтый цвет, то это свидетельствует о недостатке кислоты, тогда надо его подкислить разбавленной (1 : 10) соляной кислотой.

Надо избегать нагревания ванны до кипения; испарившуюся воду возмещают дестиллированной или свободной от извести питьевой водой. Надо следить, чтобы раствор не был засорен грязью или нерастворимыми составными частями анодов, поэтому раствор следует часто фильтровать, что делается при помощи стеклянной воронки и фильтровальной бумаги, а не фильтровальной материи.

Темная окраска осадка, крупнокристаллическое строение и образование наростов у краев, позволяет заключить о слишком высокой плотности тока; крупнокристаллический осадок, получившийся несмотря на применение движения, указывает на слишком малое содержание металла по сравнению с величиной плотности тока.

Также и недостаток кислоты дает грубокристаллический осадок, в этом случае путем подкисления достигается мелковолокнистая структура. Образование основных солей, которое узнается по появлению хлопьев и по коричневой окраске электролита, также приводит к образованию наростов у краев. Если осадок получается ломкий, то это значит, что раствор не чист или слишком холоден. Образование ноздреватых осадков объясняется загрязненностью электролита главным образом анодным илом. Непомерное разрастание осадка у краев получается в результате слишком большой поверхности анодов. Засорение более благородными металлами обусловливает растрескивание осадков.

Аноды должны состоять из возможно более чистого железа, следовательно из бедного углеродом и серой ковкого железа, а не из стали или чугуна, ввиду того, что углерод в виде мелких твердых кусочков засоряет ванну. В горячих ваннах образуется еще кроме того и металлический ил до 8% от веса анодов.

Чтобы задержать ил (шлам), можно аноды вшить в асбестовые мешочки, которым придают твердость при помощи раствора жидкого стекла или спиртовым раствором смолы копала.

Ваннами могут служить кислотоупорные эмалированные сосуды с газовым или масляным обогреванием. Отопительные трубы для парового обогревания должны быть сделаны из железа и покрыты железным осадком; их укладывают с маленьким добавочным сопротивлением в шунт с катодным проводом. Расстояние их от анода должно быть больше, чем расстояние между анодом и катодом. Если надо, их можно защитить от действия тока стеклом, асбестовым сланцем и т. п.

Можно анодный и катодный растворы разделить диафрагмой из асбеста, глины или пористых камней, чтобы воспрепятствовать проникновению анодного шлама к катоду и для сохранения правильной кислотности, которая у анодов легко снижается. Рабочие должны быть защищены особым вытяжным устройством от выделяющихся из ванны газов.

Сульфатная ванна, запатентованная д-ром Макс Шлеттер, Берлин (герм. патент 309271), имеет следующий состав:

15 *кг* железного купороса
10 „ сульфата натрия
50 *г* серной кислоты (можно меньше)
100 *л* воды.

Согласно патенту эта ванна может применяться при любых температурах вплоть до температуры кипения. По Хюгсу температура должна быть минимум 30° С, при высоких плотностях тока — минимум 60° С, лучше от 70 до 80° С, а плотность тока от 10 до 12 А/$дм_2$. При более высоких температурах по Хюгсу вместо сульфата натрия можно применять также и сульфат аммония. Важно во всех сульфатных ваннах сохранять низкую кислотность, так как слишком высокое содержание кислоты, кроме неблагоприятного влияния на качество осадка, еще понижает полезное действие тока вследствие происходящего при этом усиленного выделения водорода, а аноды, наоборот, растворяются тем лучше, чем выше содержание кислоты.

За исключением содержания кислоты, концентрация составных частей сульфатной ванны может колебаться в широких пределах; но окисление двухвалентного железа в трехвалентное здесь интенсивней, чем в хлористой ванне, также — и испарение. Поэтому приходится часто добавлять воду, вследствие чего понижается температура и взмучивается осевшая на дно грязь, если возмещение испарившейся воды не производится автоматически небольшими порциями. Так как плохо растворимый сульфат, после выведения ванны из производства, труднее снова перевести в раствор, чем хлорид, то следует ванну при перерывах в работе наполнять водой и сохранять температуру лишь немного пониженной.

Аноды у всех железных ванн следует при перерывах в работе,

вынимать из ванны, хорошо обмывать и обсушивать. Сосудами для сульфатных ванн, согласно патенту, в противоположность хлористым ваннам, могут служить покрытые свинцом ванны, а для нагревания — змеевики из сплава свинца и сурьмы. Избыточная серная кислота может быть нейтрализована раствором соды.

Д-р Макс Шлеттер взял патент на холодную ванну. Он доказывает, что в хлористой ванне, при применяющейся температуре в 75° С, соляная кислота испаряется, а если, принимая в соображение вредность этих паров для здоровья, уменьшают содержание соляной кислоты, то получаются хрупкие осадки. А хлорная кислота при такой температуре не испаряется. Кроме того у осадков, полученных в этой ванне, даже при сильном увеличении, не обнаруживается кристаллического строения, что очень подходит для применения как для клише, так и в электротехнике. Ванна содержит:

25 *кг* хлорнокислого железа
200 *г* хлорной кислоты
100 *л* воды.

По добавочному патенту ванна может содержать рядом с солями хлорной кислоты и другие соли, напр. 10 *кг* хлористого натрия (поваренной соли), или рядом с 20 *кг* хлорнокислого железа — 10 *кг* хлористого железа (в остальном — все, как указано выше). Плотность тока может быть до 12 А/*дм*^{2}.

Из многочисленных способов, защищенных патентами, мы приведем здесь еще один, принадлежащий Акселю Эстле в Гагене, для железных ванн, служащих для получения электролитического железа из руд. Работа ведется с горячим, суспендированным в растворе щелочи слизистым осадком гидрата окиси железа, полученным из руд, напр. 35% едкого натрия и 30% гидрата окиси железа; при этом пользуются нерастворимыми никелированными железными анодами при плотностях тока от 5 до 20 А/*дм*^{2} и при 2,1 до 2,6 V напряжения у ванны, при температуре около 90°. Гидроокись железа в силу электрофореза перемещается к катоду и здесь восстанавливается водородом, а на аноде выделяется кислород.

Ковпер-Кольс применял ванну, содержащую сульфо-крезоловую кислоту.

5. Цинковые растворы и цинковые осадки

Цинкование из всех гальванических покрытий является наиболее подходящим для предохранения от ржавления. Цинк еще менее благородный металл, чем железо. В гальваническом элементе, состоящем из цинка—жидкости—железа, цинк служит растворяющимся электродом, а железо занимает место угля, — гальванического элемента. В то время как все металлы, за исключением кадмия, могут вполне защитить железо от ржавления лишь при полном отсутствии соприкосновения железа с воздухом и с сыростью, что может быть соблюдено лишь при очень плотных и не имеющих пор осадках, — цинк, в силу своего химического отношения к железу, создает защиту от ржавления даже тогда, если осадок местами поврежден.

Цинковый осадок имеет серовато-белую окраску с синеватым от-

ливом. Удельный вес цинка от 7,1 до 7,2; точка плавления 419° С; при 918° С при нормальном давлении он кипит. Хотя цинк на воздухе теряет свой блеск, но все же сохраняется хорошо, кислоты же и щелочи его очень легко растворяют. Цинковый осадок пристает хорошо, получается гладким, иногда блестящим, иногда матово-серым, хорошо расширяется, и лишь в тех случаях, когда плотность тока в стационарной ванне бывает слишком высока или осадок имеет слишком большую толщину, осадок становится хрупким.

Обычно рассчитывают от 100 до 200 *г* цинка на 1 $м^2$, что соответствует толщине осадка от 0,015 до 0,03 *мм*; согласно данным Бюро стандартов для большинства изделий достаточна толщина осадка в 0,0375 *мм*; Хюгс указывает для многих целей цифру в 0,008 *мм*.

Для многих целей во всяком случае достаточными будут слои цинка более тонкие, чем они получаются путем горячего цинкования. Кроме того так как при огневом цинковании теряется часть цинка вследствие образования сплава цинка с железом котла, в котором плавят цинк с железом изделий, то электролитическое цинкование более экономично и, вследствие большей чистоты электролитически осажденного цинка, более прочно. Образующийся при горячем цинковании между железом и цинком промежуточный слой, состоящий из сплава цинка с железом, хрупок; поэтому и внутренняя сила приставания слоя и его гибкость будет больше у электролитических осадков, затем этот способ позволяет заметить изъяны на поверхности в то время, как горячее цинкование их скрывает.

Недостаток электролитического способа при старых ваннах — это значительно бо́льшая продолжительность, но при применении употребительных теперь высококонцентрированных растворов, поскольку электролитический осадок может быть тоньше, чем осадок, нанесенный в расплавленно-жидком состоянии, продолжительность обоих способов приблизительно уравнивается. Наконец электролитический осадок не может, как горячее цинкование, закрыть неплотные места.

Надо указать на то, что железо, покрытое горячим цинкованием, часто называют «гальванизированным» в связи с тем, что оно обладает описанным выше гальваническим действием против ржавления.

Различают щелочные, цианистые и кислые цинковые растворы. Чисто щелочные ванны — это растворы углекислого цинка или хлористого цинка в едком калии или в едком натрии, напр. по Штокмейеру — 8 *кг* гидрата окиси калия и 4 *кг* углекислого цинка; по Лангбейну — 6 *кг* гидрата окиси калия, 1 *кг* хлористого цинка и 2 *кг* хлористого аммония на 100 *л* воды. Эти растворы имеют хорошую способность рассеяния, следовательно в противоположность кислым растворам хорошо рассеивают линии тока, но дают темные осадки, быстро изменяются от действия углекислоты воздуха, склонны к образованию губчатого цинка и дают небольшой коэфициент полезного действия тока, напряжение в ванне 3 V; ванну лучше всего подогревать. В настоящее время они больше не применяются.

Часто, правда, растворы, содержащие цианистые соли, приме-

няются именно для предварительного цинкования изделий со сложным рельефом, которые трудно покрыть в кислой ванне. С добавлением цианистого калия или цианистого натрия меньше образуется губчатого цинка.

Такая ванна может быть составлена по следующему рецепту:

2	*кг*	комплексной цианистой соли, цинка и калия
2	„	едкого натрия (чистого)
1	„	цианистого калия (или соответственно от 0,8 до 0,85 *кг* цианистого натрия)
0,4	„	поваренной соли (хлористого натрия)
100	*л*	воды.

Плотность тока от 0,4 до 0,5 А/*дм*^{2}, напряжение в ванне от 1,5 до 2 V. Путем добавления небольшого количества ртутной соли (или согласно американскому патенту путем применения анодов, содержащих от 0,25 до 1% ртути) достигается лучшая кроющая способность и более равномерное растворение анодов.

Фангаузер рекомендует иную смесь:

4,5	*кг*	цианистой соли цинка и калия
1,5	„	цианистого калия
2	„	поваренной соли
2	„	едкого натрия (чистого)
0,2	„	цианистой соли ртути и калия
100	*л*	воды.

Напряжение в ванне в зависимости от расстояния между электронами—от 1,5 до 3 V, для барабанов—от 5 до 7 V. Время от времени надо добавлять немного цианистого калия и цианистой соли ртути и калия: по Фангаузеру — тогда, когда осадок получается скудный и имеет от 5 до 10 *г* на 1 *л;* Шеринг указывает для такой ванны следующий рецепт: 10 *кг* цинкового тризалита (содержащего цинка 15%) растворить в 100 *л* воды; для чугуна целесообразно взять 18 *кг* тризалита и 2 *кг* сернокислого натрия и 1 *кг* кальцинированной соды.

Аноды в цианистых ваннах необходимо время от времени очищать до блеска.

Цинкование в цианистой ванне создает лучшую защиту от ржавления, чем таковое, произведенное в сульфатной ванне; по испытаниям Вернлунда в отношении 80 : 22, но зато осадки, полученные в цианистой ванне склонны к почернению.

Ковпер-Кольс применял щелочной раствор, в котором при помощи особой мешалки поддерживалась во взвешенном состоянии цинковая пыль. Кислые цинковые растворы — это обычно сульфатные растворы; хотя можно получать толстые осадки цинка и из растворов, содержащих кремнефтористоводородную кислоту. По составу они похожи на никелевые растворы, в качестве металлической соли они содержат сернокислый цинк (сульфат цинка), вместе с тем немного хлористого цинка, борной кислоты и в качестве проводящих солей — сульфат натрия, магния или аммония, а иногда и соли лимонной кислоты. Содержание свободной кислоты у них больше, чем у растворов для никелирования, величина pH, следовательно, ниже, она снижается до 4. Вместо борной кислоты может быть применена бензойная кислота, которая должна давать хорошо кроющие осадки.

По исследованиям Ферстера, Гюнтера, Милиус и Фрома для получения цинкового осадка, свободного от губки, необходимо: 1) отсутствие в растворе металлов, более благородных чем цинк, 2) слабокислая реакция на катоде, 3) не слишком низкая плотность тока, 4) концентрация цинковой соли минимум от 40 до 60% на 1 *л*. Поэтому важно применять чистые соли, свободные главным образом от железа.

В противоположность этим опытам, Ковпер-Кольс запатентовал способ работы с раствором, содержащим 250 *г* сернокислого цинка и 31 *г* сернокислого железа в 1 *л*, который должен давать блестящие осадки, состоящие вероятно из сплава цинка и железа.

Согласно описанию патента соль закиси железа у анода должна предотвратить выделение кислорода, причем она окисляется в соль окиси железа, которая затем должна препятствовать выделению водорода на катоде, причем она восстанавливается снова в закисную соль. Хотя защитные от ржавления свойства цинкового осадка не зависят от его окраски и блеска, но все же стремятся получить блестящий цинковый осадок и поэтому добавляют в ванны коллоиды или капиллярно-активные вещества, напр. клей, виноградный или кандийский, тростниковый сахар, крахмал, гумми-арабик, декстрин, экстракт панамского дерева, глюкозиды; из неколлоидальных веществ: таннин, бетанафтол, пирогаллол, эйконоген и др.

Но они действуют благоприятно лишь в небольших количествах, если же их прибавлять в больших количествах, то они оказывают вредное действие и даже могут обусловить образование губчатого цинка.

Добавление солей алюминия, которые в растворе образуют коллоидальную гидроокись алюминия и гидролитически расщепляются, обусловливает образование осадка, содержащего алюминий; затем дает менее блестящие осадки, чем дают обыкновенные цинковые ванны, что можно объяснить либо деполяризующим влиянием, которое оказывает образование сплава с цинком, либо лишь включением гидроокиси алюминия.

Влияние сахаристых веществ может быть усилено, если добавить такой возбудитель брожения, как напр. дрожжи. Но это предложение еще не испытано достаточно.

Упомянутое выше добавление борной кислоты препятствует образованию окислов и гидратов окислов у катода. Из проводящих солей поваренная соль (хлористый натрий) имеет то преимущество, что она улучшает состав ванны у анода. Между тем при добавлении хлористого цинка надо иметь в виду, что обычная продажная соль не чиста и может испортить ванну. Выход тока в кислых цинковых ваннах близок к 100%.

Один из кислых цинковых растворов, предложенный Лангбейном, имеет следующий состав:

20 *кг* цинкового купороса, перекристаллизованного, химически чистого,
4 „ сернокислого натрия, перекристаллизованного, химически чистого,
1 „ хлористого цинка,

все это растворяют в чуть тепловатой воде. Часть жидкости подогревают до 90° С и в ней растворяют 0,5 *кг* борной кислоты, пере-

кристаллизованной. Этот раствор смешивается с остальным раствором и затем разбавляется до 100 *л*. Рекомендуется прибавлять еще 2,5—3 *кг* декстрозы. При помощи осторожного добавления чистой разбавленной серной кислоты сохраняют раствор слабоподкисленным до такой степени, чтобы лакмусовая бумажка краснела, а конго-бумажка получала самое бо́льшее — синеватый оттенок.

Лангбейн предлагает применять при расстоянии между элетродами, равном 10 *см*, следующие напряжения и плотности тока:

а) холодная ванна (18° С):

Напряжение в V
1,1; 1,5; 1,8; 2,2; 2,4; 2,7; 3,7;
Плотность тока в А/*дм*²
0,55; 0,75; 0,95; 1,15; 1,25; 1,45; 1,9.

б) теплая ванна (45° С):

Напряжение в V
0,9; 0,05; 1,25; 1,40; 1,8; 2,0; 2,3; 3,5.
Плотность тока в А/*дм*²
0,7; 0,8; 1,0; 1,1; 1,4; 1,55; 1,8; 2,75.

Для небольших предметов массового производства, напр. для гвоздей, винтов и т. п., Фангаузер рекомендует:

10 *кг* цинкового купороса
2,5 „ хлористого аммония
4 „ лимоннокислого аммония.

Для холодной ванны при расстоянии между электродами 10 *см* напряжение и плотность тока следующие:

0,7; 1,05; 1,4 V
0,5; 0,75; 1,0 А/*дм*²

Д-р Макс Шлеттер, в Берлине (Metall, 1917, стр. 139), рекомендует ванну, составленную из:

25 *кг* цинкового купороса
2 „ хлористого цинка
5 „ сульфата натрия
1 „ серной кислоты
100 *л* воды.

Напряжение в ванне при 1 А/*дм*$_2$ — 1,6 V, при 2 А/*дм*² — 3 V, при 3 А/*дм*² — 4,2 V. Выход тока приблизительно равен 95%.
И еще ванна:

25 *кг* цинкового купороса
4,5 „ борной кислоты
4,5 „ сернокислого магния
100 *л* воды.

Для цинкования жести Фангаузер предлагает следующую ванну, которая в спокойном состоянии при нагревании допускает до 3 А/*дм*², а в подвижном состоянии допускает удвоенную плотность тока.

30 *кг* цинкового купороса
7 „ гидрат окиси алюминия
2,8 „ сульфата натрия
3,5 „ борной кислоты.

Время от времени этот раствор надо подкислить серной кислотой. Вместо борной кислоты применяют также бензойную кислоту, которая дает хорошо кроющие осадки. Для цинкования труб и т. п. пригодна следующая ванна:

15 *кг* сернокислого цинка
8 „ сернокислого натрия
3 „ хлористого натрия
100 *л* воды

с добавлением 100 *г* глюкозы и 200 *г* декстрина. Раствор слегка подкисляется серной кислотой.

Трункган и Нейрат в 1905 г. запатентовали следующую ванну:

25 *кг* сернокислого цинка
15 „ „ алюминия
1 „ углекислого кальция
4 „ мальтозы или декстрина
0,5 „ пивных дрожжей и
100 *л* воды.

Хюгс рекомендует еще весьма простую ванну:

30 *кг* сернокислого цинка
1,2 „ поваренной соли (хлористого натрия)
1,8 „ борной кислоты
от 0,6 до 0,8 *кг* сахара
100 *л* воды.

Плотность тока 1 А/*дм*^{2}.

Блюм достигает наилучших осадков в ванне следующего состава:

36 *кг* сернокислого цинка
3 „ хлористого аммония
1,5 „ уксуснокислого натрия
12 „ глюкозы
100 *л* воды.

В эту ванну надо один раз в день прибавлять по 3 *г* концентрированной серной кислоты на 1 *л*.

Рекомендуется еще такой раствор:

24 *кг* сернокислого цинка
1,5 „ хлористого аммония
3 „ сернокислого алюминия

и присадка для получения блестящего осадка. Аноды для оцинковочных ванн должны быть чистыми, главным образом свободными от свинца и железа. Применяют вальцованные аноды, толщиной не меньше 3 *мм*, причем поверхность анодов равна поверхности изделий. При кислых растворах, которые плохо рассеивают (дают малое рассеяние линий тока), надо увеличить расстояние между анодами и изделиями; при изделиях со сложным рельефом предметов, или если этого оказывается недостаточно, то надо применять аноды, изогнутые в форме, соответствующей форме оцинкованных предметов. В таких случаях рекомендуется предварительное цинкование в цианистой ванне, иногда применение растворов, дающих цинковые сплавы, или же добавление солей ртути. Поверхность анодов у ванн, наполненных не до краев, не должна быть слишком велика, так как иначе цинковый слой у краев изделия получается слишком толстый и шероховатый. Для подвешивания

анодов служат приклепанные цинковые полосы. Так как аноды легко растворяются в растворе и без действия тока, то во время перерывов в работе их необходимо вынимать из ванны, обмывать и осушать. Иногда аноды амальгамируют, покрывают ртутью. Если аноды на ночь оставались в ванне, то надо заново проверить содержание кислоты в растворе, но если это повторяется часто, то возникает опасность, что раствор станет пересыщенным и соль выкристаллизуется.

Чтобы предохранить ванну от засорения растворимым металлом изделий, следует изделия подвешивать, предварительно включив ток. Движение раствора перемешиванием и в оцинкованных ваннах, конечно особенно при применении высоких плотностей тока, — очень полезно.

Сосудами для небольших ванн могут служить керамиковые сосуды, для больших — сосуды из листового железа или из дерева, которые покрывают свинцом, так как незащищенные свинцом деревянные ванны легко становятся неплотными. Вмазанные в цемент резервуары, при применении кислых растворов, необходимо многократно покрывать асфальтовым лаком. Нагревание совершается при помощи свинцовых паровых змеевиков, раствор приводится в движение чаще всего посредством продувания воздуха.

Очистка поверхности изделий перед цинкованием производится у мелких предметов в шлифовальном барабане или при помощи пескоструйного аппарата; для крупных листов или для балок, после предварительного обезжиривания щелочью или известковой кашицей, путем травления серной или соляной кислотой или путем очистки песком.

Если рассеивание силовых линий в растворе недостаточно, значит либо слишком высоко содержание кислоты в растворе, либо слишком мала электропроводность его. В первом случае, о котором свидетельствует блестящий осадок (измерять величину pH), помогает проработка током или нейтрализация кислоты; во втором случае помогает добавление какой-либо проводящей соли, лучше всего поваренной соли (3 *г/л* на 1 раз). (Определение содержания цинка см. в отделе латунирования, определение содержания серной кислоты, или свободного цианида, см. в гл. IV).

Цинкование без тока делается следующим образом: изделия медные или латунные помещают в концентрированный раствор едкого натрия, перекипяченного с серой цинковой краской в течение нескольких часов. Изделия должны оставаться в растворе продолжительное время.

6. Кадмиевые растворы и осадки кадмия

Кадмий представляет собой серебристо-белый металл, известный с 1817 г., весьма родственный цинку, по цвету же похожий больше на олово; он тверже олова, но мягче цинка.

Атомный вес кадмия 112,4, точка плавления 321,7° С, при 770—780° С он испаряется. Удельный вес кадмия 8,6; он как и цинк двухвалентен, но, благодаря высокому удельному весу, количество осадка в 1 Ah больше, чем у цинка, именно 2,096 *г* (цинк 1,219 *г*).

Хотя кадмиевые ванны известны уже давно, но к осаждению кад-

мия стали прибегать лишь недавно. Применение осадков кадмия берет начало в САСШ.

В противоположность осадкам хрома, никеля и олова, осадок кадмия незначительно отрицательнее по отношению к железу, следовательно он имеет электрохимическое, защитное действие; кроме того вследствие своей мягкости его практически легко получить свободным от пор. Цвет кадмия походит на цвет серебра, следовательно цвет кадмия лучше, чем цвет оцинкованных изделий, но на воздухе через некоторое время он теряет свой блеск. Но зато он химически более устойчив, чем осадок цинка, щелочи его не растворяют, разбавленная серная кислота его почти не растворяет, разбавленная соляная кислота растворяет медленно и лишь азотная кислота растворяет его быстро. Фруктовые консервы и т. п. действуют на осадок кадмия несколько растворяюще, а соли кадмия ядовиты, следовательно кадмий не пригоден для сосудов, служащих для хранения пищи. Благодаря мягкости, покрытая кадмием жесть хорошо сопротивляется изгибу, причем осадок не опадает, но, с другой стороны, она менее устойчива в отношении механического изнашивания. Надо принимать во внимание низкую точку плавления кадмия (321,7° С) и свойство кадмия, уже начиная с 430° С давать пары, вдыхание которых вызывает тошноту. Следовательно металл, покрытый кадмием, не следует подвергать нагреванию до более высоких температур.

Ввиду мягкости покрытого кадмием железа, железные изделия часто дополнительно еще никелируют, чтобы соединить защитное против ржавления действие кадмия с высокой сопротивляемостью механическому изнашиванию, которой обладает никель. Но при этом следует отметить, что такой комбинированный осадок не так хорошо предохраняет от ржавления, как одно кадмиевое покрытие, так как никель образует с кадмием гальванический элемент, в котором кадмий является растворяющимся электродом; при этом слой кадмия разъедается через поры никелевого слоя, и это разъедающее действие в конце концов затрагивает и лежащее глубже железо. Особенное достоинство кадмия как металла, защищающего от ржавления, в том, что кадмиевый слой, вследствие своей мягкости, не разрушается при ввинчивании и в других подобных случаях, а наоборот, как бы вмазывается между ходами винта и т. п.

Кадмий можно осаждать из кислых растворов и из растворов, содержащих цианистые соли, но употребляют обычно исключительно цианистые ванны.

Кислые растворы по составу сходны со знакомыми уже нам никелевыми и цинковыми растворами; в их состав входит либо сернокислый кадмий либо хлористый кадмий. Затем находят применение еще и растворы, содержащие кремнефтористоводородную кислоту.

Действительными являются ванны следующего состава:

1. 100 *г* сернокислого кадмия, 60 *г* сернокислого аммония на 1 *л*. Плотность тока при 20° С 1 А/*дм*^{2}.
2. 100 *г* сернокислого кадмия и 100 *г* калийной щелочи на 1 *л*. Плотность тока при 20° от 1,5 до 3 А/*дм*^{2}.
3. 100 *г* хлористого кадмия и 100 *г* сернокислого алюминия на 1 *л*. Плотность тока при 20° С от 1,5 до 3 А/*дм*^{2}.

4. Раствор, содержащий кремнефтористоводородную кислоту, составляется путем растворения чистых солей: 150 *г* сернокислого кадмия и 100 *г* кремнефтористоводородной кислоты в воде с добавлением 25 *г* металлического кадмия и 2,5 *г* клея на 1 *л*. Эта ванна работает при плотности тока от 0,75 до 1,25 А/*дм*² при 20° С и особенно рекомендуется для алюминия.

В кислые растворы надо добавлять коллоиды или капиллярноактивные вещества, напр. желатин, агар-агар, клей, фенол и т. д. Они могут содержать много свободной кислоты, а между тем вместе с металлом не будет выделяться водород. Осадок, полученный из кислого раствора, похож на цинковый осадок, а полученный из раствора, содержащего цианистый калий, больше похож на осадок серебра. Растворы, дающие осадок, состоящий из сплава серебра и кадмия, носят название растворов для экономного серебрения.

Прежде цианистые ванны составлялись так:

а) 32 *г* хлористого кадмия растворяют в ½ *л* воды и затем кадмий осаждают в виде углекислого кадмия путем добавления в избытке раствора соды. Осадок промывается и затем еще влажным вносится в 50 *г* раствора цианистого калия в 1 *л* воды. Ванна работает при температуре в 40 ° С с напряжением в ванне от 4 до 5 V.

б) Такой раствор можно составить проще, если растворить 28,7 *г* цианистого кадмия и 37 *г* цианистого калия в 1 *л* воды или же 50 *г* комплексной цианистой соли калия и кадмия и 10 *г* цианистого калия; напряжение в ванне 3 V, плотность тока от 0,6 до 0,7 А/*дм*², температура 40° С.

Теперь цианистые ванны большей частью составляют путем растворения окиси или гидрата окиси кадмия в растворе цианистого калия или цианистого натрия, причем образуется гидрат окиси натрия, присутствие которого в растворе действует благоприятно на работу ванны.

Вестброк указывает следующие пределы для составных частей употребительных ныне ванн (на 1 *л*):

Комплексная цианистая соль натрия или кадмия	43—86 *г*
Цианистый натрий	40—80 „
Гидрат окиси натрия	20—40 „
Сернокислый натрий	35—71 „

Никель в малых количествах прибавляется для блеска, и затем — органические добавки.

В качестве типичных растворов он приводит следующие (в обоих случаях одинаково): 120 *г* цианистого натрия, 45 *г* окиси кадмия и 50 *г* сернокислого натрия на 1 *л*; затем в наиболее употребительную ванну 1 *г* сернокислого никеля кристаллического и 12 *г* гулака (высушенный сульфитный щелок); в раствор, который должен дать особенно блестящий осадок, добавляют 1,6 *г* сернокислого никеля и 12 *г* ализаринового масла.

Гальванотехнические фирмы дают для продажи готовые смеси солей для ванн, которые надо просто растворить в воде, напр. тризалит кадмия Шеринга 5 *кг* на 100 *л* для обыкновенных растворов, 10 *кг* для барабанов; по Удилиту дается 120 *г* на 1 *л*. Чтобы повысить кроющую способность, можно, как и с оцинкованными ваннами, прибавить комплексную цианистую соль ртути и калия, но

тогда осадок получается более матовый. В качестве добавок, сообщающих осадку блеск, рекомендуются и частью запатентованы, самые разнообразные органические вещества: отвар лакричного корня, сгущенное молоко, экстракт из хлебных зерен, крахмальная патока, декстрин и т. д.

Плотность тока в обыкновенных ваннах составляет от 0,5 до 1 А/*дм*²; в ваннах, нагретых до 40—60° С она достигает от 2 до 5 А/*дм*²; напряжение в ванне в первом случае от 0,3 до 1 V, во втором — от 2,3 до 4 V; в зависимости от расстояния между изделиями и анодами у аппаратов для гальванизации мелких предметов массового потребления — от 8 до 12 V. При плотности тока в 1 А/*дм*² для получения промежуточного, защитного от ржавления слоя толщиной в 0,005 *мм*, которая считается достаточной при условии последующего никелирования, требуется всего 15 мин., если же изделие покрывается исключительно кадмием, то рекомендуется доводить толщину осадка до 0,01 *мм*, при больших требованиях до 0,025 *мм*.

Так как у кадмия количество осадка в 1 Ah почти вдвое больше, чем у цинка, а именно 2,096, или, принимая во внимание выход тока от 90 до 96%, — 1,9 (круглым числом, следовательно из кадмиевой ванны осадок получается гораздо быстрее, чем из цинковой.

Поверхность анодов надо брать возможно больше. При прибавлении едкого калия и уменьшении содержания цианидов, на анодах образуется налет, для устранения которого можно добавить двууглекислой соды.

Общество Удилит применяет аноды, имеющие форму линз, которые равномерно растворяются и лучше рассеивают. Аноды подвешиваются на полосах из железа или никеля. Как и в других цианистых растворах, здесь образуется углекислая щелочь. Относительно воздействия отдельных составных частей Вестброк дает следующие указания: возрастание содержания кадмия в указанных выше пределах увеличивает полезное действие тока — электропроводность, повышает способность рассеяния, допускаемую плотность тока, постоянство раствора, гладкость и блеск осадка; при увеличении содержания свободных цианидов несколько уменьшается полезное действие тока, но большей частью это компенсируется содержанием едкой щелочи, — поверхность получается более гладкой и блестящей. При уменьшении содержания свободных цианидов усиливается поляризация у анода, а следовательно и потребное напряжение в ванне. Возрастающее до 40% содержание гидрата окиси натрия увеличивает полезное действие тока, электропроводность, блеск и ковкость, тягучесть осадка, но также и поляризацию у анода, особенно при низком содержании цианидов. Сернокислый натрий делает раствор более стабильным, неизменяющимся по составу, а также повышает растворимость анодов. Углекислый натрий, когда содержание цианидов и едкого натрия остается на одной высоте, не влияет на работу ванны.

Присадки для придания блеска (никель уже при 0,001% дает заметное усиление блеска) обычно добавляют от 0,05 до 0,4 *г*; предпочтительно добавляют от 0,2 до 0,3 *г* на 1 *л*. Эти добавки улучшают цвет осадка и его способность поддаваться полировке. До-

бавки других металлов действуют слабее, чем никель. Органические добавки действуют благоприятно на структуру и способность рассеяния, но повышают поляризацию у катода. Наиболее испытанными являются в указанных выше количествах высушенные сульфитные щелока и вещества вроде ализаринового масла. Из металлических примесей вредными являются серебро, свинец, олово, сурьма и мышьяк; они обусловливают образование темных шероховатых или губчатых осадков уже при 0,05 *г* в 1 *л*, а мышьяк уже при 0,005 *г* в 1 *л*.

Ваннами могут служить керамиковые сосуды, сваренные автогеном железные сосуды, также эмалированные, не поддающиеся действию щелочей, но не деревянные или обитые свинцом сосуды.

Кадмиевый осадок можно очищать при помощи циркулярной щетки из латунной проволоки, лучше всего из волнистой проволоки диаметром в 0,08 *мм*; и затем от полированного высокого блеска на матерчатом круге при обработке мелких предметов массового потребления обычно можно довольствоваться барабаном с древесными опилками (из твердого дерева) или кожаными отходами.

Так как другие осадки часто плохо пристают к поверхности, покрытой кадмиевым осадком (применение которого вообще не особенно рекомендуется), то в тех случаях, когда хотят мягкий кадмиевый осадок защитить более твердым слоем другого металла, следует освободить его от газа нагреванием приблизительно до 200° по способу Бассе (см. «Хромирование»).

Лангбейн и Фангаузер в Лейпциге взяли патент на способ, состоящий в том, что железо сначала слегка никелируют, затем покрывают кадмием и после того снова наносят уже более толстый слой никеля.

Испытания воздействием распыленного раствора поваренной соли показали, что никелированное железо — через 2 часа, электролитически оцинкованное — через 316 часов, шерардизованное — через 367 часов и оцинкованное горячим способом — через 650 часов дают ясные признаки ржавления в то время, как железо, покрытое кадмием, через 1860 часов оставалось свободным от ржавчины.

7. Оловянные растворы и оловянные осадки

Красивый, похожий на цвет серебра цвет олова и то обстоятельство, что при применении олова для столовой и кухонной посуды в раствор не переходят никакие ядовитые соли, — способствовали тому, что олово приобрело большое значение. И теперь еще слои олова получают преимущественно в расплавленно-жидкой ванне (белая жесть), гальванический же способ покрытия оловом стал шире применяться лишь во время войны, когда недостаток олова принуждал к экономному его расходованию. Тогда напр. установили, что для консервных жестянок достаточен слой олова 10—15 *г/м²*, между тем на жести, покрытой оловом огневым способом, получается слой от 43 до 82 *г/м²*, следовательно применяя гальванический способ, можно сберечь много олова.

Точка плавления олова 230° С, уд. в. 7,29.

Олово употребляется в качестве покрытия для железа и для меди,

но оно электроотрицательнее железа и поэтому может предохранить железо от ржавления, лишь если олово полностью покрывает железо. Вследствие своей мягкости осадок олова вообще легко разрушается, но, с другой стороны, олово хорошо пристает к поверхности, проникает в поры и царапины и делается плотней при полировании и чистке, следовательно олово предохраняет лучше, чем никель.

Оловянное покрытие противостоит дымовым газам лучше, нежели цинковое, все же оно менее устойчиво, чем никель или свинец.

Оловом покрывают как из щелочных, так и из кислых ванн. Медь, латунь, свинец и его сплавы можно покрыть оловом в любом из этих растворов, — цинк в щелочном растворе, литейный чугун целесообразно в сернокислой ванне. Железо большей частью предварительно омедняется, затем покрывается оловом — кипячением.

Серый и ковкий чугун легче покрыть оловом электролитическим способом, нежели горячим. В щелочной ванне олово находится в виде четырехвалентных ионов, в кислой — в виде двухвалентных; поэтому из кислой ванны можно осадить олова в два раза больше за один и тот же промежуток времени, выход тока достигается свыше 90%; в щелочных ваннах выход тока редко достигает 60%, осадок становится губчатым, но рассеивание линий и работа в глубину в щелочных ваннах — лучшая.

Если оловянное покрытие поглотило много водорода, то при пайке олово расплывается, но при соответственной предварительной подготовке оно при нагревании не только запаивается с основным металлом, но и поддается прокатке и вытяжке в проволоку.

Несмотря на свои недостатки, щелочная ванна и по настоящее время находит применение; она состоит из раствора хлористого олова в натриевой или калиевой щелочи, в котором образуется станнит калия или натрия и хлористый калий или хлористый натрий.

$$4NaOH + SnCl_2 = Na_2Sn\,O_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

Для приготовления такой ванны необходимо растворить напр. 2,5 *кг* кристаллического хлористого олова, прибавить раствор натриевой или калиевой щелочи 10° Bé до растворения выпавшего осадка, разбавить до 100 *л* и прибавить 1 *кг* цианистого калия (от 98 до 100%), плотность тока 0,2 А/*дм*², напряжение на ванне 0,3 V.

Хюгс растворяет для 100 *л* ванны 5 *кг* едкого натрия, прибавляет ранее приготовленный горячий раствор хлористого олова и после охлаждения придает еще 0,6 *кг* цианистого калия. Прибавка цианистого калия не всегда необходима, но она предотвращает образование шлама на аноде, ванна должна иметь удельный вес от 9 до 10° Bé.

Из вышеприведенного можно заключить, что концентрация может быть изменяема в больших границах. То же самое относится и к плотности тока. Хюгс рекомендует значительно более высокие плотности, чем вышеназванные (3—4 V напряжения при расстоянии электродов 25 *см*) и температуре в 65° С и выше.

Гидроксильные и хлорные ионы ускоряют растворение анода, но значительное содержание щелочи способствует образованию губча-

того осаждения олова на катоде. При высокой плотности тока осадок становится грязным и порошкообразным. Если образование осадка происходит медленное и сам по себе осадок тонкий, то это свидетельствует о малом содержании металла или значительном содержании щелочи; необходимо тогда прибавить оловянной соли. При образовании белого или желтого шлама на аноде — это указывает на отсутствие щелочи.

Очень пригодны также для лужения электролиты из сернокислого олова, получаемые при растворе хлористого олова в сернистом натрии, содержащем калиевую или натриевую щелочь.

Применяют аноды отлитые из чистого олова; площадь анода должна быть по возможности большой. По истечении определенного времени аноды растворяются все труднее; необходимо делать присадки солей, но не сразу, а малыми порциями; рекомендуется также подвешивание олова в гранулях.

Несмотря на это, через некоторое время ванна приходит в негодность и должна быть обновлена.

Перемешивание ванны представляет преимущество, в частности передвижение анодов. Если из щелочной ванны желательно получить более толстые осаждения, то необходимо изделия из ванны вынимать как только они становятся темносерыми, прокрацовывать латунной щеткой средней твердости, обмакивая ее предварительно в слабый раствор серной кислоты (1 : 20), прополоскать и снова завесить в ванну, повторяя эту операцию до получения желаемой толщины. Покрывая оловом внутренние части изделий, необходимо следить во избежание образования пятен, чтобы кристаллы не спадали бы с анодов.

Розелер рекомендует следующий состав оловянной ванны:

В 100 *л* воды растворяют 4 *кг* пирофосфорнокислого натрия, вводят потом 1,6 *кг* плавленого и 0,4 *кг* кристаллического хлористого олова и перемешивают до полного растворения.

Напряжение на ванне 1,6 V, плотность тока 0,2 А/дм².

Применение одновременно плавленого и кристаллического хлористого олова обосновывается тем, что при применении кристаллической соли мы получаем красивое белое покрытие, но плохо пристающее; при применении же плавленой соли покрытия хорошо пристают, но получаются по виду серыми.

Цинк осаждает из этих и ниже помещаемых, сильно подкисленных оловянных ванн непосредственно металлическое олово; рекомендуется поэтому цинковые изделия предварительно омеднять или покрывать латунью.

Мазерс указывает на щавелевую ванну, которая содержит 5% щавелевокислого олова, 6% щавелевокислого аммония, 1,5% щавелевой кислоты и 0,25% пептона и работает при обыкновенной температуре с 0,4 А/дм² и больше, но она дорога.

Щавелевокислый станат приготовляется осаждением хлористого олова щавелевой кислотой.

Если осадок становится темным, то это указывает на недостаток металла в электролите; при образовании на аноде нерастворимого налета, необходимо аноды очищать щетками и прибавить щавелевокислого аммония. Если осадок становится грубокристаллическим, необходимо прибавить пептон. В этой ванне образовывается

желтый осадок, который садится на дно и стенки ванны и ведет к потере металла, присадкой щавелевой кислоты это явление можно устранить, но ванна быстро обесценивается.

По Фангаузеру составляется оловянная ванна для толстых осаждений следующим образом:

3 *кг* олова в виде сернокислого олова (приблизительно 5,5 *кг* сернокислого олова)
7 „ серной кислоты (концентр.)
1,5—2 *кг* клея
100 *л* воды.

Плотность тока от 1 до 2 А/*дм*², напряжение на ванне приблизительно 0,5 V; pH — ниже 2. Ванну обязательно перемешивать; подогрев до 40° С рекомендуется; при плотности тока ниже 0,5 А/*дм*² ванна дает неплотные сетчатые осаждения.

По ам. патенту Финка сернокислая оловянная ванна, предназначенная для целей рафинировки, должна содержать:

3,5 *кг* олова в виде оловянной соли
23,3 „ сернокислого натрия кристаллического
15 „ серной кислоты
0,2 „ олеина.

Хюгс полагает, что лучше всего применять в качестве оловянной соли хлористое олово, другие же утверждают, что кислые оловянные ванны не должны содержать хлоридов, так как осадок получается грубокристаллическим и неплотным.

Мекельт придает сернокислым оловянным ваннам эвгеноль, фенол и другие абсорбирующие соединения; Керн применял пептон или желатин в количествах от 0,1% и нашел, что сернокислые растворы работают хорошо при содержании 2,5% свободной серной кислоты.

Присадкой других солей тяжелых металлов из таких сернокислых ванн можно получить более твердый осадок. Лучше всего себя оправдали прибавки сернокислого никеля, но были применены также и соли цинка, кадмия и меди; осадки с содержанием меди под влиянием кислых жидкостей покрываются пятнами.

Очень хорошую оловянную ванну представляет собой фенолсульфонкислая ванна д-ра Макса Шлеттера в Берлине, работающая без поляризации; она применима уже с очень малой концентрацией и низкой плотностью тока; при более высокой концентрации (до 10° Bé) допускает плотности тока до 2 А/*дм*², а при нагревании и перемешивании ванны еще и более высокую плотность тока.

Полученные из обыкновенных ванн оловянные осадки плохо поддаются полировке, большей частью они прокрацовываются отваром мыльного корня, высушиваются в опилках и очищаются отмученным мелом. Пригодна также и полировка шариками для изделий, покрытых оловом, напр. для ложек, которые обыкновенно лудятся в течение часа 0,9 А на ложку и после лужения полируются в течение получаса шариками.

Вообще надо еще сказать, что оловянные ванны не должны содержать посторонних металлов, в частности железа, а аноды не должны содержать свинца; приклепанные медные пластинки, служащие для подвески, не должны погружаться в электролит.

Чтобы достигнуть сплава оловянного осадка с основным метал-

лом, не рекомендуется подогревать изделия непосредственно, так как осадок будет стекать.

Окунают изделия в раствор хлористого цинка, в который прибавляют немного спирта, вытирают досуха и затем нагревают, получая также заглаживание, которое можно еще и повысить прокаткой.

Достижения, сделанные в области гальванического лужения, указывают, что лужение горячим способом в будущем будет вытеснено гальваническим лужением.

Лужение без помощи внешнего тока. Для лужения контактным способом, или способом кипячения, существует много рецептов, из которых мы приведем только некоторые.

15 *г* аммиачных квасцов
2,5 „ хлористого олова, плавленого
1 *л* воды.

Ванна применяется в кипящем состоянии.

Известно также «белое кипячение» для латуни и медных сплавов из следующего состава:

10 *г* винного камня, в порошке
1 „ хлорного олова
1 *л* воды.

Раствор нагревается до кипения, изделия завешиваются с цинковым контактом.

8. Свинцовые ванны и свинцовые осадки

Гальваническое свинцевание стало применяться только с недавнего времени, так как старые свинцовые ванны не давали удовлетворительных осадков. Гальванически осажденный свинец имеет уд. в. около 11,3 (от 11,2 до 11,39), на воздухе он скоро делается неприглядным, но он устойчив в отношении серной и соляной кислот; в азотной кислоте он растворяется легко и растворяется также в уксусной кислоте. Свинец дешевле меди и никеля, мягче и хорошо поддается обработке в холодном состоянии, однако к другим металлам пристает не так хорошо, как цинк. Цвет свинцовых осадков от светлосерого до черного.

Электролитически осажденный свинец в общем мягче, чем свинцовый покров, нанесенный жидким расплавленным металлом. Но зато такие металлы, как алюминий или чугун, которые представляют трудности для обработки в жидкой расплавленной ванне или к которым покров совсем не пристает, хорошо поддаются электролитическому свинцеванию. Ковкое железо предварительно подвергается травлению, чугун обрабатывается пескоструйным способом; к шлаковым остаткам, окиси кремния свинец не пристает, и в этом случае образуется пористая поверхность. Медь и медные сплавы труднее поддаются свинцеванию, так как медь дает очень высокое перенапряжение, вследствие чего представляется целесообразным предварительно ее слабо оцинковать или никелировать. Покрытие производится при высоком напряжении и большой плотности тока, ибо в противном случае осадок получается сетчатым и пористым.

Для обыкновенного свинцевания достаточна большей частью продолжительность осаждения в 10—15 мин. Блюм признает тол-

щину осадка в 0,075 *мм* достаточной, чтобы создать покров, непроницаемый для действия разъедающих жидкостей, однако может потребоваться и толщина в 1,25 *мм*. С другой стороны, для химической аппаратуры, которая все больше освинцовывается электролитическим путем, необходимую толщину осадка определяют в 1,75 *мм*, но осаждают также 4 *мм* и больше.

Свинцовое осаждение много применяется для электрического установочного материала при горных работах, так как оно должно быть защищено от кислотных рудничных вод и т. п., для винтов, для аккумуляторов и т. д. Такие части хорошо поддаются освинцеванию в аппаратах для массовой гальванизации.

Осаждение крепкого, плотного свинцового осадка связано с присутствием двухвалентных ионов свинца и высокой концентрацией металла, меньшая концентрация двухвалентных ионов вызывает кристаллическое и, при наличии четырехвалентных ионов, губчатое осаждение.

В более старых свинцовых ваннах применялись растворы окиси свинца, напр. 50 *г* едкого калия и 5 *г* окиси свинца на 1 *л*. Подвешивая изделия на место анодов и применяя тонкую платиновую проволоку (иногда впаянную в стеклянную трубку так, чтобы торчал один кончик) как катод, этими ваннами или растворами уксуснокислого свинца в едком натрии или едком калии или еще в растворе гипосульфита достигалась (путем отделения на аноде тонких слоев перекиси свинца или соответственно сернистого свинца) радужная окраска, которая употреблялась ранее для окраски нюрнбергских волчков цветными кольцами Нобили.

Рекомендовавшийся ранее состав щелочной свинцовой ванны следующий:

2 *кг* свинцовокислого калия,
0,5—0,7 *кг* гидрата окиси калия (едкий калий)
100 *л* воды.
Напряжение в ванне приблизительно 4V, температура от 80 до 90° С.

В щелочных растворах однако достигаются лишь тонкие свинцовые осадки и, вследствие склонности к губчатому выделению, их необходимо часто скрести. В настоящее время эти ванны уже уступили место другим.

Очень хорошее осаждение получается при применении кремнефтористоводородного электролита, запатентованного Беттсом в 1901 г., для рафинирования свинца; этот процесс был в дальнейшем более подробно изучен Зенном. По Зенну электролит должен был содержать приблизительно 11% кремнефтористоводородной кислоты, от 4 до 8% свинца (металл) и не больше 0,1 *г* на 1 *л* желатина, который препятствует образованию более грубых кристаллов.

Патентная запись отмечает: 15% кремнефтористого свинца достаточны для всякой силы тока в пределах практически применяемых границ. Если сопротивление нужно уменьшить, то следует только увеличить содержание кремнефтористоводородной кислоты, так как кислота является лучшим проводником, чем соль. В одном более позднем сообщении Беттса и Керна указывается: 13,5% кремнефтористого свинца; 6,5% свободной кремнефтористоводо-

родной кислоты; 8,5% кремнефтористого свинца и 2,5% свободной кремнефтористоводородной кислоты. Хюгс работал с 131,5 *г* кремнефтористого свинца и 61,5 *г* желатина на 1 *л* и этим составом достигал хороших осадков. Плотность тока может быть взята около 1 А/*дм*².

Составление раствора может быть произведено следующим образом: продажную 33% кремнефтористоводородную кислоту разбавляют до 20° Bé и небольшими количествами прибавляют углекислого свинца, причем вначале выделяется серная и фтористая кислоты, и потом освобождается свинец в виде кремнефтористоводородного свинца. При добавлении от 129 до 130 *г* на 1 *л* получается электролит, котрый содержит 100 *г* на 1 *л*.

Рекомендуется следующий состав свинцовой ванны:

8,25	*кг*	кремнефтористоводородного кислого свинца
7	„	кремнефтористоводородной кислоты
10	*г*	желатина
100	*л*	воды.

Раствор представляет очень небольшое сопротивление и работает даже при очень небольшом напряжении от 0,15 до 0,2 V. Плотность тока можно взять около 1 А/*дм*².

Вышеприведенные данные разных авторов указывают, что концентрация свинцовых растворов может колебаться в очень широких пределах, но не следует применять электролитов с более низкой концентрацией, чем приведено выше; чем больше концентрации, тем с большей плотностью тока можно работать. Слишком большая плотность тока, как при всех гальванических растворах, вредна. При кремнефтористоводороднокислых свинцовых растворах мешает выделение кремневой кислоты из электролита.

По Бетсу плотность тока должна быть от 1 до 2 А/*дм*², для кулонометров применяют плотности тока от 0,8 до 1,6 А/*дм*², при слишком большой плотности тока получаются более твердые и хрупкие осадки серебряно-белого цвета. Если получается кристаллический осадок, то прибавляют небольшими количествами растворенный в горячей воде желатин. Действие скажется не сразу.

Для анодов нужно употреблять чистые свинцовые листы, но не свинец с каким-либо содержанием сурьмы, — аноды растворяются хорошо. Вследствие плохого рассеивания в глубину свинцовых ванн следует при необходимости применять литые аноды или внутренние аноды.

Небольшие ванны делаются керамиковые, для самых небольших размеров употребляют также стеклянные, для больших ванн применяют освинцованные деревянные ванны с изолирующей покраской.

Для освинцеваниия применяют еще растворы из борфтористоводородной кислоты. Фангаузер, который ввел эти растворы совместно с Ф. Фишером, указывает на них, как на один из лучших растворов. По Фангаузеру в растворе борфтористоводородной кислоты, с концентрацией 10 *кг* на 100 *л* воды, растворяют небольшими количествами, как было указано выше, 10 *кг* углекислого свинца. Плотность тока в стационарной ванне 2 А/*дм*², напряжение ванны 1 V, при перемешиваемой и подогретой ванне — значительно выше;

в растворе двойной концентрации до 15 А/дм² напряжение около 7 V.

Другой состав ванны предусматривает только 5 *кг* борфтористоводородной кислоты на 100 *л* и как для соли кремнефтористоводородной кислоты добавление желатина. Вместо желатина употребляют также и агар-агар и другие коллоиды, хотя влияние различных коллоидов на окраску свинцовых осадков не одинаково.

Мазерс рекомендовал раствор с перхлоратом (соль хлорной кислоты) с концентрацией, как и для двух предыдущих растворов, колеблющейся в широких пределах:

1, 4—5% хлорной кислоты, 5,4% свинца и 0,05% пептона
2, 6—5% „ „ 7,13% „ „ 0,05% „

Перхлорат свинца может быть заменен более дешевым уксуснокислым свинцом и вместо кислоты следует брать хлорнокислый аммоний или хлорнокислый натрий. Пептон может быть заменен клеем. Прибавляя вместо пептона пряное масло, получаем блестящий, гладкий, прочный, мелкокристаллический осадок.

Хюгс применяет для ванны следующий состав:

4,2 *кг* перхлората свинца (или уксуснокислой соли)
2,2 „ хлорной кислоты
50 *г* пептона
100 *л* воды.

Сименс и Гальске применяют следующий состав:

8,25 *кг* перхлората свинца
2,5 „ хлорной кислоты
несколько капель гвоздичного масла
100 *л* воды.

Плотность тока от 1 до 2 А/дм².

Аноды должны быть из чистого свинца, с большой поверхностью и не меньше 2 *мм* толщины. Осадок можно получить до 2,5 *мм* толщины светлосерого цвета с гладкой поверхностью.

Недостаток кислоты обнаруживается возрастанием требуемого напряжения и неравномерностью осаждения; если оно делается кристаллическим и шершавым, то это указывает на недостаток добавляемого агента, который после 4 дней или еще ранее следует дополнить. Железо и сталь следует предварительно покрывать медью в цианистом растворе или еще лучше слабо оцинковать, и перед помещением в свинцовую ванну само собой разумеется они должны быть хорошо прополосканы.

Образование шлама на анодах должно быть приписано либо нечистоте анодов, либо недостатку кислоты.

Хорошие свинцовые осадки были получены в Управлении по испытанию материалов при применении ванн с титанофтористоводородной кислотой.

Другие многочисленные предложенные составы для свинцовых ванн в настоящее время уже не имеют значения.

Вследствие мягкости осажденного свинца при прокатке из него проволоки он легко тянется, а небольшие предметы легко сглаживаются полированными шариками или же полируются проволочной щеткой.

Благодаря легкоплавности свинцовых солей возможно также осаждение из свинца, как из расплавленного электролита.

Фангаузер ввел в употребление одновременное оцинкование и освинцование, при котором мягкий слой свинца покрывался еще цинком, который как более твердый предохранял его; Шультер рекомендовал обратный способ, при котором свойство цинка хорошо предохранять от ржавчины должно комбинироваться с другими положительными качествами свинца в целях придачи ему большей стойкости.

9. Медные ванны и осаждение меди

Медь светлокрасного цвета на воздухе, в особенности при слабом нагревании, благодаря образованию тонкой пленки из закиси меди делается темнокрасной. При сильном нагревании она покрывается черным слоем окиси меди; во влажном воздухе или в воздухе, содержащем углекислоту, на ней образуются сернистые или хлористые соединения, так называемая патина, состоящая главным образом из основной сернокислой меди, а при морском климате — из основной хлористой меди, иногда из основной углекислой меди. Сернистые щелочи и сероводород окрашивают медь благодаря образованию сернистой меди в цвета от коричневого до черного.

В разбавленном растворе серной или соляной кислоты медь растворяется плохо, но в концентрированной серной кислоте, при температуре кипения, или в разбавленной азотной кислоте, даже при обычной температуре, растворяется очень легко, так же как в цианистом калии или аммиаке.

Для покрытия латуни медью и для утолщения других медных осадков в гальванопластике употребляют кислые ванны, а для покрытия медью других металлов — ванны с цианистым калием. Покрытие медью применяется очень часто, чтобы служить основой никелированию, посеребрению, золочению или для придачи металлической окраски.

Кислые медные ванны

Кислые ванны употребляются для целей гальванопластики или для утолщения других медных осадков; могут быть составлены растворением: 20 *кг* кристаллического, без примеси железа, медного купороса, 100 *л* воды с добавлением от 2 до 8 *кг* безмышьяковистой серной кислоты 66° Bé (в среднем 3 *кг*).

Добавление серной кислоты и концентрация раствора медного купороса меняется в зависимости от применяемой силы тока, расстояния изделий — от анодов, особенностей их формы и требований, которые предъявляются к осадкам. Благоприятное влияние оказывает также перемешивание раствора.

Хюбль, Ферстер и Зейдель проделали в этом направлении интересные опыты, результаты которых мы в сводном виде кратко приводим ниже.

При незначительности плотности тока 5%-ные растворы без добавления серной кислоты давали менее хрупкие осадки чем концентрированные растворы при добавлении серной кислоты, но при большой плотности тока, осадки получаются более мелкозернистые, чем в нейтральных ваннах. Наиболее пригодной для металлографи-

ческих медных пластинок была признана ванна с 20%-ным раствором и с 3%-ной серной кислотой при плотности тока 1,3 А/дм². С повышением температуры прочность и вязкость осадков увеличивалась, причем вязкость увеличивалась только при нагревании до 40° С. Напряжение достигает от 0,5 до 1,5 V в зависимости от состава ванны и отдаленности изделий от анода, плотность тока у ванны, находящейся в спокойном состоянии, 2 А/дм², перемешиваемой — 2—3 А/дм². Наибольшие и наименьшие применяемые плотности тока, на основании проделанных Хюблером опытов, указаны в табл. 9.

Таблица 9

Состав ванны	Наименьшие и наибольшие плотности тока в А/дм²	
	ванна в спокойном состоянии	подвижной раствор
15%-ный медный купорос без добавления серной кислоты	2,6—3,9	3,9—5,2
15%-ный медный купорос с 6%-ной серной кислотой	1,5—2,3	2,3—3,0
20%-ный медный купорос без добавления серной кислоты	3,4—5,1	5,1—6,8
20%-ный медный купорос с 6%-ной серной кислотой .	2,0—3,0	3,0—4,0

Осадок должен иметь красивый розовый цвет; если он делается коричневым или грубозернистым, что раньше всего обнаруживается по краям, то плотность тока уменьшают настолько, чтобы был достигнут мелкозернистый, светлоокрашенный осадок.

Выяснилось, что вследствие растворения органических веществ, в особенности непригодных изоляционных материалов для проволоки или еще материала матриц (каучук, лак, желатин), образуются ломкие осадки.

Покрытие медью слоем толщиной 0,02 *мм* предлагается также в тех случаях, когда при закалке в ящиках нужно предохранить те части, которые не должны быть цементированы.

В тех случаях, когда нужно добиться массивного покрытия железа, рекомендуется, чтобы иметь возможность непосредственного покрытия его медью в кислой ванне в мышьяковистой протраве, предварительно получить осаждение на нем мышьяка, так же как при окраске в королевский красный цвет его предварительно покрывают медью в цианистой ванне.

Для кислых медных растворов применяют керамиковые ванны или деревянные ванны, обшитые свинцом.

Для анодов следует применять только чистые электролитные медные пластинки, так как применение нечистых анодов легко приводит к образованию хрупких осадков.

На анодах образуется шлам, состоящий из меди и закиси меди, и поэтому их следует ежедневно очищать щеткой. В ваннах с перемешиванием раствора аноды зашиваются в мешки, чтобы предупредить проникновение шлама в ванну. Поверхность анода выбирают

равной поверхности предметов, расстояние между электродами при плоских предметах — 5 *см*, при предметах с значительными выпуклостями и вогнутостями это расстояние должно быть большим.

Выход тока в кислых медных ваннах — 100%.

Считается, что при обычных добавках серной кислоты, медь только в самой незначительной части выделяется благодаря прямому (первичному) распадению медного купороса, так как последний диссоциируется очень плохо. Для большей части тока проводником служит сильно диссоциированная серная кислота, водородные ионы выделяют тогда медь (вторично) на катоде. Это влечет за собой опасность, чтобы при применении больших плотностей тока, вследствие сильного выделения водорода, осадки не оказались бы хрупкими, или даже совсем как песок, и взаимно несвязанными.

Ванны для ускоренной гальванопластики

То обстоятельство, что в обыкновенной медной ванне получение клише значительной толщины (не менее 0,15 *мм*) требует приблизительно 5 часов (как раз эта отрасль гальванопластики требует часто более быстрых темпов) привело к разработке особого способа, который именуется «ускоренная гальванопластика». Вторичное выделение меди должно в этом случае по возможности быть предупреждено, и потому добавка серной кислоты должна быть лишь незначительной. Так как раствор ванны, помещающийся между анодом и изделиями, вследствие быстрого выделения меди, скоро обезмеживается, необходимо следить за насыщением его свежим раствором путем перемешивания раствора. Оно может быть произведено либо мешалкой, либо вдуванием воздуха. Так как эти ванны должны быть сильной концентрации, то, чтобы продупредить выкристаллизовывание медного купороса, следует поддерживать несколько более высокую температуру, около 25—28° С. Выше этого температура, по крайней мере при употреблении восковых матриц, не должна быть. В этих целях удобно подводить в ванну свинцовый змеевик, через который можно пропустить пар для согревания и холодную воду для охлаждения в том случае, когда действие тока вызывает недопустимое повышение температуры.

В обыкновенном, находящемся в состоянии покоя, растворе рекомендуется наращение матриц производить при незначительной плотности тока и только потом помещать их в раствор для ускоренной гальванопластики.

Следует обратить внимание на то, чтобы проводка, вследствие применяемых больших плотностей тока, имела бы достаточное поперечное сечение. Следует также часто бумагой конго проверять реакцию ванны, так как при небольшом содержании серной кислоты раствор может в скором времени ощущать недостаток в свободной серной кислоте. Если бумажка не окрашивается в определенный синий цвет, то нужно осторожно добавить серную кислоту, приблизительно из расчета 2 *г* на 1 *л* раствора. Для анодов лучше всего употреблять вальцованные аноды.

Если хотят избежать вышеописанное предварительное покрытие медью в обыкновенной медной ванне, то для лучшей обработки

матриц можно, согласно Рудхольцнеру, добавить к раствору 5—10 *г* спирта на 1 *л*.

Для плоского рельефа предлагается следующая рецептура ванны:

30—34 *кг* медного купороса
0,2 *кг* серной кислоты 66° Bé
100 *л* воды.

При расстоянии между электродами в 5—6 *см*, этот раствор требует напряжения приблизительно 6 V и функционирует с плотностью тока до 8 А/*дм*² и в нем можно получить солидные клише через 1½—2 часа.

Для более глубокого рельефа рекомендуется брать меньше медного купороса и больше добавлять серной кислоты, приблизительно так, как указано ниже:

25 *кг* медного купороса
0,7—0,8 *кг* серной кислоты
100 *л* воды.

Лучше всего брать плотность тока несколько меньшую, чем для предыдущей ванны, около 5 А/*дм*².

Цианистые ванны

Главной действующей составной частью цианистой медной ванны являются комплексные соли цианистой меди и калия или цианистой меди и натрия, которые можно приобрести в готовом виде, или приготовить, исходя из сернокислой или уксуснокислой меди, закиси меди, а также из сернистокислой соли закиси и окиси меди. Если применять первые две названные соли, то получается значительная убыль циана, которая предупреждается двусернистокислым натрием благодаря восстановлению солей окиси меди до солей закиси меди. Для связывания свободной кислоты нужно еще добавить углекислого натрия. Штокмейер рекомендовал, ввиду того что двусернистокислый натрий и углекислый натрий образуют вместе сернистокислый натрий, употреблять эту соль, что теперь большей частью и делается. Многие же специалисты по гальванотехнике утверждают, что при применении двусернистокислого натрия легче достичь блестящего осаждения меди.

Так как цианистые медные ванны содержат соли закиси меди, то выделение меди в них составляет 2,368 *г* меди за Ah, удельный вес электролитически осажденной меди — 8,8—8,9, выход тока — 70—86%. Таким образом 1 Ah выделяет осадок 0,02 *мм* на 1 *дм*² основной поверхности.

Ниже приводятся некоторые старые, но и сейчас еще применяемые рецептуры для составления цианистых медных ванн.

2,5 *кг* углекислого натрия, кристаллического
2 „ двусернистокислого натрия (в порошке)
2 „ уксуснокислой меди (медная зелень), нейтральной
2,25 „ цианистого калия (98—100%) или 1,9 *кг* цианистого натрия
100 *л* воды.

При расстоянии между электродами в 10 *см* напряжение тока 3 V; для цинка — 3,5 V. Плотность тока — 0,35 А/*дм*².

Цианистый калий растворяют в холодной воде, а углекислый

натрий в теплой воде. Постепенно (для избежания вспенивания) к этому раствору прибавляют двусернистокислого натрия и при тщательном размешивании добавляют в небольшом количестве медную соль. После охлаждения к этому раствору прибавляют раствор цианистого калия, причем раствор должен стать бесцветным, либо желтым — цвета вина. Если это не случится, то нужно осторожно прибавлять небольшое количество цианистого калия.

Вместо употребления уксуснокислой окиси меди можно получить осаждение растворением 3 *кг* медного купороса в горячей воде с горячим раствором 3—4 *кг* уксуснокислого натрия (без кипячения). После удаления жидкости осадок прибавляется к другим солям.

Как уже говорилось, Штокмейер отклоняет двусернистокислый натрий и рекомендует следующий состав ванны:

2,5 *кг* сернистокислого натрия, нейтрального
1,7 „ углекислого натрия, кристаллического
2 „ цианистого калия (98—100%) или 1,7 *кг* цианистого натрия — растворяются в воде.

Также растворяется 2 *кг* средней уксусномедной соли, кристаллической.

Оба раствора перемешивают и разбавляют на 100 *л* воды. Лангбейн советует еще добавить 500—800 *г* двусернистокислого натрия. Более редко применяются следующие способы изготовления.

При употреблении закиси меди поступают следующим образом: растворяют 2 *кг* цианистого калия в холодной воде, мешая небольшими количествами, прибавляют 0,7 *кг* закиси меди, добавляют отдельно приготовленный раствор 2 *кг* двусернистокислого натрия и разбавляют до 100 *л*. Двусернистокислый натрий должен главным образом связать едкий калий, образующийся при растворении закиси меди. Раствор должен работать при расстоянии между электродами в 10 *см*, напряжении 2,8 V и плотности тока 0,3 А.

Согласно Лангбейну хорошо работающий раствор можно приготовить следующим образом.

В 100 *л* воды растворяют в последующем порядке 2,4 *кг* цианистого калия (98—100%) или 2 *кг* цианистого натрия, 0,4 *кг* углекислого натрия, кристаллического, 1,2 сернистокислой соли закиси и окиси меди (Cuprocruprisulfit). Напряжение и сила тока как для предыдущей ванны. Проще применение готовой покупной соли цианистой меди и цианистого калия. По Фангаузеру рецептура ванны будет следующей:

1 *кг* углекислого натрия, кальцинированного
2 „ сернистокислого натрия, кальцинированного в 24 *л* теплой воды (50° С).

После этого, перемешивая небольшими количествами, добавляют раствор: 2 *кг* кислого сернистокислого натрия в 10 *л* теплой воды и наконец ко всему еще добавляют 3 *кг* комплексной соли цианистой меди и цианистого калия (при необходимости и больше) и 100 *г* цианистого калия (98—100%), растворенного в 15 *л* воды 50° С.

Тогда раствор перемешивают, пока он не станет совсем прозрачным и разбавляют до 100 *л*. При расстоянии между электродами в 10 *см* требуется напряжение для железа — 2,5V, для цинка — 3 V плотность тока — 0,3 А/*дм*^{2}. Добавление сернистокислого натрия предупреждает образование на аноде шлама.

Самым простым является употребление готовых солей для ванн, напр. Шерингских медных трисалитов или комплексных солей меди других фирм, примерно следующим образом:

5—10 *кг* медного трисалита (содержание меди 20%)
100 *л* воды (холодной).

Для изделий из чугуна, свинца, свинцовых сплавов представляется выгодным добавление 2 *кг* нейтрального сернистокислого натрия (безводного) и 1 *кг* соды (кальцинированной); если ванна применяется исключительно для железа, то вместо этих солей — добавление 0,5 *кг* едкого калия и 0,5 *кг* цианистого калия.

Лучшими анодами для медных ванн считаются электролитически осажденные[1]; если употребляют медные листы, то они конечно должны быть без примеси всяких других металлов. Чтобы сделать поверхность более легко растворимой, их прокаливают, после чего травлением в разбавленной серной кислоте и обработкой крацовкой, с них тщательно снимается окалина. Поверхность анода должна быть по меньшей мере равной поверхности изделий, по возможности превосходить ее в два раза.

Если ванна работает правильно, то предметы должны равномерно покрываться медью сейчас же. Если дело идет о покрытии медью, которое должно служить основой для нанесения других осадков, то достаточно держать изделия в ванне в течение 5—10 мин., потом обработать их крацовкой и еще подвесить их на 15—20 мин. при слабом токе. После этого изделия прополаскиваются и сейчас же помещаются в соответствующий раствор или ртутную протраву, когда хотят покрыть ртутью. Если надо добиться массивного покрытия медью, то после 10 мин. изделия еще раз обрабатывают медной крацовкой или не слишком жесткой латунной проволочной щеткой (из витой проволоки 0,12-*мм* диаметра), обезжиривают, вновь помещают в ванну до тех пор, пока осадок не станет матовым, опять обрабатывают крацовкой и т. д., пока (через 2—3 часа) не будет достигнута желаемая толщина осадка. Наконец еще раз обрабатывают крацовкой с раствором винного камня, хорошо промывают горячей водой и насухо высушивают.

В пористых изделиях следует обезвреживать частицы раствора, которые застревают в порах. Штокмейер рекомендует после прополаскивания изделий помещать их на продолжительное время в разбавленную серную кислоту (100 *г* концентрированной серной кислоты на 10 *л* воды) и потом в раствор 500 *г* едкого натрия на 10 л воды и в конце основательно промыть в горячей воде. Лангбейн рекомендует помещать их на 3—5 мин. в раствор, состоящий из 1 ч. уксусной кислоты и 50 ч. воды, прополоскать и погрузить на несколько минут в разбавленное известковое молоко, или часто еще применяют для прополаскивания раствор винного камня.

Ванны делаются керамиковые, эмалированные, железные или употребляют заделанные в цемент резервуары ванны из белой американской сосны (пичпейн), деревянные ванны, покрытые целлулоидом, и по Лангбейну, также освинцованные ванны, но не просмоленные, так как раствор постепенно растворил бы смолу.

[1] Применение электролитной меди в качестве анодов связано с образованием большого количества шлама на них, поэтому надо предпочесть чистые катонные аноды. *Ред.*

Исследования Шницера и Бруннера показали, что в холодных растворах с увеличением содержания цианистого калия и плотности тока повышается катодный потенциал, и потенциал, необходимый для выделения водорода, достигается скоро, благодаря чему выход тока падает, и наконец выделение меди прекращается. Таким образом и при медных ваннах следует следить за незначительным содержанием свободных цианистых солей, оно должно быть тем выше, чем выше содержание углекислого калия; при содержании едкой щелочи, которая быстро превращается в углекислую соль, содержание цианатов может быть не таким большим. Если повысить температуру, то при 35° С падение выхода тока замедляется, а при 75° С — совсем прекращается.

Если при правильном режиме тока покрытие медью совсем не происходит, или оно протекает очень слабо, раствор окрашивается в синеватый цвет, и аноды покрываются зеленым или белым шламом, — это указывает на недостаток цианистого калия. Тогда осторожно (1—2 *г* на 1 *л*) добавляют цианистого калия. Если это не помогает, то это показатель обеднения раствора медью; в этом случае лучше всего добавить 5 или 10 *г* на 1 *л* комплексной соли цианистой меди и калия, растворенных в горячей воде, даже если раствор был приготовлен с другими солями меди; если же и это не помогает, то добавляют двусернистокислого натрия. При таких обстоятельствах причина нарушения нормального процесса может лежать и в слишком низкой температуре.

Если на предмете происходит слишком сильное выделение водорода, и если осадок получается легко отслаивающимся и по краям становится черным и кроме того на анодах образуется густое наслоение зеленой цианистой и двусинеродистой меди, — это указывает, что либо ток слишком сильный, или слишком велико содержание цианистого калия. В последнем случае нужно добавить к раствору цианистой меди. Протирают немножко цианистой меди вместе с раствором в жидкую кашицу и затем перемешивают ее в ванне. Если раствор часто освежается таким добавлением цианистой меди, то следует одновременно прибавлять также немного двусернистокислого натрия или углекислого натрия.

Для получения глянца придают 2 *г* (не больше) серноватистокислого натрия или небольшие количества свинцовых солей.

На литых цинковых изделиях осадок меди иногда пропадает, вследствие проникновения в основной металл. В этом случае покрытие медью должно быть произведено более основательно.

Листовое железо и цинк, которые подлежат никелированию, вынимают из ванны через 3—5 мин. еще с их глянцем, прополаскивают и никелируют без обработки их крацовкой.

Уд. в. медных растворов 5—7° Bé, в старых растворах он доходил до 11° Bé.

Так как и при холодных растворах происходит превращение цианистого калия в углекислый калий (в горячем растворе это превращение идет только гораздо быстрее) и они в большей степени удовлетворяют всем предъявленным требованиям, то в общем избегают работать с горячими растворами, но умеренное нагревание (до 40° С) дает благоприятные результаты. Только при массовой гальванизации изделий в решетах рекомендуется подогревать до

70° С. Некоторые выгоды представляет умеренный подогрев и при обыкновенных растворах.

При замене цианистого калия цианистым натрием следует его брать от 0,8 до 0,85 того количества, которое установлено для цианистого калия.

Покрытие медью без тока

Вейлем была предложена следующая ванна, работающая при контакте цинка или еще лучше алюминия: 150 *г* сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий) и 80 *г* едкого натра (60%) растворяются в 400 *см*³ воды, так же как в 400 *см*³ воды растворяется 30 *г* медного купороса, и последний раствор вливается в первый и разбавляется до 1 *л*.

В таком растворе происходит непосредственное покрытие цинка медью.

Получение тончайшего осаждения меди на железе и стали достигается быстрым погружением в следующий раствор:

5—10 *г* медного купороса
5—10 „ серной кислоты
1 *л* воды.

Стальные перья, иголки, гвозди, петли и т. п. покрываются медью во вращающихся полировальных барабанах с опилками или отрубями, намоченными в таком растворе, разбавленном в два или три раза.

Для покрытия медью натиранием стали или железа в настоящее время предлагается смесь насыщенного раствора хлористого цинка и совсем небольшого количества сернокислой меди, так напр. 6 капель сернокислой меди на ложку раствора хлористого цинка. Берут суконку и смачивают ее в этом растворе и затем натирают ею сталь.

10. Исследование растворов

Определение цианистых солей и кислоты см. разд. IV.

Электролитическое определение меди.

а) *Кислые медные ванны.* Раствор такой ванны подвергается электролизу непосредственно. Отмеряют 10 *см*³ раствора и, чтобы предупредить одновременное выпадение других металлов, прибавляют 2 *см*³ азотной кислоты и приступают к электролизу при плотности тока 0,5—1 *А/дм*². Максимальную плотность тока употребляют только, когда раствор близок к отсутствию посторонних металлов. Подогревание ускоряет выделение, но оно не всегда необходимо.

б) *Цианисто-калиевые медные ванны и латунные ванны.* В этом случае нужно прежде разложить соединения циана и соли меди превратить в сернокислую медь. Для этого 10 *см*³ раствора наливают в фарфоровую чашку, в которой может поместиться около 100—150 *см*³, и в паровой ванне нагревают вместе с 10 *см*³ крепкой чистой соляной кислоты. Чашечку при этом прикрывают часовым стеклом, дабы улетучивающимися газами не уносились бы частицы жидкости. Когда выделение газа закончилось, с часового стекла отряхивают приставшие к нему капли обратно в чашечку и выпаривают в паровой бане почти досуха, смачивают остаток концентрированной азотной кислотой, еще нагревают короткое время и добавляют 2—5 *см*³ разбавленной серной кислоты (1 ч. серной кислоты на

3 ч. воды). Потом опять нагревают до исчезновения запаха соляной и азотной кислоты и поступают с полученным таким образом раствором сернокислой меди как с кислым медным раствором, т. е. прибавляют 2 *см*³ азотной кислоты и приступают к электролизу при плотности тока от 0,5 до А/*дм*².

Чтобы определить окончание выделения меди можно сделать следующее испытание: 1. Проба раствора, смешанная с раствором желтой кровяной соли, не должна больше давать красной окраски. 2. На подвешенной на краю катода платиновой проволоке не должно больше замечаться после 15 мин., налета покрытия меди. 3. Проба жидкости, смешанная с аммиаком, не должна обнаруживать голубого отсвета.

Для определения содержания меди в 1 *л* раствора найденный вес меди естественно нужно помножить на 100, так как раствора было взято 10 *см*³.

в) *Объемное определение меди.* 5 *см*³ медного раствора (цианистокалиевого после разложения соединений циана, как это описано при исследовании электролитическим путем) смешивают, чтобы связать свободную кислоту с раствором соли до образования постоянного осадка. Тогда разбавляют с 20 *см*³ воды и нагревают до кипения. Потом добавляют раствором сернистой кислоты, пока жидкость не приобретает сильного запаха, прибавляют 50 *см*³ *N*/10 раствора роданистого аммония и после осаждения белого осадка проверяют последующим добавлением выделение всей меди. Затем фильтруют и наполняют до 250 *см*³ фильтрата, прибавляют несколько кубических сантиметров раствора железных квасцов (1 : 5) и титруют с *N*/10 раствором азотно-серебряной соли до исчезновения красной окраски, после чего прибавляют несколько кубических сантиметров азотной кислоты и титруют с раствором роданистого аммония, пока красная окраска вновь появится и останется постоянной. Сумма кубических сантиметров роданистого раствора (следует брать одну пятую первых записей, так как для титрования были взяты лишь 50 *см*³ из 250), уменьшенная на сумму кубических сантиметров раствора азотносеребряной соли, умноженная на 6,36, дает содержание меди в граммах в 1 *л* раствора.

Согласно другому методу выделение меди вызывается иодистым калием, и освобождающийся иод титруется с раствором серноватистокислого натрия.

г) *Латунные ванны и осаждение латуни, а также других осадков медных сплавов.* Для одновременного осаждения двух металлов требуется создать такие условия, при которых величина потенциалов, необходимая для выделения данных металлов, по возможности, близко подходила бы друг к другу без того, чтобы достигался потенциал, при котором происходит выделение водорода. Это имеет напр. место для меди и цинка в цианистокалиевом растворе, так как содержание цианистого калия имеет гораздо большее влияние на потенциал меди, чем на потенциал цинка, так что при большом содержании цианистого калия медь приобретает более отрицательный потенциал, чем цинк. Следует также иметь в виду, что выделенные металлы вызывают поляризацию на катоде (см. стр. 46), и следовательно влияют на напряжение. Из того, что потенциал выделения латуни лежит ниже потенциала цинка, вытекает то, что

при покрытии латунью и осаждении настоящего сплава не может быть речи о том, чтобы частицы меди и цинка осаждались бы одна рядом с другой.

Латунь является сплавом меди и цинка, цвет ее бывает от светловато- до красновато-желтого; при большем содержании в ней меди — она краснеет, а при большем содержании цинка она — от светложелтого до серого. До того как ее цвет переходит в серый, она еще раз становится темножелтой. Богатые медью сорта латуни с содержанием больше 78 или 80% меди называются томпаком. К кислотам латунь относится так же как и медь, на воздухе она сохраняется лучше, чем последняя.

При гальваническом осаждении латуни соотношение меди и цинка естественно является определяющим и для цвета; много меди дают красновато-желтые осадки, много цинка осадки от светложелтых до серых.

Но гораздо важнее, чем содержание обоих металлов в растворе, является режим тока и содержание свободных цианистых солей, а также и температура. Слабый ток выделяет по преимуществу медь, сильный — выделяет больше цинка.

Приготовление раствора для латунной ванны в основном соответствует ранее описанным медным ваннам; старая рецептура предлагала следующий состав.

По Розелеру можно получить хороший электролит, растворяя:

1,5 *кг* медного купороса
1,5 „ цинкового купороса

в теплой воде и добавляя в раствор 4 *кг* углекислого натрия, кристаллического, который перемешивается с первым и осаждает медь и цинк в виде углекислых солей (следует избегать кипячения). Осадок оставляют на ночь осаждаться (10—12 час.) и потом сливают верхнюю прозрачную жидкость. К осадку прибавляют воды и растворяют

2 *кг* углекислого натрия, кристаллического
2 „ двусернистокислого натрия, в порошке.

Растворяют небольшими количествами, чтобы избежать образования пены. 2—2,25 *кг* цианистого калия (98—100%) или 1,7—1,9 *кг* цианистого натрия растворяют в холодной воде. Берут от этого небольшую часть, в которой растворяют в горячем состоянии 20 *г* мышьяковистой кислоты (см. изложенное по поводу глянцевого покрытия латунью), затем оба прибавляют к остальному раствору, который разбавляется до 100 *л*. Если раствор окажется недостаточно прозрачным и бесцветным, то прибавляют еще немного цианистого калия.

Более простой для изготовления раствор следующий:

1,25 *кг* уксуснокислой меди
1,25 „ уксуснокислого цинка безводного, или еще
1,62 „ кристаллического уксуснокислого цинка или
1,25 „ хлористого цинка в порошке или
0,93 „ расплавленного безводного хлористого цинка

растворяют в воде; также растворяют в воде: 3 *кг* углекислого натрия, кристаллического, 2 *кг* двусернистокислого натрия в по-

рошке (добавляют постепенно, как указано выше). Смешивают оба раствора и прибавляют холодный раствор 3,5 *кг* цианистого калия (98—100%) или 2,9—3 *кг* цианистого натрия добавляя часть, которая также была взята для растворения в подогретом состоянии, 20 *г* мышьяковистой кислоты и разбавляют на 100 *л*.

Мышьяковистая кислота должна противодействовать образованию матовых осадков, все же вышеуказанное количество не должно быть превзойдено, так как в противном случае осадок будет серым. Добавление мышьяковистой кислоты не обязательно и лучше обойтись без нее, но небольшое добавление аммиачных солей оказывается очень полезным.

Штокмейер рекомендует, как это было уже сказано, для медных ванн вместо двусернистокислого натрия брать сернистокислый натрий. Он изменяет рецептуру таким образом, что отпадает добавление мышьяковистой кислоты и двусернистокислый натрий заменяется 2,5 *кг* кристаллического сернистокислого натрия. Вместо 3 *кг* углекислого натрия в этом случае нужно брать только 1 *кг*.

Наиболее подходящей плотностью тока для вышеописанных растворов будет 0,32 $А/дм^2$, требуемое напряжение при расстоянии между электродами в 10 *см*, 2,6—2,8 V.

Для покрытия латунью железа при составлении раствора лучше избегать применения хлористого цинка, а увеличивать добавление углекислого натрия до 5 *кг*, а при необходимости до 10 *кг* на 100 *л* раствора. Для покрытия латунью цинка Штокмейер рекомендует добавлять 1 *кг* углекислого аммония.

Для составления латунных ванн можно также применять сернистокислую соль закиси и окиси меди, закись меди, цианистый цинк и цианистую медь. Лучше всего брать готовые комплексные соли. Так Фангаузер рекомендует:

4 *кг* двойной соли цианистого калия и цианистой меди
4 „ двойной соли цианистого калия и цианистого цинка
0,2 „ цианистого калия (98—100%)
0,1 „ углекислого натрия
1 „ нейтрального сернистокислого натрия

растворить с добавлением 0,2 *кг* хлористого аммония, — а для железа лучше взять углекислого аммония, — в 100 *л* воды при 50° С. Требуемое напряжение для цинка 2,5 V, для железа 3—3,5 V, для небольших массивных изделий 4 V при плотности тока до 0,5 $А/дм^2$.

Блюм рекомендует:

3,15 *кг* цианистой меди
1,31 „ цианистого цинка
4,25 „ цианистого натрия
0,75 „ углекислого натрия (безводного).

Более новая рецептура предлагает для латунной ванны:

2,5 *кг* цианистой меди
0,85 „ цианистого цинка
4,6 „ цианистого натрия
1,2 „ бисульфат натрия
0,5 „ коонцентрированного аммиака
0,005 „ едкого натрия
0,001 „ мышьяковистой кислоты
100 *л* воды.

Аммиак и едкий натрий добавляют, чтобы предупредить образование осадков из цинковых солей на аноде.

Можно рекомендовать применение трисалита и соответствующих готовых солей для раствора еще и других фирм; при их употреблении экономят на работе, достигают верных результатов и предупреждают сгущение раствора образующимися при собственном составлении раствора ненужными побочными составными частями. Берут напр.:

6 *кг* медного трисалита
3 „ цинкового трисалита
100 *л* воды (холодной)
200—500 *г* аммиака (0,91%) в зависимости от желаемого тона окраски.

Представляется еще удобным применение также и здесь добавлений, приведенных для ванн с медным трисалитом.

Для всего процесса покрытия латунью действительно все, что было сказано о покрытии медью, только латунная ванна требует гораздо больше внимания, чем медная. Новые растворы часто работают плохо, они должны раньше «вработаться». Это можно ускорить часовым или двухчасовым отвариванием или путем десяти-двенадцати часовой сплошной работы, причем аноды подвешивают на крючки для изделий Не следует выбирать слишком малых ванн для покрытия латунью, так как при небольших ваннах чаще происходит нарушение процесса, чем при слишком больших ваннах. Рекомендуется также частое перемешивание раствора.

Температура также имеет влияние: при более высокой температуре осадок получается более красноватый.

Так как в латунной ванне осаждается больше меди, чем цинка, то содержание меди надо время от времени поддерживать; лучше всего это освежение производить добавлением комплексной соли цианистого калия и цианистой меди (иногда наряду с сернокислым и углекислым натрием), в остальном же как для медной ванны. В противном случае осадок мог бы получиться зеленоватым. Если осадок получается красного цвета, то прибавляют цинкосинеродистого калия. Если содержание металла само по себе окажется малым, то добавляют цианистой меди и цианистого цинка до тех пор, пока они еще быстро растворяются. Сохранение постоянства состава раствора достигается также применением медных и цинковых анодов в различных соотношениях.

Выход тока у латунных ванн очень низкий, приблизительно от 65 до 75%; с увеличением содержания цинка и при превышении плотности тока 0,3 А/дм² он падает.

Для анодов употребляют литые латунные аноды или листы, но лучше пользоваться специальными анодами с более высоким содержанием меди (около 70% меди, 30% цинка), благодаря которым можно в течение продолжительного времени поддерживать постоянство состава. Для изготовления анодов естественно употребляют самую чистую медь и самый чистый цинк.

Поверхность анода выбирают по возможности большой.

Если латунный раствор покрывается белой пленкой, то ее снимают, растворяют при подогревании в растворе цианистого калия и вновь вливают в ванну.

При покрытии изделий латунью, отдельные части которых будут находиться на различном расстоянии от анодов, очень часто получается, что более близко лежащие части получают другую окраску, чем отдаленные. В этом случае расстояние между анодами нужно брать возможно большее, часто 25—30 *см*, дабы разница в отдаленности играла бы меньшую роль.

При покрытии латунью железа избыток цианистого калия не должен быть слишком большим, для этого рекомендуется, как уже было сказано, большое содержание углекислого натрия. Если нешлифованное литое железо прямо и с трудом поддается покрытию латунью, то, по предложению Лангбейна, его следует предварительно слабо никелировать или покрыть оловом.

Так как покрытие латунью чаще преследует декоративные цели, чем защиту поверхности, то требуется в этом случае блестящее покрытие. Самым старым средством для этого является уже упоминавшееся добавление мышьяковистых солей; однако это добавление нужно производить с осторожностью, чтобы не получились обратные результаты.

Покрытие латунью с золотистой окраской достигается еще добавлением алюминиевых солей (2—3 *г* хлористого алюминия, роданистого алюминия или сернокислого алюминия на 1 *л*). При этом собственно не выделяется алюминиевая бронза, а имеет место скорее коллоидальный процесс; осадок содержит самое большое следы алюминия (см. ниже «Цинкование»).

Рекомендуется еще карболовая кислота (фенол) в количестве от 0,3 до 0,45 *г* на 1 *л*.

Больше всего в настоящее время пожалуй применяют добавление аммиака, который приближает друг к другу потенциалы выделения цинка и меди. Но и с ним требуется обращаться осторожно и добавлять только столько, сколько нужно для достижения блестящего осадка, красивой латунной окраски. В большинстве случаев для этого достаточно 0,5 *см*³ на 1 *л* раствора.

Недавно журнал «The Brass World» рекомендовал как добавление для латунных растворов углекислый никель. Если смешивать раствор никелевого купороса с раствором соды (горячим, но не кипящим), то получается студенистый осадок. Его фильтруют и сохраняют под водой в бутылке. 125 *см*³ этого студенистого осадка, добавленные к 100 *л* латунного раствора, дают красивую блестящую латунную окраску. При этом избыточное количество не так вредит, как при применении других средств, в частности мышьяковистой кислоты. Очень большой излишек придает осадку розовую окраску.

Изделиям, покрываемым латунью полированием в барабанах с кожаными обрезками, придают еще больший глянец. Окраска может быть еще улучшена покрытием цапонами золотистого цвета и лаками.

Чтобы получить осадок, богатый медью (осадок томпака), ранее описанные растворы видоизменяют в том, что берут на одну треть больше медных солей.

д) *Покрытие латуни без тока.* Хорошим латунным раствором является запатентованный за № 128319 «Электрометаллургией» (Об-вом с ограниченной ответственностью, Берлин), работающий

с алюминиевым контактом и известный в торговле под названием «аутовольтмессингбад». Он состоит из:

15 *г* едкого натрия
12,5 „ цианистого калия
10 „ цинкового купороса
4 „ медного купороса
1 *л* воды.

е) *Исследование латунных ванн. Определение цинка в цинковом и латунном растворе.* Кислый цинковый раствор может применяться непосредственно — раствор цианистого калия после разложения цианистого калия, латунный, — после выделения меди. Если медь перед этим не была электролитически осаждена то с пробой, в размере 10 *см*³ раствора, поступают так же, как при определении меди в цианистокалиевой медной ванне, т. е. смешивают с соляной кислотой, выпаривают досуха, смачивают азотной кислотой, растворяют приблизительно в 200 *см*³ воды и путем выпаривания с 10 *см*³ серной кислотой (1 ч. серной кислоты, 10 ч. воды) удаляют соляную и азотную кислоты. Когда этой обработкой пробы достигнуто разложение соединений циана, то раствором 2,5 *г* серноватистокислого натрия при температуре кипения осаждают медь в виде сернистой меди. Фильтрованием раствора отделяют сернистую медь, выпаривают ее до 150 *см*³ приблизительно, титруют раствором желтой кровяной соли (железистосинеродистый калий) до того, пока пропитанная уксуснокислым ураном полоска пропускной бумаги, смоченная одной каплей раствора, не будет приобретать коричневого пятна.

В этом случае не употребляют так называемого нормального раствора, а раствор содержит 32,45 *г* железистосинеродистого калия на 1 *л*; 1 *см*³ этого раствора соответствует 0,01 *г* цинка (в нашей пробе 10 *см*³; в 1 *л* — 1000 *см*³, следовательно в 100 раз больше, т. е. 1 *г* цинка). Таким образом число, определяющее количество кубических сантиметров раствора железистосинеродистого калия, непосредственно указывает содержание цинка в граммах в литре раствора.

ж) *Электролитическое определение цинка.* Цинк должен быть взят в виде сернокислой соли. Пробу подогревают после разложения цианистых соединений и выделения меди (см. выше) до кипения, осаждают цинк раствором углекислого натрия в избытке, осадок помещают на фильтр, хорошо промывают, разбавляют как раз в необходимом количестве разбавленной серной кислоты, промывают небольшим количеством воды и нейтрализуют добавлением раствора соды до появления мутности, которую устраняют одной каплей разбавленной серной кислоты. После этого в платиновой чашке, предварительно покрытой медью, помещают 3 *г* щавелевокислого калия и 2 *г* сернокислого калия, прибавляют цинковый раствор и наполняют дестиллированной водой почти до края медного покрытия и приступают к электролизу с 0,5 *А/дм*². Соответственно поступают и при питании током непосредственно от осветительной сети. Электролиз продолжается 2—3 часа. Осадок промывается водой, прополаскивается спиртом и эфиром и высушивается в эксикаторе в присутствии концентрированной серной кислоты.

з) *Осаждение других сплавов меди.* Осаждение бронзы обычно заменяется осаждением латуни; для получения собственно бронзовых (медноолованных) осадков Лангбейн рекомендует применять раствор фосфорнокислой меди и хлористого олова в пирофосфорнокислом натрии. Необходимость в получении таких осадков встречается редко. Согласно опытам Креманна другие предложенные разнообразные растворы для практических целей мало пригодны, так что и Креманн рекомендует раствор Лангбейна как наиболее подходящий. Все же Креманн установил, что можно применять и цианистокалиевые-едкощелочные растворы с выгодой, если наряду с цианистой медью употреблять хлористокислое олово.

Тредуэлл и Бек (Zeitschrift für Electrochemie, 1915, № 15/16) рекомендовали следующий запатентованный раствор:

1. К водному раствору 25 *г* сернокислой меди прибавляют 52 *г* цианистого калия и 35 *г* гидрата окиси калия. С другой стороны, растворяют в воде 18,5 *г* щавелевокислого калия и добавляют 41 *г* хлористокалиевого олова, смешивают оба раствора, разбавляют водой до 1 *л* и образующуюся муть растворяют добавлением небольшого количества калийного щелока. Плотность тока от 1 до 2 А/*дм*², температура 40°.

2. К раствору 25 *г* сернокислой меди прибавляют 52 *г* цианистого калия и от 30 до 35 *г* гидрата окиси калия, с другой стороны растворяют 240 *г* сернистого натрия и 26 *г* хлористого олова, смешивают оба раствора и разбавляют до 1 *л*. Плотность тока при спокойной ванне и при перемешивании до 2,5 А/*дм*², температура 40° С.

Хорошие результаты были получены Ашкенази следующей ванной (Metall, 1916, выпуск 19): растворяют 55 *г* сернокислой меди, 550 *г* щавелевокислого аммония и 50 *г* щавелевой кислоты в 10 *л* воды и прибавляют к этому фильтрованный раствор осадка, полученного от водного раствора, 196 *г* хлористого олова с аммиаком в 300 *г* щавелевой кислоты и 550 *г* щавелевокислого аммония—в 10 *л* воды. Изделия предварительно оцинковываются и бронзируются с плотностью тока от 0,05 А/*дм*², причем применяют попеременные медные аноды (58 мин.) и оловянные аноды (10 мин.). По Мазере и Соудеру бронзовый раствор состоит из 6 *кг* щавелевокислого аммония, 2 *кг* щавелевокислой закиси меди, 1,6 лимоннокислого аммония, 1,2 *кг* сернокислого калия, 0,4 *кг* лимонной кислоты и 100 *л* воды. Так как бронзовые аноды покрываются оловянным шламом, то употребляют медные аноды. Каждые 2 часа вычерпывают 10 *л* раствора, которые обрабатываются оловом, олово растворяется и медь выпадает. Отфильтрованный раствор возвращается обратно в раствор.

При бронзовых анодах предлагается следующий раствор: 5 *кг* гидрата окиси калия, 0,5 *кг* цианистого калия, 0,38 *кг* хлористоаммониевого олова, 1,5 *кг* двойной соли цианистого калия и цианистой меди. В течение первого дня будет выпадать лишь медь и, только постепенно, бронзовые осадки.

Креманн в работе «Элеектролитическое производство сплавов из водных растворов» указывает еще другие растворы для сплавов, из которых мы упомянем осаждение мельхиора (нейзильбер), также почти не применяемое, но оно возможно, если к медному раствору

добавить аммиачный раствор углекислого калия или гидрат окиси никеля (об осаждении монель-металла см. отдел о никелевых ваннах; об осаждении сплавов золота и меди см. дальше — о золотых ваннах).

11. Серебряные ванны и осаждение серебра

Серебрение стало употребляться с 1840 г. и вскоре получило большое распространение, что легко объясняется красивым видом изделий при относительно низкой цене. Недостатком его является то, что вследствие содержания сероводорода в воздухе в связи с образованием сернистого серебра, оно меняет цвета от желтого до черного. Побежалость устраняется натиранием смесью сернистого эфира и тонко отмученного коалина или разбавленным раствором цианистого калия. Так как в последнем случае изделия легко делаются матовыми, Штокмейер рекомендует раствор 30 *г* цианистого калия и 1 *г* цианистого цинка в 1 *л* воды.

Для серебрения употребляют сплошь цианистые растворы, которые содержат серебро в виде комплексной соли калия — в последнее время также и в виде цианистонатриевого серебра [$KAg(CN)_2$ или $NaAg(CN)_2$]. Простые серебряные соли, как азотносеребряная или уксуснокислая, дают не блестящий осадок, а большие игольчатые кристаллы, врастающие в раствор. Они в большинстве случаев осаждают уже при погружении имеющего быть посеребренным металла серебро, совсем не пристающее или дающее плохую спайку. Предложенные молочная кислота, метилсерноэфирная кислота и борнофтористоводородная плавиковая кислота не получили распространения. Иодный раствор не представляет никакого преимущества и дорог.

Встречающаяся в продаже комплексная соль цианистого калия и цианистого серебра, обычно называемая серебряносинеродистым калием, содержит немногим более 50% серебра и с соответствующим добавлением цианистого калия может употребляться для приготовления серебряных ванн. Но большей частью применяют двойные соли серебра или трисалиты, которые содержат 30% чистопробного серебра и делают излишним всякие дальнейшие дополнения.

Для приготовления серебряных растворов часто исходят из металлического серебра, в частности чтобы использовать отбросы. В этом случае, осторожно прогревая и размешивая, растворяют в фарфоровой чашке соответствующее количество чистопробного серебра с приблизительно двойным количеством химически чистой азотной кислоты и выпаривают потом досуха. Выделяющиеся при этом ядовитые пары должны быть удалены. Если серебро, как описано будет в дальнейшем, будет осаждаться в виде цианистого серебра, нужно подогревать до плавления, причем всякие примеси от железа или меди осаждаются в виде нерастворимой чернокоричневой окиси. Если такие примеси имеются, то растворяют азотнокислое серебро в дестиллированной воде, фильтруют, выпаривают еще раз и повторяют это до тех пор, пока не получится чистая белая соль.

Для приготовления комплексной соли цианистого серебра и цианистого калия или натрия к очищенному таким образом раствору азотнокислого серебра добавляют раствор чистого цианистого калия или цианистого натрия, причем получается белый творожистый осадок, состоящий из:

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$

или

$$AgNO_3 + NaCN = AgCN + NaNO_3$$

Этот осадок фильтруется, хорошо промывается водой и снова растворяется в цианистом калии или цианистом натрии.

$$AgCN + KCN = KAg(CN)_2 \text{ или } AgCN + NaCN = NaAg(CN)_2$$

Если проставить в этой химической формуле атомные весы, то они покажут, что для получения осадка в 1 *г* чистопробного серебра требуется приблизительно 0,61 *г* чистого цианистого калия или 0,46 *г* чистого цианистого натрия и столько же для вторичного его растворения. Однако эти соли никогда не бывают стопроцентными, в особенности когда они некоторое время лежали; с другой стороны; каждое избыточное количество ведет, как показывает последняя формула, к новому растворению осадка и тем самым к потере серебра при фильтрации; потеря серебра имела бы место и в том случае, если бы добавлялось слишком мало цианистого калия или цианистого натрия. Поэтому поступают лучше всего следующим образом: добавляют цианистый раствор до того, пока лакмусовая бумажка слегка окрашивается в синий цвет, признак того, что добавление было достаточным, и потом по каплям прибавляют азотной кислоты, пока лакмусовая бумажка снова будет окрашиваться в красный цвет. Азотная кислота осаждает уже растворившееся серебро, вступая при этом в соединение с натрием или калием, причем освобождается синильная кислота. Ввиду ее крайней ядовитости необходимо работу производить на открытом воздухе или обеспечить удаление кислоты.

Другой способ изготовления, притом самый употребительный, состоит в осаждении серебра из хлористого серебра путем растворения азотнокислого серебра добавлением разбавленной соляной кислоты или раствора поваренной соли:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$
$$\text{или } NaCl \text{ или } NaNO_3$$

В этом случае не приходится тщательно избегать избытка осаждающегося средства, как при осаждении цианистого серебра, кроме того этот метод имеет то преимущество, что осаждается только чистое серебро, металлы же, бывшие в виде примеси в серебре, остаются в растворе, так что можно обойтись без вышеописанного способа очистки азотнокислого серебра плавлением. Хлористое серебро также имеет вид белого творожистого осадка, который вследствие своей светочувствительности должен промываться и филь-

троваться в темноте. После того его снова растворяют как цианистое серебро в растворе цианистого калия или цианистого натрия:

$$Ag + 2KCN = KAg(CN)_2 + KCl$$

или:

$$AgCl + 2NaCN = NaAg(CN)_2 + NaCl$$

При проставлении в эти формулы атомных весов они указывают, что для растворения хлористого серебра на 1 *г* серебра нужно двойное количество цианистого калия или цианистого натрия, необходимого для растворения 1 *г* серебра в виде цианистого серебра, т. е. 1,22 *г* чистого цианистого калия или 0,92 *г* цианистого натрия. Дальше еще следует, что наряду с солью серебра образуется хлористый калий или хлористый натрий. Так как серебряные растворы сгущаются уже через некоторое время, вследствие образования углекислой щелочи, то образование этих побочных составных частей рассматривали как отрицательное свойство второго способа изготовления. Однако хлористые соли повышают проводимость ванны и им приписываются еще другие положительные свойства, и поэтому в общем предпочитают этот раствор. При обнаруживающемся обеднении раствора в серебре не следует каждый раз добавлять хлористого серебра, а корректировать его цианистым серебром, ибо в противном случае содержание хлористых солей в растворе станет непомерно высоким. Только если вследствие неосторожного лишнего прибавления цианистого калия или цианистого натрия в растворе оказывается слишком много свободных цианистых солей и вследствие их нейтрализации цианистым серебром содержание серебра было бы слишком большим, следует корректировать раствор хлористым серебром, так как при этом на 1 *г* серебра связывается двойное количество свободных цианидов.

Для придачи раствору 1 *г* чистопробного серебра требуется 1,24 *г* цианистого серебра или 1,33 *г* хлористого серебра.

Раствор все же содержит еще свободные, т. е. не связанные в солях серебра, цианистые соли; их обычно указывают в процентах к связанному цианиду, большей частью между 50 и 100%, что на 1 *г* чистопробного серебра дает от 0,6 до 1,2 *г* цианистого калия или от 0,45 до 0,9 *г* цианистого натрия. В новых растворах обычно придерживаются нижней границы и принимают содержание свободных цианистых солей округленно, на половину, таким большим, как содержание чистопробного серебра. Чем больше в растворе скапливается углекислой щелочи, тем больше должно быть содержание свободного цианида, и кроме того он сообразуется с родом изделий, подвергающихся серебрению: для объемистых полых предметов доходят до 200% связанного цианида, т. е. 2,4 *г* цианистого калия или 1,8 *г* цианистого натрия на 1 *г* чистопробного серебра.

При массивном серебрении содержание чистопробного серебра, как правило, составляет 25 *г* на литр. Более бедные серебром растворы для массивного серебрения должны иметь по крайней мере 15 *г* серебра на 1 *л* и для растворов для легкого серебрения спускаются до 10 и даже 6 *г* на 1 *л*. Ускоренное серебрение и подвиж-

ные растворы требуют раствора с содержанием серебра от 30 до 35 *г* на 1 *л*.

Для приготовления серебряной ванны с обычным содержанием 25 *г* чистопробного серебра на 1 *л* требуемые количества составных частей следующие: 50 *г* комплексной соли цианистого серебра и цианистого калия или 40 *г* азотнокислого серебра, или 33 *г* хлористого серебра, или 31 *г* цианистого серебра, и дальше, для растворения осажденного серебра в виде хлористого серебра — 30,5 *г* цианистого калия или 23 *г* цианистого натрия, а для осажденного в виде цианистого серебра половину этого количества и к этому еще от 12 до 15 *г* свободного цианистого калия или от 9 до 12 *г* свободного цианистого натрия, или, соответственно вышеуказанному, и больше. При употреблении двойных солей серебра или трисалита растворяют просто от 80 до 85 *г* на 1 *л* без всяких дальнейших добавлений.

Для массивного серебрения можно еще приготовить следующую ванну.

Растворяют 4 *кг* химически чистой азотносеребряной соли в дестиллированной воде и, перемешивая, прибавляют к этому раствору химически чистую соляную кислоту или также раствор поваренной соли до того, пока прекратится образование осадка (испытывают пробу отфильтрованного раствора). Осадок хлористого серебра фильтруется лучше всего плотным войлочным мешком и хорошо промывается водой до того, пока лакмусовая бумажка больше не окрашивается в красный цвет, или при употреблении раствора поваренной соли до того, пока фильтрат с несколькими каплями серебряного раствора не будет больше давать мути. Промытый осадок протирают с водой до кашицы и прибавляют ее к раствору 4—4,2 *г* цианистого калия (98—100%).

Перемешивают пока все не растворится, разбавляют до 100 *л* и кипятят в течение часа, причем испаряемая вода должна все время заменяться новой. Раствор после этого фильтруют, и осадок добавляется к серебряному осадку. Так как хлористое серебро светочувствительно, следует по возможности работать в темноте. Этот раствор в 1 *л* содержит 25 *г* серебра.

Можно приготовить такой же раствор, если осаждать, как сказано выше, 4 *кг* азотносеребряной соли в растворе цианистого калия. Для этого требуется приблизительно 1,5 *кг* цианистого калия.

Отфильтрованный и промытый осадок цианистого серебра растворяют в растворе 2,5—2,7 *кг* цианистого калия и разбавляют до 100 *л*, кипятят и фильтруют.

В тех случаях, когда поверхность анода равна поверхности изделий, для ванны с хлористым серебром, при расстоянии между анодами в 10 *см*, требуется напряжение 0,75 V, для ванны с цианистым серебром — 0,9 V.

При употреблении двойной соли цианистого серебра и цианистого калия берут 5 *кг* этой соли и 1 *кг* цианистого калия, при употреблении двойных солей серебра или трисалита — от 8 до 8,5 *кг* на 100 *л*.

Для более легкого гальванического серебрения можно взять такую же, как выше описано, ванну, осаждая 1,6 *кг* азотносеребряной соли, в виде хлористого серебра, или цианистого серебра в рас-

творе 2 *кг* цианистого калия, разбавленного до 100 *л*. Можно и отдельно растворять азотнокислое серебро и цианистый калий и смешать оба раствора без предварительного осаждения серебра в виде хлористого серебра. Или растворяют 2 *кг* готовой двойной соли цианистого серебра и цианистого калия с добавлением 0,4—1,2 *кг* цианистого калия. Приготовленные таким образом ванны содержат 10 *г* серебра на 1 *л* и требуют напряжения приблизительно 1,25 V; при расстоянии между анодами, равном 10 *см*, и при условии, что поверхность анода равняется поверхности изделия. Плотность тока равна 0,3 А/*дм*^{2}. Выход тока для серебряных растворов составляет 98—99%; только при большой плотности тока, применяемой при серебрении проволоки (2 А/*дм*^{2} и больше), он падает до 90% и меньше.

При употреблении цианистого натрия берут 0,8—0,85 того количества, которое дано для цианистого калия.

Во время работы ванны следует стремиться поддерживать содержание серебра по возможности одинаковой концентрации лучше всего тем, что выбирают поверхность анода и содержание цианида так, чтобы на аноде не выделялось столько серебра, сколько за то же время осаждается на изделиях. Это предполагает, что поверхность анода будет взята не слишком малой, независимо от того, что при небольшой поверхности анода осаждение на больших предметах или различно отдаленных частях предметов будет не равномерным. Если поверхность анода значительно меньше поверхности изделий, то это требует также более высокого напряжения ванны. Серебряные аноды растворяются также и в растворе без тока и поэтому на ночь не следует их из ванны убирать.

При составлении раствора могут произойти следовательно два изменения: 1) при слишком большой поверхности анода и когда аноды остаются на ночь в растворе, выделится больше серебра, чем может осадиться на изделиях, этим связывается свободный цианид, и содержание серебра повысится, а содержание свободной цианистой соли сократится; 2) при недостаточно большой поверхности анода или же слишком низком содержании свободной цианистой соли, или высоком содержании углекислого калия, выделение серебра на аноде не уравновешивается осаждением на изделиях и анод покрывается трудно растворяющимися соединениями циана или перекиси серебра. Раствор становится бедным серебром, и при этом связанная с излишне осажденным серебром цианистая соль освобождается, а также увеличивается содержание свободного цианида.

По отношению к изменению содержания серебра раствор менее чувствителен, чем по отношению к изменению соотношения между свободным и связанным цианидом. Если нейтрализовать избыток свободного цианида прибавлением цианистого серебра, то одновременно повышается содержание серебра. Слишком большое содержание серебра должно быть приведено, когда представляется необходимым, к правильному соотношению разбавлением раствора. Что же касается содержания цианида, то оно уменьшается и тогда, когда выделение на аноде соответствует осаждению металла на изделиях вследствие его разложения и окисления, и поэтому требуется регулярное замещение недостающих количеств.

Некоторые указания дают и внешний вид анодов. При правильном содержании свободного цианида во время работы ванны они выглядят матово-серыми, при выключении тока они медленно белеют. Если нехватает свободного цианида, они остаются серыми, если и при прохождении тока они остаются белыми, значит содержание цианида слишком высокое. Только при богатых цианидами растворах для ускоренного серебрения при работе ванны, аноды остаются белыми. Вернее однако содержание свободного цианида определять титрованием с *N/10* раствором азотносеребряной соли, так как на основе такого определения можно произвести точное корректирование раствором, в то время как при определении пробой легко можно добавить слишком много.

Было уже сказано, что свободный цианид в течение времени превращается в углекислую щелочь, т. е. в углекислый калий — поташ или углекислый натрий, т. е. соду. Раньше считали содержание карбоната вредным, однако он повышает проводимость раствора, но по всей видимости неблагоприятно отражается на растворении анода, хотя это влияние может быть компенсировано повышением содержания свободного цианида. Таким образом действие щелочного карбоната даже при большом его содержании можно считать благоприятным. Об этом будет еще в дальнейшем сказано более подробно. Если содержание карбоната будет слишком высоким, то часть карбоната можно осадить цианистым барием в виде нерастворимого углекислого бария, причем образуются эквивалентные количества цианистого натрия и цианистого калия, и таким образом одновременно освежается содержание цианида. При этом однако нужно следить, чтобы содержание цианида не превышало бы допускаемые нормы.

Цианистый барий, встречающийся в торговле в твердом виде с содержанием чистого цианистого бария приблизительно 50%, часто применяют по предложению Бухнера, который ввел этот препарат, в виде 20%-ного раствора. Чтобы получить осаждение 1 *г* углекислого калия требуется 1,37 *г* чистого цианистого бария, т. е. округленно 2,75 *г* 50%-ного покупного цианистого бария, или 6,8 *см*^{3} вышеназванного раствора. При осаждении получается около 0,95 *г* цианистого калия. Чтобы получить осаждение 1 *г* углекислого натрия требуется 1,8 *г* чистого или 3,6 *г* 50%-ного цианистого бария, или 9 *см*^{3} раствора и при этом образуется 0,92 *г* цианистого натрия.

Так как карбонаты значительно хуже растворяются в холодной воде, чем в горячей, то при очень большом содержании карбоната, он может быть частично осажден охлаждением раствора.

Несмотря на научные исследования, точных норм содержания карбоната в серебряном растворе еще не имеется и дать такие нормы представляется затруднительным, так как следует учитывать содержание и других составных частей, как-то: хлористого калия, муравьинокислого калия и пр. Однако установлено, что сравнительно большое содержание карбоната не является вредным, а наоборот, действует благоприятно. Раньше думали, что необходимо осадить карбонат как только его содержание превзойдет 5 *г* в 1 *л*.

О влиянии различных составных частей раствора может быть сказано следующее.

Содержание серебра может колебаться в очень больших преде-

лах, не слишком низкое содержание серебра во всяком случае не экономно, самым высоким содержанием для ванн для серебрения должно быть приблизительно 40 *г* на 1 *л*.

Медь безвредна тогда, когда содержание серебра и свободного цианида не слишком низко и плотность тока не слишком высока.

Содержание карбоната повышает электропроводность и способность рассеивания, влияет также на образование тонкой структуры осадка. Наиболее пригодная твердость осадка, согласно Санигару, получается при 50 *г* карбоната натрия и 65 *г* карбоната калия на 1 *л*; при меньшем содержании образуется твердый блестящий осадок; при большем содержании он делается молочно-матовым, но относительно мягким; но с повышением содержания карбоната должно повыситься и содержание свободного цианида. По Хогабуму выход по току увеличивается с увеличением содержания карбоната до 100 *г* в 1 *л*, незначительно уменьшается при повышении до 200 *г* на 1 *л* и падает при 473 *г* до 54,6%. При увеличении больше чем на 100 *г* поляризация на обоих электродах увеличивается, сильнее всего на аноде, при 473 *г* на 1 *л* она колеблется в обе стороны между 1,3 и 2,2 V, вероятно вследствие химической поляризации и образования пленки на аноде.

Содержание свободного цианида иногда равняется пятикратному количеству связанного, но такое высокое содержание вредно или в лучшем случае излишне. Исследования Санигара показали, что при 60 *г* карбоната натрия и 22 *г* серебра на 1 *л*, с повышением содержания свободного цианида, осадок вначале быстро становится мягким, и достигает высшей степени мягкости при 175—200% связанного цианида. Самые лучшие осадки были получены при 50—100%, причем большей частью рекомендуется высший процент, в то время как раньше при 10—12 *г* цианистого калия на 1 *л* не достигалось 50%.

Согласно американским нормам серебряный раствор должен иметь не больше 93% свободного цианистого калия, не больше 6% свободной щелочи и не больше 1% других примесей или же не больше 96% свободного цианистого натрия, не больше 4% щелочи и других посторонних примесей.

Многочисленные исследования и практический опыт показали, что безразлично употреблять ли калиевые соли или натриевые. Некоторые даже предпочитают натриевые соли; в чистых растворах можно обе соли применять одновременно, но не в загрязненных старых растворах. В последнем случае одновременное употребление калиевой и натриевой солей могло бы вызвать нарушение процесса.

Содержание свободной щелочи и щелочных хлоридов в растворе увеличивает проводимость и насколько известно не имеет никаких вредных последствий.

Кислород воздуха уменьшает выход по току на катоде и поэтому ванну нельзя перемешивать продуванием воздуха.

Высокие плотности тока дают более мягкие осадки, но при 2 А/*дм*^{2} наступает выделение водорода. При напряжении ниже 0,5 V содержание металла в растворе нельзя поддерживать на той же высоте растворением анода; до 1 V растворение протекает хорошо, при 3 V в хлорсодержащих растворах выделяется хлор, а в растворах с цианистым серебром — кислород, благодаря чему на анодах

образуется темное несцепляющееся отложение, которое отлагает на изделиях отдельные твердые частицы и делает поверхность шершавой.

Работа с серебряными растворами

Серебряные растворы не должны помещаться в высмоленные ванны, а лишь в керамиковые, эмалированные, железные или деревянные, обшитые целлулоидом.

Аноды должны быть из чистопробного серебра и по возможности толщиной в 1 *мм* или толще. Если применять серебряные листы, содержащие медь, раствор будет быстро обогащаться медью, применение слишком тонких анодов вызывает значительное увеличение сопротивления; в этом случае требуются большие напряжения. Следует поэтому и для подвешивания анодов употреблять заклепанные, достаточно широкие, листовые полоски и следить за тем, чтобы они хорошо прилегали.

Поверхность анодов должна быть не меньше $^1/_3$ поверхности изделий, так как серебряные аноды дороги; их часто берут меньшими. Напряжение должно быть тогда соответственно большим, и расстояние между изделиями и анодами, в целях получения более равномерного осаждения, должно быть также соответственно увеличено. Оно не должно быть меньше 10 *см*, для полых и объемистых предметов его даже берут в 30 *см*.

Избыточный цианид нейтрализуется цианистым серебром или (см. выше) хлористым серебром. Если содержание серебра при нормальном содержании цианистого калия слишком мало, его корректируют добавлением комплексной соли цианистого серебра и цианистого калия.

Если недостает цианистого калия, то на аноде образуется темное пятнистое отложение или белый слой, которые прохождению тока оказывают большое сопротивление, осадок делается невзрачно синим или желтовато-белым. Тогда прибавляют небольшими количествами растворенный в воде цианистый калий каждый раз (от 1—2 *г* на 1 *л* раствора), перемешивая до тех пор, пока осадок не будет опять правильно образовываться. Причиной образования только что описанного покрытия анодов может быть также и то, что поверхность анода слишком велика.

Новые растворы с хлористым серебром показывают 6° Bé, растворы с цианистым серебром — 4,75° Bé; зато старые растворы до 30° Bé. В слишком густых растворах осадок обычно бывает полосоватым, причем нарушения правильности процесса обнаруживаются обычно при удвоенном весе от 15 до 18° Bé.

Помимо углекислого калия (поташа) получается еще аммиак и муравьинокислый калий. Как составные части они благоприятно влияют на ход процесса. Содержание муравьинокислого калия приблизительно так же велико, как и содержание углекислого калия. Д-р Лохман считает, что муравьинокислый калий должен заменить половину цианистого калия. На основании опыта можно сказать, что старые серебряные растворы, которые забрали в себя незначительные количества органических веществ через пыль и т. д., работают лучше, чем новые. Поэтому к новым растворам часто примешивают немного от старых растворов или добавляют, согласно

Штейнаху и Бухнеру, приблизительно $^1/_2$ *см*^{2} аммиака и около 2 *г* муравьинокислого калия на 1 *л* раствора. Попытки применить добавление других органических веществ не оправдались.

Чаще всего для блестящего серебрения рекомендовалось добавление сероуглерода. Это добавление однако применимо только для неподвижных растворов и имеет ряд недостатков и поэтому не нашло всеобщего применения. Шпительский для получения блестящих осадков рекомендует завешивать предметы после серебрения как аноды.

Серебрение очень часто применяется для покрытия изделий из мельхиора (китайское серебро). Этот металл (сплав меди, цинка и никеля) получается тем белее, чем больше в нем содержание никеля, однако большое содержание последнего затрудняет серебрение. Для удаления окислов с этих изделий их обычно травят серной кислотой (1 ч. серной кислоты на 10 ч. воды) пока черный запал не сделается коричневым, потом их подвергают предварительному травлению и обрабатывают в протраве для меди и ее сплавов, прополаскивают, обрабатывают щеткой вместе с винным камнем в порошке и опять основательно прополаскивают водой. Так как протрава для меди и ее сплавов гораздо сильнее действует на медь и цинк, чем на никель, благодаря чему сплав делается богаче никелем, то рекомендуется, в особенности в отношении уже самих по себе богатых никелем сплавов, очищать поверхность пескоструйным способом и обезжиривать в натриевой щелочи. Сплавы с высоким содержанием никеля и британский металл нужно покрывать при высоком напряжении, иногда покрывать раньше медью и латунью. Олово предварительно серебрится в растворе 15 *г* чистопробного серебра в виде двойной соли цианистого серебра и цианистого калия и 23 *г* цианистого калия на 1 *л* раствора с удельным весом около 13° Bé. После того как изделия были подвергнуты предварительному обезжириванию в теплом растворе едкого калия и цианистого калия, обезжиривание производится лучше всего электролитическим путем при напряжении около 10 V.

Медные сплавы (латунь, бронза, нейзильбер) и сама медь непосредственно подвергаются серебрению; железо, сталь и никель предварительно покрываются медью и латунью. Цинк, олово, свинец и британский металл могут быть подвергнуты непосредственному серебрению и легче и быстрее; однако серебрение и этих металлов нужно производить после предварительного покрытия медью или латунью.

Если железо и сталь не желают предварительно покрывать медью, их обрабатывают либо током в ртутной протраве (применяя обычную ртутную протраву), либо покрывают в течение приблизительно одной минуты в растворе бедном серебром и богатом содержанием цианистого калия при плотности тока 1,5—2 А/*дм*^{2} и напряжением 3—4 V. Раствор для предварительного серебрения состоит из 1 *г* азотносеребряной соли и 75—100 *г* цианистого калия в 1 *л* или, согласно другой рецептуре, 20 *г* азотносеребряной соли и 1000 *г* цианистого калия; в последнем случае железные предметы должны оставаться в растворе 10 мин.

Блюм и Хогабум рекомендуют следующий раствор для предварительного серебрения.

Первый раствор для предварительного серебрения стали:

0,2 *г* серебра в виде цианистого серебра =	0,25 *г* в 1 *л*
Углекислой меди	15,0 „ „ 1 „
Цианистой соли натрия	90,0 „ „ 1 „

Второй раствор для предварительного серебрения стали или первый раствор для предварительного покрытия латуни, нейзильбера (альпака) и британского металла:

4,1 *г* серебра в виде цианистого серебра	= 5 *г* в *л*
Цианистого натрия	120 „ „ „

Высокополированные изделия, которые должны быть покрыты серебром, предварительно обрабатывают до шершавости порошком пемзы.

Хотя осаждение серебра на большинстве металлов может быть произведено непосредственно, все же предпочитают многие изделия, в особенности когда хотят получить более массивные осадки, предварительно подвергнуть обработке ртутной протравой. Никель и железо не поддаются обработке ртутной протравой, их необходимо предварительно покрыть медью или латунью.

В употреблении имеется кислая протрава и ртутная протрава цианистого калия.

Кислую протраву составляют из растворенных 10 *г* азотнокислой ртути в 1 *л* воды с добавлением, для очистки жидкости, азотной кислоты.

Эта ртутная протрава особенно сильно действует на предметы с тонкими стенками и делает их хрупкими, поэтому предпочитается цианисто-калиевая ртутная протрава; эта кислая ртутная протрава будет более подходящей только для сплавов, содержащих никель (нейзильбер), и для британского металла. Для приготовления цианисто-калиевой ртутной протравы (для массивного серебрения) на каждый литр воды растворяется

20—25 *г* комплексной соли цианистой ртути и цианистого калия
25 „ цианистого калия (98—100%) для легкого серебрения
5—10 „ двойной соли цианистой ртути и цианистого калия
10—20 „ цианистого калия (90—100%).

В эти протравы изделия погружаются на несколько секунд. Они должны приобрести равномерную блестящую поверхность, в противном случае необходимо прокалить ртуть над пламенем и вновь декапировать изделия. Ртуть образует поверхностный сплав с основным металлом, с одной стороны, и с другой — со слоем серебра, и таким образом является хорошей спайкой.

Ртутная протрава не должна попадать в серебряный раствор, поэтому после травления изделия должны быть хорошо прополощены. Посеребренные изделия также не должны приходить в соприкосновение с ртутной протравой, иначе они покрываются пятнами.

Приблизительно через 15 мин. изделия вынимают из ванны, хорошо прополаскивают и обрабатывают проволочной щеткой из латуни или нейзильбера (с толщиной проволоки от 0,06 до 0,1 *мм*, с отваром мыльного корня и т. п.). Если осадок в отдельных местах не будет хорошо приставать, то его удаляют крацовкой, потом обрабатывают щеткой и винным камнем, прополаскивают и еще раз

травят ртутной протравой и затем уже серебрят дальше. Если осадок пристает хорошо, изделия обезжиривают, травят еще раз в цианистокалиевой протраве и серебрят дальше.

Столовые приборы обычно получают накладку серебра в 20—100 *г* на дюжину пар (ложки и вилки). Чтобы осадить это количество серебра требуется 1—8 часов. Для столовых приборов в гостиницах выбирают накладку серебра в 100 *г*, т. е. 50 *г на* дюжину ложек и 50 *г* на дюжину вилок. Для особо массивного серебрения ES, берут 90 *г* на дюжину пар, для так называемого I сорта — 60 *г*, II—42 *г* и для легкого серебрения L — около 20 *г*. Другие части столового прибора получают соответственную накладку серебра (в *г*): ножи напр. ES — 30, I — 21, II — 15 *г*, дессертные ложки и вилки — 60, 48 и 30, дессертные ножи — 28, 18 и 12; кофейные ложки, большие, ложки для мороженого и яиц, вилки для устриц — 21, 16 и 10; маленькие: 18, 14 и 9; ложки для мокко, ножи для фруктов — 15, 12, 8, ложки для зелени (штука), прибор для разрезания (пара), прибор для салата (пара) — 6, 4, 3; ложки для накладывания мороженого (штука), ложка для соуса (штука) — 4, 2, 3; разливная ложка или ложка для крюшона (штука) — 12, 9, 6; компотная ложка — 4, 2, 1; нож для масла, сыра, маленькая ложка для сахара — 2, 1, 5, 1; блюдо для жаркого — 21—69 *см* длины ES — 18—20, I — 10—70; кофейники на 0,2—2 *л* **ES** — 1400 *г*, I — 10—36 *г* и т. д.

Места, на которых предметы подвешены и главные используемые части (у ложки — вершина ручки и т. д.), получают усиленное покрытие серебром. Те части, которые не подлежат усиленному покрытию серебром, можно покрыть лаком или помещать в футляры из твердой резины, целлулоида и т. п. или, согласно одному германскому патенту, устанавливать между анодами и изделиями пластинки из стекла, эбонита и т. д., соответственно прорезанные, или частично прикрывать аноды и направлять ток на определенные места.

Для получения серебрения устойчивого и против сероводорода применяются растворы для серебряных сплавов, преимущественно осаждение кадмиевого серебра (или цинкового серебра), но они получили распространение, главным образом в целях экономии серебра. По Карстену (Metall, 1914), растворами, бедными серебром (4—12 *г* серебра на 1 *л*), можно получить очень устойчивое массивное серебрение. Рекомендуется еще добавление нескольких грамм комплексной соли цианистого никеля и цианистого калия на литр, иногда, наряду с уже указанным выше добавлением, сероуглерода. Содержание никеля в таких осадках совершенно незначительно, действие никеля повидимому сказывается не непосредственно.

Перемешивание раствора, а также изделий, рекомендуется в особенности при продолжительном серебрении, однако нельзя производить перемешивание продуванием воздуха, ибо в этом случае цианистый калий быстро разлагается. Если раствор перемешивается, то можно работать с большими плотностями тока.

После прекращения тока изделия, чтобы предупредить приобретение желтого налета, оставляют еще на несколько секунд в ванне или на несколько секунд дают обратный ток, или погружают изделия в теплый раствор цианистого калия, или еще после хорошего

прополаскивания в разбавленную серную, уксусную, лимонную, винную кислоту или раствор винного камня.

Серебряный осадок выглядит совсем матовым, его обрабатывают мягкой латунной щеткой (толщина проволоки 0,08—0,15 *мм*) с отваром мыльного корня, потом сушат в опилках и еще подогревают досуха и полируют стальной гладилкой или от руки крокусом. Если хотят сохранить матовый характер осадка, то его покрывают бесцветным лаком.

Для пояснения сказанного выше о серебрении различных металлов могут быть приведены еще следующие соображния.

Условием осаждения тонко кристаллического осадка является незначительная концентрация ионов серебра. Так как раствор должен обладать известным запасом солей серебра, не распавшихся еще на ионы, как уже было сказано раньше, применяются вместо простых — незначительно диссоциирующие комплексные соли. Но так как последние в разбавленных кислотах диссоциируют сильнее, чем в концентрированных, то применение умеренного, допустимого для серебряного раствора, разбавления не является средством, пригодным для понижения концентрации ионов серебра. В противоположность этому, добавление свободного цианида, следовательно одинаковых ион, делает концентрацию ионов серебра меньшей, так как ионы остаются те же. Увеличение содержания свободного цианида таким образом, наряду с указанным дальше действием, влияет еще на уменьшение концентрации ионов серебра.

И при серебрении различных металлов дело сводится к этой концентрации ионов серебра. Погружая неблагородный металл з раствор серебра, он растворится и серебро будет осаждаться на поверхности. Эти осадки, получаемые погружением без тока, большей частью, в особенности у растворов с большим содержанием металла, образуют плохую спайку, и поэтому серебро, осажденное в дальнейшем током, не будет приставать. Когда концентрация ионов серебра, и этим самым осмотическое давление, уменьшается, то потенциал выделения серебра, т. е. разность между напряжением металла в растворе и действующим в противоположном направлении осмотическим давлением находящихся в растворе ионов серебра сама делается отрицательной. Здесь дело идет о разности между этим потенциалом серебра и потенциалом металла, подвергающегося серебрению: если последний благороднее, т. е. более положителен или незначительно отрицательнее, то никаких трудностей получить хорошо прилипающий осадок не встречается, но чем потенциал металла изделий менее благороден по отношению к потенциалу серебра,, тем трудности от этого становятся больше.

Фрери и Портер исследовали потенциалы различных металлов в растворе для серебра, в частности брали комплексную соль цианистого серебра и цианистого калия, причем полученные результаты были действительны также и для комплексной соли цианистого серебра и цианистого натрия. Не затронутыми опытами остались углекислые соли. В растворе содержащем 27 *г* серебра на 1 *л* без свободного цианида потенциал серебра был + 0,150 V, при добавлении 1,6 *г* на 1 *л* цианистого калия он упал до — 0,323 и при 16 *г* на 1 *л* цианида — до 0,331; последняя величина соответствует умень-

шению концентрации ионов серебра на одну миллиардную часть. Соответственно этому потенциал железа в растворе, совсем не содержащем свободного цианида был отрицательным, а содержащем таковой — положительным по отношению к серебру. В первом случае следовательно железо будет осаждать серебро при погружении без тока, во втором — серебро не будет осаждаться. Это объясняет действие ранее описанных растворов для предварительного серебрения с большим содержанием цианидов и незначительным содержанием серебра.

Медь и латунь по отношению к серебру—отрицательны (неблагородны), следовательно могут осаждать его погружением (латунь несколько сильнее меди, в особенности при первом погружении), зато ртуть в отношении серебра в растворах, содержащих свободный цианид—положительна. Когда медь или латунь должны быть амальгамированы, они при погружении больше не осаждают серебра. Это объясняется благоприятным влиянием амальгамирования на сцепляющую способность осадков. Естественно, что к этому присоединяется, с одной стороны, уже упомянутое образование связывающего слоя благодаря образованию сплава ртути с металлом изделий и с осадком, и предохраняющее действие против окисления металла изделия до образования осадков, с другой стороны.

Никель, свинец, олово и их сплавы по своим потенциалам стоят в ряду между железом и медью. В отношении их приставание серебра облегчается частично предварительным серебрением, частично амальгамированием. Цинк еще менее благороден, чем железо; цинк и богатые свинцом сплавы до серебрения покрываются медью.

Растворы для быстрого серебрения и конвейерные ванны

В последнее время получили распространение быстрые ванны и ванны конвейерные для серебрения, которые дают значительное сокращение продолжительности серебрения, так как они допускают более высокую плотность тока. Для этого, в первую очередь, требуется повышение содержания металла до 30 *г* на 1 *л* и, если нужно, то и больше.

Чтобы добиться и поддерживать длительную концентрацию металла, вблизи от изделия следует предусмотреть быструю замену осажденного металла в прилегающих к изделиям слоях раствора. Это прежде всего может быть произведено возможно интенсивным перемешиванием раствора. Можно для этого пользоваться передвижением изделий на салазках при помощи кривошипного или эксцентрикового привода, или передвижением и изделий и анодов, применять карусельные или кольцевые ванны, или вызывать движение самого электролита. В серебряных подвижных растворах и кольцевых ваннах применяется передвижение изделий по окружности между подвешенными вокруг анодами, чем достигается равномерное покрытие серебром отдельных предметов. Было установлено на опыте (подвижных) растворов LPW, что реверсивное передвижение следует предпочесть постоянному движению в обычных ваннах, так как иначе позади предмета образуется бедная металлом прослойка. Поэтому направление вращения автоматическим приспособлением меняется приблизительно каждые полминуты.

Вторым средством ускорения замещения металла в слоях раствора обедневших металлов вследствие разряжения металлических ионов, является повышение температуры. Температура, во всяком случае у цианистокалиевых растворов, не должна быть непомерно повышена, так как иначе превращение цианидов в карбонаты ускорится так, что раствор скоро сделается непригодным, причем будет развиваться связанное с этим образование крайне ядовитой синильной кислоты. По этим причинам и перемешивание цианистокалиевых растворов вдуванием воздуха признается недопустимым. Подогревание раствора до 30, самое большое до 40° С несомненно желательно, и благоприятствует, как было описано выше, еще применению больших плотностей тока. Подогревание лучше всего производить с щелочно упорными эмалированными подогревателями.

С повышением содержания серебра должно быть повышено и содержание цианистого калия, а именно до 25—30 *г*, и для подвижных растворов — до 35 *г* на 1 *л*, так как иначе растворение анода не будет соответствовать повышенному вследствие большой плотности тока осаждению металла на изделия. Содержание цианистого калия должно поддерживаться регулярным добавлением его. Недостаток цианистого калия обнаруживается повышением напряжения или падением плотности тока, но лучше всего определять содержание цианистого калия каждую неделю титрованием с *N*/10 раствором азотносеребряной соли и на основании этого корректировать раствор. При серебрении нейзильбера, содержание серебра и соответственно также содержание цианистого калия часто повышается и сверх данных выше пределов.

Поверхность анодов должна составлять по крайней мере $^2/_3$ поверхности изделий. Чтобы удержать отваливающиеся частицы, аноды помещают в выкипяченные, полотняные или фланелевые мешочки. В растворах для ускоренного серебрения при большой плотности тока аноды делаются не матово-серыми, как в обыкновенных ваннах, а белыми и блестящими.

Очень важным представляется фильтрация раствора, чтобы предупредить попадание пыли, грязи с пола и всяких нечистот. Лучше всего делать это постоянно, применяя особые приспособления.

Плотность тока в таких растворах может быть повышена до 1—1,2 А/*дм*^{2}, так что продолжительность осаждения может быть сокращена до ¼ требуемой обыкновенными ваннами. Требуемое напряжение около 1,2 V. Для объемистых предметов такие ванны естественно менее пригодны, чем для небольших массовых изделий или плоских предметов.

Гальванопластическое осаждение серебра

В этом случае применяют растворы цианистого калия, которые приготовляются так же, как для серебрения, но более концентрированные. По Лангбейну напр. предлагается:

50 *г* серебра в виде цианистого серебра
120 „ цианистого калия (98—100%)
1 *л* воды.

Плотность тока должна самое большее быть 0,3 А/*дм*^{2}, требуемое напряжение при расстоянии между электродами — в 10 *см* = 0,5 V.

Снятие серебрения и восстановление серебра из старых растворов. Чтобы снять серебро с крючков для подвешивания изделий или неудавшееся осаждение с посеребренных изделий, следует сначала спиртом или скипидаром отмыть лак или это можно еще сделать погружением в концентрированную серную кислоту. После этого изделия подвешивают как аноды в растворе цианистого калия в 20 ч. воды; катодами берут серебряные листы или натертые маслом стальные листы. Согласно Харпеку с изделий из железа, меди, свинца, олова и их сплавов можно снять никель, серебро и золото, обрабатывая их как аноды в концентрированной серной кислоте (60° Bè) при 2—6 V напряжения и температуре 70—100° С.

Лучше всего оправдала себя для анодного серебрения, по исследованиям д-ра Леру в Гмюндском исследовательском институте, смесь 100 ч. концентрированной серной кислоты и 2—3 частей селитры. Падение силы тока указывает на окончание процесса снятия серебра. Основной металл при этом затрачивается мало в то время как при обработке цианистым калием последний расходуется в большом количестве. После соответствующего разбавления серебро может быть осаждено соляной кислотой в виде хлористого серебра. Можно погрузить изделия также и в холодную смесь:

1 *кг* концентрированной серной кислоты
750 *г* азотной кислоты 40° Bé,

до того как наступит выделение газов, потом прополаскать их и после сушки повторить погружение. Кислотная смесь должна быть свободной от воды, не должна согреваться, и когда она перестает работать, то ее нужно освежить добавлением небольшого количества азотной кислоты.

Если дело идет о получении серебра из старых растворов, то можно поступать тремя способами.

1. Выпаривают раствор досуха, смешивают осадок с небольшим количеством кальцинированной соды и цианистого калия и потом сплавляют в тигле. Серебро собирается на дне тигля в виде металла.

2. Примешивая по каплям концентрированную серную кислоту, осаждают серебро в виде цианистого серебра, хорошо промывают его водой до того, пока эта вода не будет давать кислой реакции, высушивают и подогревают с порошкообразным древесным углем и безводной содой и тем восстанавливают серебро. Как этим путем, так и первым способом серебро получается нечистое, его растворяют в азотной кислоте, осаждают раствором поваренной соли или соляной кислотой и восстанавливают осажденное хлористое серебро таким же образом. Если примеси незначительны, достаточно бывает сплавить серебро с селитрой или бурой. Автор не может рекомендовать этот способ, во-первых, вследствие выделяющейся при осаждении крайне ядовитой синильной кислоты, которая и в разбавленном состоянии при вдыхании может оказаться смертельной, и во-вторых, при больших растворах работать по этому способу без значительных потерь представляется трудным.

3. В противоположность этому способ, предложенный Штокмейром и Флейшманом (Bayrische Gewerbezeitung, 1890), прост и может быть проделан без значительных потерь. В ванну вставляют один цинковый и один железный лист или примешивают цинковую пыль. При не слишком концентрированных растворах в 2—3 дня все серебро

выпадает в виде порошка. Осадок промывается, высушивается и сплавляется с бурой и селитрой. Если серебро имеет большую примесь меди, то его растворяют в азотной кислоте и осаждают поваренной солью в виде хлористого серебра, после чего промывают водой, смачивают разбавленной серной кислотой и вставляют в него цинковый брусок. Хлористое серебро превращается вследствие этого в порошкообразное серебро, которое переплавляют. Вместо цинковых листов употребляют еще алюминиевые листы, от которых осаждающееся серебро отделяется легко.

Серебрение без тока

Для контактного серебрения рекомендуется следующий раствор:

15 *г* нитрата серебра (азотнокислое серебро)
25 „ цианистого калия (93—100%)
1 *л* воды.

Изделия, подлежащие серебрению, перевязываются цинковой проволокой или погружаются в описанные уже нами сита. Раствор работает скорее, если его немного подогреть.

Для серебрения железа добавляют 8—10 *г* едкого калия и подогревают до 40—90° С; в качестве контакта, употребляют алюминий. По возможности железо предварительно покрывают медью или латунью.

Для серебрения погружением нужен раствор, богатый содержанием цианистого калия, который применяется в нагретом виде.

10 *г* нитрата серебра
30—35 „ цианистогок алия (98—100%)
1 *л* воды.

Медь и латунь покрываются непосредственно, другие металлы должны быть предварительно покрыты медью или латунью.

Если повышают содержание цианистого калия до 50 *г* (приблизительно), то подогревание можно прекратить.

Если горячий раствор работает инертно, то прибавляют от 5 до 10 *г* цианистого калия на 1 *л*; если это не помогает, то следовательно недостает серебра. Однако не рекомендуется, в большинстве случаев, добавлять солей серебра, лучше этот раствор для серебрения погружением выпарить и прибавить к осадкам серебра и сделать новый раствор.

Для блестящего серебрения холодным способом можно взять и предложенный Розелером раствор с изменениями, которые внес Лангбейн.

Насыщенный раствор нейтрального сернистокислого натрия смешивается с приготовленным при приблизительно 50° С раствором двусернистокислого натрия, пока лакмусовая бумажка слегка не окрасится в красный цвет. К этой смеси прибавляют концентрированный раствор азотнокислого серебра до тех пор, пока образующийся вначале осадок в виде хлопьев будет еще медленно растворяться. Штокмейер рекомендует, чтобы освободиться от примешанных сернокислых солей, которые образовали бы трудно растворимое сернокислое серебро, взболтать раствор сернистокислой соли с сернистокислым барием. Раствор каждый раз должен быть при-

готовлен свежий и его следует предохранять от света. Он значительно дороже, чем раствор цианистого калия, для серебрения погружением без гальванического тока.

Серебрение натиранием: 15 *г* нитрата серебра растворяют в ¼ *л* воды и смешивают с раствором 7 *г* поваренной соли, мешают до тех пор, пока осажденное хлористое серебро не соберется в один ком. Фильтруют и растирают мокрое хлористое серебро с 20 *г* винного камня в порошке (Cremor Tartari) и 20—40 *г* поваренной соли.

Если мазь (паста) будет слишком сухой, ее смачивают водой. Мазь натирают пальцем или мягкой кожей, или полотняной тряпочкой. Так как слой серебра очень тонкий, то слишком сильного натирания следует избегать.

Серебряные мази, содержащие цианистый калий, не следует брать, так как натирают пальцем, и вообще легко получить отравление.

Если соответственно разбавить мазь, то ее можно наносить кисточкой. Оба способа применяются для исправления неудавшегося или испорченного серебрения.

Электролитическое определение серебра

В этих целях можно непосредственно применять серебряный раствор. Для более крепких растворов отмеряют пипеткой 10, для более слабых — 20 *см*³, прибавляют в зависимости от уже имеющегося в растворе избытка цианистого калия раствор 0,5 — 1 *г* чистейшего цианистого калия и соответственно разбавляют. Подогревают тогда приблизительно до 60° С и при этой температуре приступают к электролизу с плотностью тока не выше 0,1 А/*дм*² до тех пор, пока взятая проба жидкости вместе с сернистым аммонием не перестанет давать темной окраски (сернистое серебро). Чтобы определить содержание серебра в 1 *л*, вес осадка, при взятии пробы в 10 *см*³, должен быть помножен на 100, при пробе в 20 *см*³ — на 50.

Объемное определение серебра

Осаждают из 10 *см*³ раствора серебро раствором сернистого аммония в виде сернистого серебра, фильтруют, хорошо промывают (пока промывная вода не окрашивает более красную лакмусовую бумажку в синий цвет), растворяют в азотной кислоте, кипятят до тех пор, пока прекратится выделение коричневых паров, оставляют остыть, прибавляют приблизительно 50 *см*³ воды и 5 *см*³ раствора железных квасцов (1 : 5) и титруют с раствором роданистого аммония до появления красной окраски. Если хотят работать очень точно, то красноватую окраску устраняют вновь с раствором азотнокислого серебра. Из числа употребленных кубических сантиметров раствора азотнокислого серебра. Разность умножают на 1,03 и получают содержание серебра в граммах на 1 *л* раствора.

12. Ванны для золочения и осаждения золота

Чистое золото еще мягче серебра, но на воздухе, содержащем сероводород, не покрывается налетом и противостоит всем кислотам. Только в царской водке, смеси соляной и азотной кислот, и в смеси хромовой кислоты и соляной, с присадкой бертолетовой соли, золото растворяется под влиянием освобождающегося хлора. Удельный вес золота от 19,27 до 20,72.

Для золочения употребляются главным образом цианистые ванны. Для работы на холоду применяют ванны с богатым содержанием золота (по меньшей мере 3,5 *г* на 1 *л*), причем требуется повышенное напряжение на ванне.

В общем холодные ванны применяют только в тех случаях, когда приходится иметь дело с большими объемами раствора, который трудно подогревать, или если определенные части изделия должны быть покрыты эмалью или лаком. При помощи нагрева с легкостью можно получить из ванн со значительно меньшим содержанием золота (около 25% содержания золота в холодных ваннах) и более низким напряжением искрящиеся осаждения.

Для приготовления ванны для холодного золочения растворяют растворяется в 11—15 *г* цианистого калия (98—1000%) и 1 *л* воды. и осаждают золото аммиаком как гремучее золото.

Осадок фильтруется, тщательно обмывается в горячей ванне и растворяется в 11—15 *г* цианистого калия (98—100%) и 1 *л* воды.

После этого кипятят до исчезновения запаха аммиака и фильтруют. При осаждении гремучего золота прибавляют аммиак до тех пор, пока еще появляется осадок 5—10 $см^3$ на 1 *г* хлорного золота; большого излишка надо избегать. Гремучее золото, как уже само название показывает, очень взрывчато; необходимо поэтому, прежде чем оно просохнет, растворять его в цианистом калии.

Таким образом по методу Розелера приготовленная ванна работает хорошо при содержании цианистого калия в 15 *г*, 10 *см* расстояния между электродами, 1,2 V напряжения и плотности тока в 0,15 А/$дм^2$; выход по току до 90%. При более низком содержании цианистого калия напряжение на ванне увеличивают до 1,35 V. Можно получить ванну с меньшим содержанием золота, т. е. более дешевую, если брать только от 3,5 до 4 *г* хлорного золота и 7,5 *г* цианистого калия на 1 *л*. Фангаузер рекомендует еще добавку 10 *г* кальцинированного углекислого натрия; также добавляют часто и фосфорнокислый натрий. Напряжение на этой ванне 2,6 V.

Для золочения в подогретом растворе Розелер рекомендует следующую ванну. Растворяют, слегка нагревая, в количестве, несколько меньше 1 *л* воды, 60 *г* химически чистого кристаллического фосфорнокислого натрия, 10 *г* нейтрального кристаллического сернистокислого натрия; раствор охлаждают и добавляют 2 *г* хлорного калия (98 до 100%), после чего к раствору прибавляют 2 *г* хлорного золота в небольшом количестве воды.

Ванна работает при 50—80° С с напряжением в 1,5 V и плотностью тока 0,12 А/$дм^2$. Выход тока около 90%. И в данном случае можно приготовить ванну с половинным количеством поименованных химикалий, но тогда потребуется и двойное напряжение.

В этом рецепте, надо отметить, что ионы натрия пассивируют золото, т. е. делают анод нерастворимым. Если желательно работать золотыми анодами, тогда необходимо применять соответствующие калиевые соли. Исходя из этих оснований, нельзя цианистый калий заменять цианистым натрием, как это в последнее время практикуется с другими калицианистыми ваннами.

Ванны для золочения можно приготовить, избегнув изготовления гремучего золота, а именно растворяя золото при помощи тока в концентрированном растворе цианистого калия, и затем разба-

влением довести содержание ванны до 1 *г* золота и 4 *г* цианистого калия в 1 *л*.

В производстве часов в Швейцарии применяют ванну, которая, как свидетельствует Фангаузер, дает очень красивую золотую окраску; она составляется из:

25 *г* фосфорнокислого натрия
3,5 „ едкого калия, чистого
3,5 „ бикарбоната калия
1,25 „ цианистого калия, чистого.

в горячей воде с добавкой:

2 *г* хлорного золота и под конец
6 » бисульфата натра.

Золочение производят с очень маленькими платиновыми анодами при напряжении 10 V, медленно вращая изделие 3—4 сек.

При изготовлении медных ванн было упомянуто, что с известной предосторожностью можно делать добавки малых количеств серноватокислого натрия; это можно рекомендовать и для ванн золочения, напр.:

7 *г* натроцианистого золота
20 „ цианистого натрия
6 „ сернокислого натрия (бисульфит)
2 „ углекислого натрия
0,5 „ гипосульфита.

Д-р Е. Курант изготовил соединения цианистых металлов, цианистого калия и сернистокислого калия напр. $[Au_2(CN)_2\ 2KCNK_2SO_3]$, которые химический завод Шеринга в Берлине распространяет в продаже как «тризалиты».

Для составления крепкой ванны для золочения берут:

30—35 *г* золотого тризалита (содержащего 40% чистого золота) в некоторых случаях до 100 *г*
100 „ фосфорнокислого натрия, химически чистог
30 „ цианистого калия
10 *л* воды дестиллированной или кипяченной.

Для слабого золочения:

20 *г* тризалита золота
125 „ фосфорнокислого натрия
30 „ цианистого калия
10 *л* воды дестиллированной или кипяченной.

Потери в золоте пополняются присадкой тризалита золота. Напряжение от 2,5 до 3 V, благоприятная температура от 50 до 70° С. Цианистые ванны растворяют лак с тех изделий, которые в определенной своей части должны быть позолочены; часто также отскакивает эмаль в эмалированных сосудах. Для таких случаев также и для золочения тканей, предпочитают ванну без цианистого калия, приготовленную из желтой кровяной соли:

В 1 *л* кипящей воды растворяют:

15 *г* желтой кровяной соли
15 „ углекислого натрия кальцинированного и добавляют
3—4 „ хлорного золота.

или также при этом осажденное гремучее золото кипятят ¼ часа и фильтруют. Ванна работает при 2 V напряжения, 0,15 А плотности

тока и выходе тока равном от 98 до 99%. Ввиду того, что ванна анодов не растворяет, бесцельно таковые завешивать. От добавок больших количеств щелочного карбоната осаждение получается блестящим.

Новейшие опыты показали, что давно употребляемые счетчики при серебряных ваннах могут найти применение и при золочении. Неправильными оказались ранее сделанные утверждения относительно наличия в растворе одно-и трехвалентных ионов золота. Неудачи в опытах, проведенных в направлении применения счетчика для определения накладки золота, надо отнести за счет малого содержания золота в ваннах и выделения водорода при высоких плотностях тока, при этом еще и за счет применения нерастворимых или малых анодов и вследствие этого вызванных сильных колебаний в содержании золота в ваннах. Оказалось, что известные уже счетчики применимы для ванн золочения, если ванны содержат от 5 до 6 *г* золота и постоянно на этом уровне поддерживаются, так же как и плотность тока от 0,05 до 0,1 А/ *дм*^{2} без выделения водорода на изделиях.

Для массовых изделий имеются подогревающиеся колокольные аппараты и также небольшие конвейерные ванны для золочения для 100 *л* вместимости.

Наряду с известными преимуществами перемешивания ванны, как благотворное влияние на структуру осаждения, возможность увеличения плотности тока, а вместе с этим и сокращение рабочего времени, в противоположность спокойным ваннам, получаются более равномерные отложения, что при осаждении благородных металлов имеет большое значение. Конвейерная ванна для золочения может уже работать с электролитом в 1 *г* содержания золота, хотя предпочтительно работать с таковым от 4 до 5 *г* золота в 1 *л*. Работают напряжением от 8 до 10 V при 60—70° С.

Ванна для гальванопластического золочения рекомендуется из:

30 *г* чистого золота, в виде нейтрального хлорного золота или гремучего золота
100 „ цианистого калия (98 до 100%)
1 *л* воды.

Ванна работает при плотности тока в 0,1 А/*дм*^{2}, при напряжении в 0,4 V.

При приготовлении таких концентрированных растворов надо обратить внимание, что от применения хлорного золота, выделяется синильная кислота. Необходимо применить при приготовлении ванн для золочения чистое нейтральное хлорное золото, ничуть не кислое, употребляемое в фотографии.

Если желательно исходить из металлического золота, то растворяют золотые пластинки, нарезанные на маленькие куски в подогретой смеси 10 *см*^{3} химически чистой соляной кислоты и 3 см^3 химически чистой азотной кислоты на 1 *г* золота, причем выпаривательную чашку помещают в песочной ванне, чтобы не подвергать ее непосредственному действию пламени. Затем осторожно выпаривают, перемешивая на слабом пламени до тех пор, пока раствор станет темнокоричневым и сгущенным, дают охладиться до образования красно-коричневой массы; вследствие выделяющихся вредных газов, операции необходимо проводить под вытяжкой. Хлорное золото затем растворяется в воде, фильтруется и осаждается аммиаком.

Нейтральное хлорное золото лучше покупать готовое, так как и сильный нагрев при выпаривании, как и недостаточное выпаривание, вредно отзываются на продукте.

Для холодных растворов при золочении применяют керамиковые или эмалированные ванны, для подогреваемых — исключительно эмалированные. Подогрев осуществляется электричеством, газом, или на плите; подогрев должен регулироваться и быть равномерным. Само собой, что испаряющуюся воду необходимо регулярно пополнять.

В цианистых ваннах должны применяться золотые аноды. Ранее применявшиеся платиновые аноды, ввиду того, что платина значительно дороже золота, не представляют большого преимущества. При желании применить нерастворимые аноды берут железные аноды (нержавеющую сталь). Конечно тогда необходимо от времени до времени добавлять соль золота. Железные аноды в ваннах, содержащих хлорные соединения, несколько растворяются.

Угольные аноды, которые завешивались в шелковые мешки, себя не оправдали, также не привились предложенные Штокмейером аноды из ферросилиция.

Как правило, площадь анода должна равняться $^1/_3$ площади завешиваемых изделий; при нерастворимых анодах требуется повышенное напряжение. При большой площади золотых анодов содержание золота в ванне возрастает.

Медь и медные сплавы золотятся непосредственно; железо и никель предварительно омедняются или, еще лучше, латунируются так же как цинк, олово, свинец и британия, так как белый металл при слабой накладке будет просвечивать; золото также проникает в сплав, образуя пятна.

Также серебряные или посеребренные изделия, если они слабо золотятся, предварительно покрываются латунью или медью для получения более густого тона. Если приходится железо золотить непосредственно, то необходимо избегать высокого содержания цианистого калия и покрывать высоким напряжением.

Предварительное амальгамирование при золочении не требуется — оно возможно только при толстом золочении. Золото, осажденное в толстом слое, матового цвета, крацуется мягкой латунной щеткой (0,05 до 0,1 *мм*) отваром мыльного корня, также кислым пивом и т. д. Полировка золоченых изделий производится только полировочной сталью и полировочным камнем, так как от применения вращающихся кругов, потеря золота бывает большой. Бурное выделение газа и вялая работа ванны показывают на малое содержание золота, малое же содержание цианистого калия замечается по темным полосам на анодах, вялой работе ванны и отсутствию выделения газа.

Бурное выделение газа и высокая плотность тока при предписуемом напряжении свидетельствует об излишке цианистого калия.

Блестящую позолоту при тонкой накладке можно получить, конечно только на изделиях отполированных до высшего блеска. Изделия после полировки в кашице венской извести хорошо промываются и слабо золотятся. Таким же образом изделия, которые должны быть позолочены матово, предварительно травятся или обрабатываются пескоструйным аппаратом. Очень красивый матовый цвет получается после того, как изделия в течение одного часа

омедняются в кислой медной ванне, проводятся через блестящее травление, хорошо промываются и слабо золотятся (золочение часовых маятников).

Ванны для окраски золочением, осадки сплавов для золочения

Плотность тока сильно влияет на цвет золочения; высокие плотности тока дают темные оттенки, низкие же плотности тока, в особенности при высоком содержании цианистого калия, дают бледные золотые тона. Прибавкой медной и серебряной соли окраску золочения можно и дальше изменять. Прибавляя цианистомедный калий (около 1 *г* на 1 *л*) или медный тризалит, получают красный тон; прибавляя каплями раствор серебряной ванны, серебряного тризалита или разбавленный раствор азотнокислого серебра, золочение приобретает зеленоватую окраску; более темный зеленый цвет получается от прибавления мышьяка в растворе цианистого калия. Прибавляя одновременно медь и серебро, получают розовый тон. Красное золочение можно получить предварительным меднением изделий, зеленоватое золочение — предварительным серебрением изделий.

Наряду с уже указанным влиянием температуры, которая особенно важна при окраске, плотность тока, как и содержание свободного цианистого калия, влияют на цвет. Данные относительно серебряных или медных присадок поэтому очень различны.

На основании данных из практики, содержание меди не должно превышать 20% от содержания золота, содержание серебра — не более 15. Автор работал на ваннах, содержавших на 1,5 *г* золота до 1 *г* меди.

Блюм и Хогебаум предлагают ванны для зеленоватого золочения с содержанием в 1 *л* 7,5 *г* золота в виде хлорида, 0,1 *г* серебра в виде хлорида и 30 *г* цианистого натрия (лучше 37 *г* цианистого калия), а также немного мышьяковистой кислоты, растворенной в едкой щелочи.

Чтобы удержать золотую ванну на постоянном содержании металлов, можно применять сплавленные аноды или, наряду с большим золотым анодом, завешивать узкую полоску медного или серебряного анода, которую соответственно загружают позади золотого анода глубоко или менее глубоко, или, смотря по потребности, из бюретки равномерными количествами прибавляют растворы медные или серебряные. В качестве ванны «белого золочения» Блюм и Хогебум рекомендуют:

2,1 *г* золота в виде гремучего золота
4,2 „ никеля как цианида
7,2 „ цианистого натрия
1 *л* воды.

Чтобы достигнуть чисто белой окраски, несмотря на применение напряжения от 12 до 14 V, автор принужден был увеличить содержание никеля до 10 *г* на 1 *л*.

Представляется очень трудным при осаждении сплавов получить одно и то же содержание металлов в осадке. Эту трудность пытались устранить тем, что вперемежку осаждали тонкие слои осаждаемых металлов и затем сплавляли нагревом. Но и этот сплав посредством диффузии возможен только до известных границ.

Проф. Груббе в Штутгарте, совместно со своими учениками,

исследовал условия, при которых можно непосредственно отложить сплавы золото-медь, золото-серебро и золото-серебро-медь. Согласно с прежними исследованиями Шпицера, Брунера и Геринга относительно меди и серебра выяснилось, что отложение меди отодвигается, благодаря присадке цианистого калия к неблагородным потенциалам, между тем как влияние цианистого калия при осаждении серебра сказывается незначительно. Потенциал осаждения золота лежит между потенциалами серебра и меди и становится также неблагородным, вследствие высокого содержания свободного цианида.

Интересно отметить, что в цианистом растворе серебро благороднее золота. Ввиду того, что определенное содержание свободного цианида необходимо, чтобы достигнуть хорошего растворения анодов, то и содержание меди в красной ванне золочения должно быть высокое, содержание же серебра по отношению к содержанию золота должно быть меньшим. Содержание же свободного цианида не выше, чем необходимо для растворения анодов.

Из электролита, содержавшего 12,7 *г* меди в виде меднокалиевой цианистой соли, 0,8 *г* золота в виде золотокалиевой цианистой соли и 9,8 *г* свободного цианистого калия в 1 *л*, получены покрытия при 18° С и плотности тока 0,15 А/*дм*² с содержанием 41,7% золота и 58,2% меди; при плотности тока в 0,4 А/*дм*² — 67,7% золота и 32,3% меди; при более высоких плотностях достигают осадков, более бедных золотом, при 70° С и 4,6 *г* свободного цианистого калия, при повышающейся плотности тока содержание золота уменьшилось: от 91,1% при плотности тока в 0,3 А/*дм*² до 72,5% при 0,5 А/*дм*²; до 54,2% при плотности тока в 0,6 А/*дм*² и 34,4% при 0,75 А/*дм*²; при плотности тока ниже 0,3 А/*дм*² осаждаются только одно золото.

Одновременное осаждение серебра и золота при комнатной температуре из растворов со средним содержанием золота возможно только в случае малого содержания серебра и цианистого калия; повышение температуры до 70° С улучшает условия осаждения. Из электролита, содержащего в 1 *л* 7 *г* золота и 1,08 *г* серебра с 5 *г* свободного цианистого калия получены сплавы; при плотности тока в 0,1 А/*дм*² с содержанием 29,3 *г* золота (еще почти белый), повышая плотность тока до 1 А/*дм*², получили сплавы с содержанием золота до 79,5%. Выход тока при плотности тока 0,1 А/*дм*² был 91,1%, а потом снизился до 90,4%.

Под действием кислорода воздуха аноды, при более высокой температуре растворяются с кажущимся выходом тока до 200%; соприкосновения с воздухом поэтому надо по возможности устранять.

Катодный выход тока сильно понижается вследствие усиленного химического воздействия раствора цианистого калия, так что при плотностях тока ниже 0,1 А/*дм*² вообще никакого осаждения не получалось. Работу в индиферентной атмосфере, напр. водорода, на практике трудно провести.

Более толстые осаждения золота получают все большее и большее распространение, как замена вальцованного золота. Ванны должны содержать по меньшей мере от 3 *г* до 8 *г* золота. Осадки затем без доступа воздуха сплавляются с основным металлом последующим нагреванием (от 10 мин. до 1 час. при температуре от 500 до 600° С).

В швейцарской промышленности часов определяют толщину в 0,006 *мм* для пятилетней гарантии, — наибольшая толщина равняется 0,02 *мм*.

Для придания твердости золотому осадку, рекомендуется в ванну прибавлять от 2 до 3% никеля в виде комплексной соли цианистого никеля и калия; ванны подогреваются до 30—50° С.

Для снятия золотых осадков, как и для снятия золота с подвесок, поступают так же, как и уже описано при снятии серебра, т. е. применяя электрический ток. Если желательно снять золото погружением в кислоту, то применяют следующую смесь:

1000 *г* концентрированной серной кислоты (безводное купоросное масло)
250 „ соляной кислоты.

Смесь нагревают, изделия завешивают и, перемешивая, приливают немного азотной кислоты. Для обратного получения золота из отработанных ванн или других растворов (по Штокмейеру и Флейшману) таковые наполняют в бутыли и прибавляют на 1 *л* раствора от 2,5 до 5 *г* цинковой пыли. Бутыли в течение дня несколько раз встряхивают, после этого в течение двух-трех дней все золото совместно с медью и серебром осаждается. Излишек цинковой пыли растворяют соляной кислотой и после тщательной промывки растворяют медь и серебро в азотной кислоте; остаток — чистое золото. Золото можно осадить также посредством алюминиевых листов, причем в ванну, если окажется необходимым, прибавляют еще немного едкого натра.

Золочение без внешнего тока. Для контактного золочения применимо большинство зототых ванн, если соответственно увеличивают присадку цианистого калия. Напр. в ванне вместо 2 *г* берут 7—8 *г*. Ванна подогревается почти до точки кипения. В данном случае еще больше, чем при серебрении, надо обратить внимание на частую смену цинкового контакта, в противном случае пятна еще больше себя обнаруживают.

Для золочения в горячем растворе существуют многочисленные рецепты, ванны применяются кипяще-горячими. По Фангаузеру:

6 *г* фосфорнокислого натрия
1 „ едкого натра
3 „ нейтрального сернистокислого натрия
10 „ цианистого калия (98—100%)
0,6 „ хлорного золота
1 *л* воды.

Протирка золотом, которая главным образом служит для исправления дефективных золоченых мест, по Лангбейну приготовляется следующим образом.

2—3 *г* хлорного золота растворяют в малом количестве воды и прибавляют 1 *г* селитры. Этим раствором пропитывают льняную тряпочку, в темном месте высушивают и затем сжигают. Хлорное золото и мелко распыленное металлическое золото, содержащее окалину, растираются в тонкий порошок и наносятся при помощи обугленной пробки или пальца, смоченных уксусом или соленой водой. После этого можно полировочной сталью осторожно полировать.

Электролитическое определение золота. В зависимости от содер-

жания золота в испытуемой ванне отбирают пробу в 25 или 50 *см*³ и подвергают электролизу на ранее взвешенном омедненном или посеребренном катоде при плотности тока в 0,05 А/*дм*² до тех пор, пока на краю катода подвешенная платиновая проволока в течение 15 мин. не покроется больше золотом. Для определения содержания золота в 1 *л* 2,5 *см*³, помножают вес осадка на 40; при пробе в 50 *см*³ умножают только на 20.

13. Платиновые и палладиевые ванны

Платина противостоит химическим воздействиям так же, как и золото, обладает еще большей механической устойчвостью. Ее применение для гальванических покрытий (громоотводы, инструменты, ювелирные изделия) поэтому находит все большее и большее применение. Удельный вес платины — 21,5.

Рекомендуются различные составы платиновых ванн, но все они оставляют желать много лучшего.

По рецепту Бетгера, также рекомендуемого Лангбейном и Штокмейером, ванна приготовляется следующим образом.

Растворяют 75 *г* хлорной платины в достаточном количестве воды и осторожно прибавляют раствор хлористого аммония до тех пор, пока больше не образовывается платиновый нашатырь.

В 2 *л* воды растворяют 500 *г* лимонной кислоты, при нагреве ее осторожно нейтрализуют едким натром или содой; нагревают до кипения и добавляют отфильтрованный хлорплатинат аммония. После того как все пошло в раствор, дают остыть и растворяют до 5 *л*. Для повышения проводимости можно еще прибавить от 20 до 25 *г* хлористого аммония.

Ванна работает при 80—90° С с напряжением в 5—6 V. Необходимо работать с большой анодной поверхностью и изделия приближать к аноду на несколько сантиметров, вначале же на 0,8—1 *см*. На изделиях должно проявляться сильное выделение газов.

Фангаузер рекомендует следующую ванну: 4 *г* хлорной платины растворяются в 100 *см*³ воды, отдельно 20 *г* фосфорнокислого аммония в 200 *см*³ воды, после чего, примешивая, сливают оба раствора. При этом образуется желтый осадок, который растворяют в 100 *г* фосфорнокислого натрия в 700 *см*³ воды. Рекомендуется также присадка 25 *г* хлористого аммония и нескольких капель аммиака. Платиновые аноды почти совершенно не растворяются вследствие чего необходимо, по истечении известного времени, добавлять хлорную платину, одновременно пополняя ванну хлористым аммонием для устранения осаждения на катоде платиновой губки. Перед употреблением раствор необходимо прокипятить, пока раствор из оранжево-красного цвета перейдет в винно-желтый цвет. Ванна не должна быть кислой, осторожным прибавлением аммиака необходимо доводить до слабо-щелочной реакции, ввиду того, что из кислых растворов платина осаждается губчатой. По английским источникам преимущество имеет присадка от 0,5 до 1 *г* буры, которая увеличивает проводимость. Ванна работает при плотности тока в 1 А/*дм*² и при 3—4 V напряжения. Температура 70—90° С. В более концентрированных ваннах можно применить еще большие плотности тока.

Имеется следующее изменение вышеуказанного рецепта:

4 *г* хлорной платины
45 „ фосфорнокислого аммония
15 „ борной кислоты
1 *л* воды.

Другая платиновая ванна следующего состава: 25 *г* гидроокиси платины растворяют в концентрированной щавелевой кислоте и разбавляют до 4 *л*. Температура 65° С.

Серебро, медь и латунь платинируются непосредственно; железо, сталь и другие металлы необходимо ранее меднить.

Обратное извлечение платины из старых ванн производится так же, как и при золоте.

Платина осаждается в качестве платиновой губки из раствора 10 *г* хлорной платины и 0,08 *г* уксуснокислого свинца в 300 *см*³ воды при напряжении 4—6 V (сильное выделение водорода). Изделия завешивают в качестве анодов и катодов и каждые 2—3 мин. меняют полюса.

Платинирование без тока. По Фелингу можно получить слабое платиновое покрытие с помощью цинкового контакта из подогретого раствора:

10 *г* хлорной платины
200 „ поваренной соли
1 *л* воды едкой щелочи до щелочной реакции.

Для окраски в старинно-серебряный цвет применяют также спиртовой раствор хлорной платины.

Осаждения из палладия. Палладиевые осаждения часто применяются благодаря белому цвету и противостойкости атмосферным газам (сероводород и т. д.), для покрытия часовых механизмов, астрономических шкал и подобных инструментов.

По данным Пиле и Карри растворяют, слегка нагревая, 7 *г* палладия в виде обрезков в 35 *г* концентрированной соляной кислоты и 28 *г* азотной кислоты, выпаривают на песчаной ванне, — не совсем досуха, — разбавляют в 14 *г*, или больше, нагретой воды и этот раствор прибавляют к раствору 19 *г* фосфорнокислого аммония в 226 *г* воды, кипятят до исчезновения запаха аммиака, прибавляют 8 *г* бензойной кислоты и 1 *л* воды. Общий объем 4,5 *л*, температура по возможности 50° С, напряжение на ванне 1 до 2 V.

Палладий представляется возможным осадить на катоде в виде черного слоя. Чаще всего для этого растворяют 2 *г* палладия в горячей концентрированой азотной кислоте, излишек кислоты выпаривают и остаток растворяют в 100 *см*³ воды.

14. Ванны для покрытия другими металлами

Мышьяковые и сурьмянистые осаждения

Эти покрытия преследуют цель окраски и их можно получить также без тока. Мышьяк дает светлые сине-серые, до стального цвета, осаждения (серая глянцевая оксидировка), сурьма же стальное, до сине-черного цвета, покрытие.

Если желательно посредством тока получить покрытия, необходимо применить следующие ванны.

Мышьяк:

100 *г* мышьяковистой кислоты
30 „ углекислого натрия кальцинированного
10 „ цианистого калия (98—100%)
1 *л* воды.

Ванна работает при напряжении 2,5—3 V и плотности тока 0,4 А/*дм*², с выходом тока до 99%. Применяют угольные или платиновые аноды.

Сурьма:

50 *г* соли Шлиппа
10 „ углекислого натрия, кальцин.
1 *л* воды.

Напряжение на ванне для меди и латуни 2 V, для железа и цинка 3 V, плотность тока 0,35 А/*дм*², выход тока 95%.

Из горячих растворов хлористых соединений сурьмы и мышьяка можно получить без тока окунанием серое покрытие на металлические изделия.

Подогретый раствор хлористой сурьмы в соляной кислоте (Liquor stibii chlorati) дает синевато-серую окраску; горячий раствор хлористого мышьяка — стальной серый цвет. В большинстве случаев растворяют в 1 *л* крепкой соляной кислоты 80 *г* белого мышьяка и 90 *г* хлорного железа или сернокислого железа и погружают изделия в сухом виде в протраву. Перед повторным погружением изделия необходимо высушивать.

Молибденовые осаждения

Для воронения алюминия Гроттус также рекомендует молибденовые покрытия. Применяют раствор из 10 *г* молибденокислого аммония в 1 *л* воды, к которому прибавляют 10—12 *см*³ аммиака и прогоняют сероводород (аппарат Киппа: сернистое железо обливается соляной кислотой) до тех пор, пока раствор примет темнокрасную окраску.

После этого раствор нагревают до 60° С, алюминиевые изделия соединяют с отрицательным полюсом динамомашины или аккумуляторной батареи, в качестве анода подвешивают цинковую пластинку, соединенную с положительным полюсом. Напряжение 3—4 V, плотность тока 1 А/*дм*² поверхности.

Для других металлов рекомендуется:

10 *г* молибдата аммония
10—20 „ азотнокислого аммония
1 *л* воды.

Плотность тока 0,2 до 0,3 А/*дм*², напряжение около 2 V. Также осаждены почти все другие металлы, даже алюминий (его алкилиодистые соединения), но эти покрытия еще не получили практического применения.

15. Электролитическое окрашивание металлов

Мы уже упомянули о покрытиях, которые надо расценивать несколько больше, чем окраску, а именно осаждения черного никеля, мышьяковистые и сурьмянистые. Под названием «коррозийноустойчивые окраски железа» в продаже появились изделия, кото-

рые отникелированы в матовый цвет, затем покрыты черным никелем или мышьяковистой пленкой; затем с рельефов и выступающих частей покрытия сполированы.

«Медь-фюме» изготовляют гальваническим путем, посредством разбавленных медных цианистых ванн, в которые прибавляют растворы мышьяковистой кислоты в цианистом калии. Бидер достигнул окраски, подобной естественной платине, из раствора 23 *г* медного купороса и 89 *г* бихромата калия в 1 *л* воды, завешивая окрашиваемые изделия на катоде.

Кроме этих электрохимических окрасок на катоде, мы имеем еще также и такие, которые электрохимически вызываются и на аноде. Лиссман в Мюнхене подражает естественной платине, которую раньше рассматривали как соединение из основной соли углекислой меди, на медных и латунных изделиях таким образом, что завешивают в качестве анодов платинируемые изделия в обыкновенную проточную водопроводную воду. Плотность тока достигает 1 А/*дм*^{2}, вода из источников всегда содержит углекислые соли, мюнхенская водопроводная вода напр. содержит 0,017% кальциевых и магниевых углекислых солей. Вследствие разложения воды и этих углекислых солей, образовавшиеся анионы действуют окисляюще и карбонизующе, так что в конечном случае образовывается пленка, подобная естественной патине; однако образование ее требует длительного времени, и она далеко не так крепка, как естественная.

Сетлик в Праге достиг той же окраски в более краткое время, завешивая изделия анодно в 4%-ном растворе нашатыря. Судя по химическому составу, эта окраска приравнивается к естественной платине, полученной в морской атмосфере.

Коричнево-красной окраски на меди, бронзе и латуни Метлик достигает анодной обработкой в разбавленном растворе едкого натра и углекислого натрия.

Более давно известны окраски на аноде, так называемые «круги нобили», о которых упоминалось при свинцевании. Изделия завешивают в качестве анода в раствор из окиси свинца или уксуснокислого свинца в едком калии или едком натра, или также и растворе серноватистокислого натрия в качестве катода завешивают платиновую, никелевую или мельхиоровую проволоку, которую погружают острием в раствор и так запаивают в стеклянную трубку, чтобы свободным оставался только конец. На окрашиваемом предмете образовываются круги цвета радуги; применяя в качестве катода лист, получают равномерные тона, проходящие через желтый и красный и через фиолетовый в черно-коричневый, — все же они мало устойчивы. Фишер этот способ видоизменил таким образом, что изделия сначала необходимо свинцевать, потом завешивать как анод в подогретый раствор фосфорнокислых солей при напряжении 2 V. Таким образом полученные желто-коричневые и темнокоричневые окраски — прочнее.

Железо и сталь можно окрасить в коричневый и черный цвет, завешивая изделия на аноде в колодезной воде, нагретой до кипячения, протирать щетинной щеткой, опять завешивать до тех пор, пока не будет достигнута желаемая окраска. Чтобы получить блестящий черный цвет, необходимо приблизительно шестикратное завешивание по ¼ часа каждое.

В Revue de Metallurgie Ревильон описывает новый метод декапирования и оксидировки металлов в растворе окиси железа или окиси меди в концентрированной щелочи. При соответственных температуре и плотности тока и при применении железных анодов и катодов, ванна дает, под влиянием образующегося водорода, на отрицательном полюсе чистую железную поверхность, которая вследствие своего наэлектризованного состояния хорошо пригодна для дальнейшей оксидировки; на положительном полюсе железо идет в раствор, и ванна остается таким образом постоянной. Оборачивая ток, ранее восстановленное железо окисляется до окиси-закиси железа. Изменяя концентрацию ванны, температуру и плотность тока, можно получить и другие окиси из фиолетово-синего до красно-коричневого и желтого цвета. Требуется источник тока напряжения от 0,5 до 2 V и плотности тока в 5 А/*дм*^{2}.

При применении раствора едкого натра ванна под действием тока сама пополняется. Она может несколько месяцев не работать и требует, максимально, только добавки немного едкого натра для того, чтобы ее освежить; необходимо следить, чтобы ванна была хорошо прикрыта во избежание превращения под влиянием углекислоты воздуха едкого натра в углекислый натрий.

Вместо сосуда (из 4—5-*мм* стальных листов, склепанных или автогенно сваренных), служащего одновременно электродом, целесообразно завешивать электроды мягкие, стальные, с малым содержанием марганца, которые перфорируют для лучшей циркуляции электролита. Имея дело со сложными профилями, равномерное распределение тока достигается многими отдельными электродами. Не требуется в данном случае предварительной подготовки изделий, если они даже покрыты жиром или заржавели.

Декапирование поверхности требует около 2 мин., оксидировка, оборачивая ток, около 3 мин. Окончание оксидировки легко заметить по повышению сопротивления в ванне. Рекомендуется в продолжение еще 2 мин. выдерживать изделия при повышенном напряжении, после чего напряжение уменьшают, изделие вынимают и промывают; стекающая вода может служить для пополнения ванны во избежание потерь. После погружения в горячую воду, погружают также в масло, подогретое до 180° С, затем сшичают излишнее масло. При рациональном устройстве, весь процесс продолжается 8 мин. В хорошо оборудованном производстве один рабочий в 8-часовой смене может окрасить 400 *дм*^{2} поверхности изделий.

Окраска не отслаивается, поддается полировке, противостоит температуре до 300° С, так что она хорошо пригодна для чугунных печей и обладает свойством под действием света становиться более плотной. Окраска является антикоррозийной и стойка против слабых и разбавленных кислот. Во время войны она нашла применение для окрашивания ружейных стволов, частей пулеметов, сабельных ножен и др.; она также пригодна для оптических и электротехнических инструментов, автомобильных частей, стальных изделий и т. д.

Если применяют этот процесс для декапирования, то ввиду того, что поверхность насыщается водородом, ток на короткое время оборачивают и затем пропускают его до полного удаления ржавчины

так же, как и для подготовки к операциям прокатки, вытяжки, эмалировки и т. д.

При окрашивании меди, катодный процесс значительно короче, — в общем процесс тот же. Медные сплавы с малым содержанием меди предварительно меднятся. Этот способ был выработан во время войны Сестини и Ронделли в Бергамо.

По новейшим сообщениям проф. Сестини можно получить на аноде, в зависимости от температуры и напряжения, все тона от светлой бронзы до красной и темной бронзы из растворов окиси или карбоната меди в 10%-ном растворе натронной или калиевой щелочи, при низких температурах (40—50° С) и малой плотности тока (от 0,1 до 0,2 А/*дм*²).

Следует упомянуть и об анодных защитных пленках на алюминии. Если алюминиевые изделия завесить анодно в соответствующий раствор, напр. насыщенный раствор буры, в качестве катода — любую металлическую платину, то на поверхности изделия образуется тонкая, твердая коррозие-устойчивая оксидная пленка. Повышая напряжение до 400 V (более высокое напряжение недопустимо, так как появляются искры), становится возможным получить пленку толщиной до 0,001 *мм*. При данном напряжении толщина слоя тем больше увеличивается, чем выше температура и чем ниже плотность тока.

Толстые покрытия получают из охлаждаемой серной кислоты, в которую прибавляют немного безводного сернокислого натрия. В большинстве случаев достаточна оксидная пленка, полученная при 120 V напряжения в растворе буры. Таким образом полученная защитная пленка, о которой сообщает Гюнтер Шульце в «Металлическом вестнике», очень тверда и прочна, ее можно удалить только шлифовкой, она не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах. Однако несмотря на нерастворимость пленки, коррозия алюминия не устраняется полностью, ввиду того, что пленка получается сплошной только на совершенно чистом алюминии.

VIII

ОСОБЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ

1. Перемешивание ванн

При обсуждении методов получения металлических осаждений, часто упоминалось, что перемешивание ванн благоприятно сказывается на работе. К сожалению, ни один из предложенных методов перемешивания ванн не получил всеобщего распространения частично по тому, что методы несовершенны, частично потому, что перемешивание поднимает шлам, осевший на дно ванны.

Учитывая последнее обстоятельство, можно применить следующий метод: ванны расставляют каскадно и соединяют их между собою сифоном. Раствор течет из одной ванны в другую. Из последней нижней ванны раствор насосом перекачивается в верхний бак; по пути устанавливают фильтр, который задерживает шлам, о котором говорилось выше, и который так неблагоприятно сказывается на качестве осадка. Насос конечно должен быть стоек к перекачиваемому раствору (из свинца или керамики).

Продувание воздуха, в целях перемешивания, более всего рационально. К сожалению, этот метод нельзя применить для цианистых растворов ввиду того, что углекислота, находящаяся в воздухе, еще быстрее разрушает цианистый калий. При других ваннах кислород воздуха неблагоприятно действует на качество осадка. Остается еще упомянуть о механических мешалках, состоящих из колес на подобие пароходных винтов, о стеклянных палочках, насаженных на вращающийся вал, о досках, которые передвигаются вверх и вниз, и т. д. Вышепоименованным нагреванием тоже вызывается движение электролита.

Наконец можно приводить в движение как изделия, так и аноды. В некоторых приспособлениях применяется эксцентриковое движение штанг.

В описываемых ниже конвейерных ваннах происходит интенсивное перемешивание изделий.

2. Фильтровальные приспособления

Чем интенсивнее перемешивание ванны и чем сильнее ванна нагружена током (чтобы сократить время осаждения), тем необходимее становится фильтровать ванну от суспендированных частиц раствора. Малые ванны фильтруются через стеклянную воронку при помощи фильтровальной бумаги, ванны большого размера — через полотно,

насаженное на деревянную раму. В последнее время появились фильтровальные приспособления, которые непрерывно отсасывают раствор во время работы, прессуют его через фильтр и подают обратно в ванну. В каталогах поставщиков можно найти более подробные сведения.

3. Аппараты для массовой гальванизации

Аппараты для массовой гальванизации находят себе все более и более широкое применение. Они освобождают рабсилу, поскольку завешивание каждого изделия в отдельности отпадает. Применяя перемешивания ванны, можно работать с высокими плотностями тока.

В данное время они находят применение почти при всех гальванических осаждениях: при никелировании, латунировании, оцинковании и меднении, лужении, свинцевании, а также для осаждений золота, черного никеля, сурьмы и мышьяка. При работе с мышьяковой ванной рекомендуется массовый аппарат, который ставят под вытяжку, так как при высоких плотностях тока выделяется ядовитый мышьяковистый водород.

Наиболее известны и распространены барабанные аппараты. Они изготовляются из дерева, резины, целлулоида или другого, не проводящего ток, материала; рубашка барабана перфорируется; внутри барабана помещаются контактные шины или другие подводящие ток провода. Необходимо, чтобы барабан наполнялся достаточным количеством изделий для того, чтобы они при вращении барабана находились бы в соприкосновении с контактами, иначе это вредно влияет на состав ванны, так как изделия, находясь в ванне без тока, могут растворяться в электролите. Барабан вращается в ванне, — он снабжен соответствующим пусковым механизмом, подводками тока и приспособлением для выемки из ванны в целях ополаскивания. Аноды иногда изгибаются в соответствии с формой барабана, но как правило они завешиваются по сторонам ванны. В продаже находятся также барабаны с внутренними анодами.

Наряду с обыкновенными аппаратами с одним барабаном, изготовляются также ванны с двумя и тремя барабанами в одной ванне, в которых каждая ванна может самостоятельно обслуживаться.

В малых аппаратах барабан вынимается вручную, при больших размерах — механическим приспособлением для подъема и помещения в рядом стоящий бак для ополаскивания. Величина аппаратов бывает различна; диаметр барабана варьирует от 230 до 500 *мм*, длина от 400 до 800 *мм*. К каждому барабанному аппарату применяют приблизительно два анода по ширине барабана; в глубину же аноды должны быть несколько больше диаметра барабана. Для ванн с двумя и тремя барабанами необходимо 4 и 6 анодов. Количество раствора в малых ваннах — 70 *л;* больших — 400 *л*. Вес изделий нормально загруженного барабана 236 и 500 *мм* диаметра длины равняется 0,5—5 *кг*, в большом — до 30 *кг;* потребность тока в малых аппаратах 35—75 А при 6—10 V напряжения, в больших — 100—150 А при напряжении в 10—12 V. При двух и трех барабанах в одной ванне потребность в токе рассчитывается отдельно для каждого барабана, напряжение же общее для всей ванны. При малых

барабанах, число оборотов устанавливают в 50—120, в больших — 25 — 30 в мин.

Главный недостаток барабанных аппаратов заключается в том, что нет возможности следить за ходом процесса, т. е. во время работы невозможно отбирать образец для испытания. Это неудобство привело к конструкции колокольных аппаратов. Эти аппараты, пригодные для самых малых изделий, как-то: иголки, штифты, гвозди и т. д., имеют форму колокола, вращающегося на наклонной оси. Анод находится внутри колокола и укрепляется на специальной колонке. В зависимости от величины аппарат в колоколе помещается до 100 *л* электролита. Колокол изготовляется из кислотоупорной керамики или дерева.

Колокольные аппараты из керамики, после обыкновенной промывки, могут служить и для других электролитов, что невозможно в деревянных колоколах; они требуют также небольшого количества раствора, но, с другой стороны, при электролитах, которые быстро в своем составе изменяются, могут явиться непригодными.

При никелировании велосипедных спиц изготовляются специальные аппараты. Существует много патентов на конструкции, которые мы здесь не помещаем. Сводку их до 1911 г. дает проф. Шлеттер в своем труде: «Гальваностегия», II часть.

Во всех аппаратах для массовой гальванизации ток прежде всего подводится к контактам изделий; соседние изделия контактируются с ними, и ток таким образом передается от одного изделия к другому, причем подводка тока будет тем лучше, чем теснее изделия между собою соприкасаются.

Если даже, при вращении барабана или колокола места контакта постоянно меняются, то все же изделия, в большей своей части, находятся под током, из чего явствует, что напряжение должно быть большим, чем в стационарных ваннах, где каждое изделие подвешивается отдельно. Плотность тока может быть вследствие перемешивания более высокой, чем в спокойных ваннах, что, в свою очередь, обусловливает высокое содержание металла и повышение проводимости прибавкой проводящих солей, в частности цианистого калия в цианистых ваннах.

Во всяком случае, желая применять массовые аппараты для гальванизации, необходимо иметь достаточное количество изделий для того, чтобы при вращении барабана они приходили бы всегда в соприкосновение с контактом.

Плотность тока и напряжение приспособляются к форме изделий, их площади, их рода, так что приблизительные показатели можно определить; все же лучше на опыте убедиться в самых благоприятных условиях работы. При относительно высокой плотности тока эта ванна быстрее будет изменяться в своем составе, чем спокойные, и потому необходимо тщательно следить за изменениями, заботиться о своевременной корректуре и постоянстве их.

До известной степени на исход гальванизации имеет также влияние и число оборотов барабана. Напр. при латунировании более частое количество оборотов дает светлые, меньшее количество оборотов — более красноватые оттенки осаждения, между тем как в спокойных ваннах ток включается до завешивания изделий и выключается после выемки их. В барабанных аппаратах сначала барабан

приводится в движение, затем включается ток; выключать ток нужно прежде чем барабан останавливают — в противном случае от перфорировки барабана на изделиях остаются маркировки. При этом конечно не надо изделия оставлять в ванне без тока дольше, чем это крайне необходимо, чтобы не подвергнуть ванну порче от растворяющегося металла изделий. Нельзя также загружать барабан так глубоко, чтобы его металлические части в электролите растворялись. Подводки тока должны быть достаточно рассчитаны (1 А/*мм*²), контактные винты плотно притянуты и их надо почаще испытывать — не ослабли ли они, также необходимо следить, чтобы контактные поверхности были металлически чистыми.

Это также относится и к контактам внутри барабана, и особенно если аппарат долгое время не был в работе. Если на контактах осаждено много металла — его необходимо стравить или удалить.

Умеренное подогревание ванны — всегда полезно. После гальванизации барабан с содержимым промывается в баке проточной чистой воды, изделия помещаются в корзины, окунаются в горячую воду и высушиваются в опилках или в сушильном шкафу. Очень рекомендуются отапливаемые сушильные барабаны для массовых изделий. Если таких аппаратов не имеется, то изделия помещают в деревянный ящик с опилками, на дне которого находится сетка, и протряхивают до тех пор, пока опилки просеятся, а на сетке останутся сухие изделия.

При никелировке гальванизация продолжается от 15 до 45 мин., при латунировании 30—60 мин., при лужении 15—60 мин. и при оцинковании 45—90 мин.; при более толстой накладке понятно соответственно дольше. Подвергаясь гальванизации в барабанных аппаратах или колоколах, изделия до известной степени полируются, так что получаются гладкие, блестящие осаждения (также перемешивание ванны здесь имеет влияние); если необходимо, изделия еще полируются в полировочных барабанах.

Относительно подробностей процесса следует еще сказать следующее: барабан для никелирования не должен сильно нагреваться, целесообразно температуру поддерживать 18—20°; если вследствие большой нагрузки тока при длительной работе ванна сильно нагревается, необходимо предусмотреть водяное охлаждение через свинцовый змеевик. Ванна обогащается железом от упавших изделий, — аноды необходимо помещать в льняные мешки или материю.

Если ванна содержит много железа, необходимо, после присадки окисляющих реагентов, прокипятить, предварительно нейтрализовав ее. Нормальная плотность никелевого раствора, которую надо поддерживать, равняется 5—6° Bé. Условия тока и напряжения выше уже были указаны.

В цианистых ваннах (медь, латунь) надо следить прежде всего за правильным содержанием цианистого калия. Добавка цианистого калия (не более 10—20 *г* на один раз, так как излишек также вредно отзывается) должна быть сделана, как только при нормальном напряжении плотность тока быстро начинает падать даже после чистки анодов. Если, несмотря на правильную плотность тока, ванна работает вяло, необходимо добавлять цианистомедную соль калия, при латунных ваннах — цианистую соль цинка порциями, приблизительно до 250 *г*. Если в ванну попало много цианистого калия, при-

бавляют цианистую медь (белую) либо цианистую медь и цианистый цинк. Ввиду того, что цианистая ванна работает с образованием шлама на анодах, рекомендуется запасаться анодами, а эти, покрытые шламом, завешивать в раствор цианистого калия от 1 : 5 до 1 : 10, в котором аноды опять становятся чистыми. Раствор может служить для пополнения ванны цианистым калием и металлом.

Напряжение на ванне должно быть 7 и 8 V, лучше — 10 V. Чем выше напряжение, тем быстрее ванна работает; все же окраски осаждения зависят от напряжения.

Для оцинкования тоже достаточно напряжения в 6—10 V; но и здесь необходима частая корректура ванны добавлением цинковой соли, добавка проводящей соли, если сопротивление возрастает и осаждение становится темным.

Существуют приспособления для гальванизации проволоки и ленты, при которых материал механически проводится через ванны, а также для обмывки и сушки, травки и обезжиривания, для покрытия труб, листов и т. д.

Исключительно для массовой работы, в последнее время в гальванотехнике внедрены «конвейерные ванны» для автоматического-быстрого продвижения, непрерывной работы, для получения абсолютно равномерных, плотно прилегающих осаждений и увеличения производительности.

Гальванизируемое изделие укрепляется на бесконечной цепи или бесконечной ленте и проводится через ванну с равномерной, ранее рассчитанной быстротой. При раз установленном напряжении и плотности тока на изделиях получаются равномерные осаждения. Упрощается также и обслуживание ванны, так как рабочий, оставаясь на узкой стороне ванны, загружает изделия, тут же вынимает готовые изделия для передачи их для обмывки и сушки.

Движение цепи осуществляется на узкой стороне ванны червячной передачей. С применением новых электролитов становится возможным работать с высокими плотностями тока, напр. при никелировании от 3 до 5 А/*дм*², и тем самым сократить время работы, т. е. увеличить выход продукции в 10—15 раз по сравнению с работой в обыкновенных никелевых ваннах. Однако надо обратить внимание на то, что обыкновенная подвеска при работе с высокими плотностями непригодна; необходимо применять специальные зажимы с большой контактной поверхностью. Перемешивание, вызываемое передвижением изделий, может быть усилено насосом. Этот насос в соединении с фильтрующим приспособлением служит также для просветления электролита, которое производится один раз в день.

Лангбейн и Фангаузер запатентовали таким образом работающую серебряную ванну, причем скорость движущего мотора регулируется силой тока и таким образом точное отложение серебра; изделия в этой ванне передвигаются взад и вперед.

В последнее время принцип непрерывного потока распространен и на подсобные работы, как-то: электролит, обезжиривание, промывку, сушку, латунирование и т. п. При этом транспортирующее приспособление (канат, цепь или лента) в соответствующем соединении со скользящими контактами находится поверх ванны. Загрузка и выемка штанг, на которые изделия подвешены, произво-

дится автоматически из ванны в ванну и время пребывания регулируется длиной соответствующих ванн.

Такие сооружения, вследствие высоких плотностей, естественно требуют установки мощных машин.

В карусельных или кольцевых ваннах (Ридель и К° в Бильсфальде) движение осуществляется кругообразно, в комбинации с удлиненными ваннами представляется возможным рациональнее использовать имеющееся помещение.

IX

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

В 1838 г. Якоби в б. Петербурге нашел, что с помощью электрического тока можно воспроизводить точные копии медалей и тому подобных предметов. Он получил путем гальванопластики сначала негатив, а потом с помощью этого негатива, — позитив.

Этот способ был впоследствии упрощен тем, что негатив изготовляли из гипса, воска, гуттаперчи, клея или других подобных веществ и на эту форму или «матрицу» затем осаждали металл.

1. Медная гальванопластика

Металл, наиболее пригодный для гальванопластических репродукций, — это медь; медь можно осадить наиболее легко и быстро. Кроме того для особых целей применяют золото, серебро, никель и железо.

Больше всего гальванопластика находит применение при изготовлении клише, для размножения медных гравированных пластинок и т. д.

Также и художественные объекты воспроизводятся путем гальванопластики. Наряду с изготовлением предметов, состоящих сплошь лишь из осажденного металла, к гальванопластике причисляется и покрытие металлическим осадком таких предметов, как напр. гипсовые фигуры, деревянные рукоятки и т. д.

От описанных выше осадков, получаемых при гальваностегии, осадки, получаемые путем гальванопластики, отличаются большей крепостью; крепость их должна быть настолько велика, чтоб они сами по себе (без подкладки) обладали достаточной прочностью. Работы этого последнего рода носят еще название «покрывающей или кроющей гальванопластики».

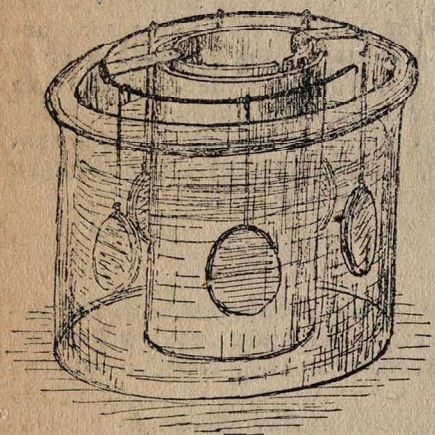
Для медной гальванопластики применяется кислая медная ванна. Самое простое гальваническое устройство состоит из элемента Даниэля, в котором медный цилиндр заменен проводящей ток матрицей (формой). Покрывающаяся медью форма погружается в раствор медного купороса, в нее помещается пористый стакан из необожженной глины, наполненный разбавленной серной кислотой, в которую подвешен кусок или листик цинка. Цинк, как в элементе, амальгамируется; серную кислоту насыщают ртутной солью, чтобы слой амальгамы лучше держался на цинке. Раньше формы обычно устраивали горизонтально, внизу под стаканом, но лучше подвешивать их вер-

тикально — вокруг глиняного стакана, причем надо повернуть формы к стакану той стороной, которая должна быть покрыта металлическим осадком. Формы и цинк соединяются проволокой, которая по всей своей длине, погруженной в медный купорос, должна быть покрыта каким-либо изолирующим веществом (воском, гуттаперчей). Итак, мы имеем короткозамкнутый элемент, который не нуждается во внешнем источнике тока, а наоборот, сам производит ток.

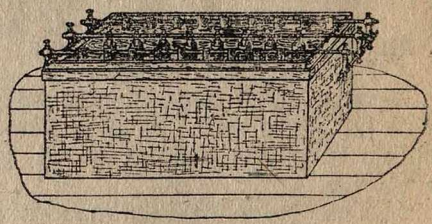
На фиг. 19 изображен обыкновенный прибор с пористыми сосудами; на фиг. 20 — работающий по тому же принципу серийный аппарат.

Регулирование тока может производиться либо путем изменения расстояния между формами и пористым сосудом, либо путем изменения концентрации серной кислоты, налитой в пористый сосуд. Но можно также включить регулировочное сопротивление между цинком и формой.

Для наполнения пористого сосуда целесообразно брать 1 ч. серной кислоты на 30 ч. воды, жидкость для ванны составляется из



Фиг. 19. Элементный аппарат.



Фиг. 20. Серия элементных аппаратов.

20—25 ч. медного купороса (свободного от железа), растворенного в 100 ч. воды с добавлением от 1,5 до 2 ч. свободной от мышьяка серной кислоты 66° Bé. Поверхность цинка должна быть приблизительно равна поверхности изделия.

Так как при выделении меди из раствора медного купороса последний расходуется, то надо позаботиться о том, чтобы снова обогатить раствор. Это достигается в небольших приборах тем, что на дно сосуда бросают несколько кусков твердого медного купороса; в более крупных приборах подвешивают полотняные карманы или дверчатые глиняные ящички, наполненные кристаллами медного купороса.

Описанное устройство выгодно тем, что для него не требуется отдельного источника тока, но оно имеет и недостаток: находящийся в пористом сосуде раствор цинкового купороса, который образуется там, вследствие растворения цинка, проникает через глиняный сосуд и примешивается к раствору медного купороса, что мешает образованию крепкого и гладкого осадка. Поэтому теперь работают только с внешним источником тока, а приборы с пористыми сосудами употребляются лишь для любительских опытов.

2. *Гальванопластика железом, никелем, серебром и золотом*

Для получения осадков путем гальванопластики, кроме меди, находят применение, правда более ограниченное, и другие металлы: железо, никель, серебро и золото. Так как при гальваническом осаждении никеля на гуттаперчевых или восковых формах лишь изредка удается получить хорошие осадки, то поступают так: делают медное клише с этих форм, серебрят его и иодируют, затем получают от этого клише негатив и на этом негативе осаждают слой никеля толщиной в 0,2 или 0,3 *мм*, затем уплотняют осадок в кислой медной ванне, лудят и заливают как и другие клише. Аналогично поступают и при железной гальванопластике.

Так как растворы, содержащие цианистый калий, действуют на воск, то приходится применять металлические или гуттаперчевые формы. Сообщение гуттаперчевым формам электропроводности при помощи графита недостаточно, приходится применять порошок серебра или тонкие серебряные или золотые листочки, или же надо покрыть формы тонкой оболочкой меди, которую затем можно снова растворить; с золотого осадка медь удаляется при помощи азотной кислоты, а с серебряного осадка — путем подвешивания в качестве анода в сернокислой ванне.

3. *Изготовление форм*

Формы из металла. При самом начале применения гальванопластики употребляли металлические формы; и сейчас для некоторых целей, напр. для никелирования, металлические формы считаются самыми подходящими. Металлические формы изготовляются либо путем получения гальванопластического оттиска с оригинала, либо оригинал отливается из легкоплавких сплавов или прессуется из обыкновенного покупного свинца (довольно чистого).

Употребляются для отливки следующие сплавы:

1) легкоплавкий металл Ньютона: 8 ч. висмута, 5 ч. свинца, 3 ч. олова; точка плавления 94,5° С;

2) легкоплавкий металл Розе: 2 ч. висмута, 1 ч. свинца, 1 ч. олова; точка плавления 93,75° С;

3) легкоплавкий металл Вуда: 15 ч. висмута, 8 ч. свинца, 4 ч. олова и 3 ч. кадмия; точка плавления 68° С;

4) металл «Бибра»: 6 ч. висмута, 13 ч. свинца, 3 ч. олова;

5) металл Д'Арсе: 8 ч. висмута, 5 ч. свинца, 3 ч. олова.

Предмет смазывается маслом, и затем осторожно наливается металл. Формы мелких объектов не удается отлить из этих сплавов.

Металлические матрицы на тех местах, где на них не должен осаждаться металл, надо покрыть асфальтовым лаком. Лак должен хорошо затвердеть, прежде чем он попадет в ванну.

Плоскость изображения должна быть подготовлена так, чтобы осадки легко можно было бы растворить. В некоторых случаях достаточно бывает натереть поверхность жиром или маслом, но лучше плоскость изображения слегка посеребрить (достаточно посеребрить погружением или натиранием) и затем перевести сере-

бряный слой в сернистое или иодистое серебро. В первом случае посеребренный предмет помещают в герметически закрытый ящик, в котором образуется сероводород путем обливания сернистого железа разбавленной соляной кислотой; во втором случае мажут кисточкой или обливают посеребренную матрицу раствором иода в спирте и затем на некоторое время выставляют ее на свет.

Инженер Макс Шлеттер (Берлин-Вильмерсдорф) получил патент на способ изготовления металлических форм с целью получения легко растворимых гальванических осадков. Этот способ отличается тем, что формы заливаются нерастворимым в воде слоем, который получается из раствора желатина, клея или других подобных веществ, обработанным химическими реактивами или светом. Но оболочка должна быть настолько тонка, чтобы она не создавала заметного сопротивления прохождению тока. Этот обволакивающий слой противостоит температурам, превышающим 50° С.

Если надо размножить медные гравюры, то делают сначала, как описано выше, негатив, а затем с него получают позитив. Стальную гравированную дощечку нельзя разумеется погружать непосредственно в кислую медную ванну, надо ее сначала слабо покрыть медью, или лучше, сделать с нее негатив из серебра в ванне, содержащей цианистый калий.

Изготовление металлических форм отливкой из легкоплавких сплавов или прессованием из свинца требует много времени и труда. Поэтому там, где возможно, для получения формы оригинала применяют пластические материалы, а именно гуттаперчу, воск (смешанный со стеарином или другими подобными веществами), клей и гипс.

Для изготовления клише и гравюр употребляется главным образом воск и гуттаперча.

Гуттаперчевые формы. Гуттаперча — сгущенный млечный сок дерева, произрастающего главным образом на островах Индийского океана. При нагревании до 80—90° С гуттаперча становится высоко пластичной, что позволяет получать из нее форму тончайших контуров предмета. Конечно, надо применять самый чистый материал, свободный от примеси песка и деревянных щепок, кроме того этот материал при нагреваниии не должен делаться липким, клейким и затем при охлаждении должен быстро затвердевать.

Гуттаперчу размягчают в горячей воде и затем месят руками, часто смачиваемыми холодной водой, до тех пор, пока исчезнут все твердые комочки. После этого придают ей форму пластинки от 1 до 2 *см* толщиной и осторожно покрывают графитом сторону пластинки, предназначенную для отпечатка. Оригинал помещается в форму и укрепляется на особой раме, очищается при помощи щетки и бензина и также покрывается графитом.

Затем гуттаперчевую пластинку придавливают к оригиналу плоскостью, покрытой графитом и все вместе помещают под пресс.

Формы из восковых смесей. Чистый воск при низкой температуре хрупок, при высокой слишком мягок и сильно усыхает при охлаждении. Поэтому его смешивают с другими веществами, напр. с венецианским терпентином, оливковым маслом, асфальтом, стеарином, графитом, свинцовыми белилами.

Рекомендуются следующие смеси:

1) по Уркварту: 40 ч. воска, 6 ч. венецианского терпентина, 1 ч. графита;

2) по Кроссу: 24 ч. воска, 8 ч. сирийского асфальта, 1 ч. графита, от 8 до 12 ч. стеарина, 6 ч. жира;

3) по Фурлонгу: 17 ч. воска, 2 ч. сырого скипидара, 1 ч. графита;

4) по Фишеру (для серебряной гальванопластики): 6 ч. пчелиного воска с 9 ч. церезина растапливаются и туда примешивается 1 ч. очень тонко измельченного графита.

Последнюю смесь надо подвергнуть двухчасовому кипячению для удаления влаги; в летнее время к ней добавляют 5% бургундской смолы. Ко всем смесям в холодные зимние месяцы прибавляют больше жира и терпентина, а летом — больше стеарина или смолы.

Для растапливания воска применяются котлы с двойными стенками, которые обогреваются паром или находящейся под ними топкой. В последнем случае пространство между двойными стенками наполняется водой, для того чтобы воск не нагревался непосредственно пламенем.

Воск, побывавший в ванне, приходится нагревать много часов, чтобы вполне освободить его от влаги; поэтому надо иметь два котла для растапливания воска.

После продолжительного нагревания растопленный материал вливают в жестяные ящики, снабженные приспособлениями для подвешивания, заглаживают поверхность линейкой и оставляют для застывания. Когда воск еще тепловатый, то поверхность его покрывают графитом; затем накладывают также покрытый графитом оригинал и помещают под пресс.

Вместо того чтобы разливать воск в жестяные ящики, можно на особый стол поместить металлический лист, окружить его загородками и в получившийся ящик заливать воск. Восковые пластинки скоблят поперечно-строгательной машиной. Надо быть очень осторожным при покрывании восковых форм графитом. Неровности, кривые края и т. п., после штамповки, растапливаются небольшим остроконечным пламенем; это называют «заглаживанием».

Формы из гипса. Если предмет, форму которого надо получить, имеет большие промежутки между своими частями, или если оригинал не выдерживает давления пресса или высокой температуры расплавленного воска, то формы изготовляют из гипса. Предмет сначала слегка смазывают льняным маслом или покрывают графитом, затем смазывают кашицей из тончайшего алебастра и лишь после этого заливают густым гипсовым раствором.

Предмет для этой цели конечно должен быть окружен соответственной рубашкой из бумаги или жести. Гипсовое тесто отвердевает за 8—10 мин. Изготовление форм сложных предметов из гипса соответствует формовке из песка при отливке художественных изделий. При этом форма составляется из отдельных частей, которые легко можно разнять и снова сложить. Эти составные части заключаются в один общий кожух. Гипсовая форма должна быть плотной, иначе она будет всасывать много жидкости из ванны и, кроме того в ее порах будет отлагаться медь.

Большие формы красят умеренно густой льняной олифой, вареным льняным маслом, обсушивают, затем повторяют эту операцию несколько раз.

Меньшие формы целиком пропитываются воском, стеарином или смесью подобных веществ. Для этого нагретые формы погружают в ванну, наполненную растопленной массой таким образом, чтобы поверхность, предназначенная для изображения, была по возможности обращена кверху, а форма напитывалась снизу.

Если форму приходится погружать целиком, то потом надо с поверхности удалить воск. Это удобней всего производить в сушильной печи (в сушилке), причем формы укладываются кверху гравированной стороной, тогда воск просачивается вниз.

Так как при этом есть опасность, что в верхних слоях форм воск совсем растает и стечет, то полезно покрыть поверхность еще гуттаперчевым лаком. Лак этот приготовляется растворением мелконарезанной гуттаперчи в равных объемных количествах эфира и бензола. То и другое помещают в плотно закрывающуюся бутылку и оставляют стоять много недель в теплом месте, время от времени энергично взбалтывая содержимое бутылки.

Грейф применяет для уплотнения форм легкоплавкую массу, имеющую температуру плавления 120° С и состоящую из 70 ч. каменноугольной смолы, 20 ч. ретена (метил-пропил-фенантрена) и 10 ч. нафталина. Ретен обладает ценным свойством расширяться при затвердевании и таким образом заполнять все поры предмета.

Формы из клея. Формы, сделанные из клея, обладают большой эластичностью и потому легко отделяются от нее и даже от имеющихся больших промежутков между частями объекта. Но они разбухают в ванне и в конце концов растворяются, поэтому раньше, чем подвешивать их к ванне, их необходимо особым образом подготовить.

Чтобы изготовить формы из клея, окружают модель бортом из гипса или воска и затем обливают смесью хорошего клея или желатина и глицерина. Клей оставляют в воде на несколько часов, чтобы он хорошо набух, затем нагревают на водяной бане до получения легко текучей жидкости; затем прибавляют чистого глицерина: ¼—½ ч. глицерина на 1 ч. клея.

Чтобы сделать формы из клея нерастворимыми и лишить клей возможности набухать, надо погрузить формы не больше как на полчаса в концентрированный раствор таннина или в вытяжку из дубильной корки или же в 5%-ный раствор двухромокислого калия. В последнем случае надо еще после этого подвергнуть формы действию света. Лучшие результаты получаются, если указанные вещества прибавлять к самому раствору клея. По Брандлею растворяют, в 400 ч. воды 50 ч. кандийского сахара и 200 ч. тончайшего желатина, приготовленного из кожи и к этому раствору прибавляют 5 ч. таннина (прибавление большого количества таннина вызвало бы осаждение). Вместо таннина можно добавить 5 ч. двухромокислого калия. При этом надо работать в темноте и хроможелатиновый раствор постепенно возобновлять. После всего этого форму выставляют на солнечный свет.

По Штокмейеру лучший способ сделать формы из клея нерастворимыми — это вложить их на несколько часов в 3—5%-ый раствор формальдегида (формалина) и затем высушить; или же подвергнуть формы действию паров формальдегида (2 *см*³ 40%-ного формалина на 100 *г* клея). Формам из клея сообщается электро-

проводимость посредством металлизирования мокрым путем, во-первых, для того, чтобы они быстрее затягивались, во-вторых, потому, что при покрытии графитом они легко могут быть повреждены.

Формы из гуттаперчи и масла. Эти формы, как и формы из клея, чрезвычайно эластичны. Масляную гуттаперчу получают нагреванием смеси: 20 ч. гуттаперчи, 9 ч. минерального масла, 6 ч. асфальта. Промасленный оригинал нагревают на железной пластинке до тех пор, пока к нему можно притронуться и затем обливают нагретой на песчаной бане гуттаперчей. Когда форма затвердеет с поверхности, ее переносят в холодную воду. Гуттаперча в смеси с маслом применяется и в тех случаях, когда надо вручную изготовить формы сложных предметов, состоящие из отдельных частей (как было описано при гипсовых формах). Тогда разогретую масляную гуттаперчу вливают в холодную воду и месят до тех пор пока получится густое тесто.

Формы из целлулоида. По герм. патенту 218360, взятому Карлом Бензингером в Маннгейме, используют целлулоид, обладающий пластичностью при нагревании. Этот патент защищает способ получения копий с предметов, имеющих промежутки между своими частями, путем отливки с применением целлулоида. Способ заключается в том, что сначала скрепляют замазкой отдельные целлулоидные части, изготовленные по известным уже способам прессования и выдувания, а затем полученное таким образом целлулоидное тело покрывают путем гальванопластики металлической пленкой, чтобы замаскировать заметные до того соединительные швы.

Каучуковые формы. Завод металлических изделий в Гейслингене имеет патент 501789 на полые резиновые модели, которые надуваются и затем, выпуская из них воздух, извлекают из внутренней полости формы.

4. Подготовка натуральных объектов, неглазированных глиняных изделий, деревянных рукояток, кружев и т. д.

Предметы, которые должны быть покрыты гальваническими осадками, должны быть предварительно пропитаны воском, отлакированы гуттаперчевым лаком и затем должны быть сделаны электропроводными при помощи графита, порошка бронзы или мокрым путем.

Гальванизация керамических предметов находит применение не только для технических целей, но уж давно применяется, хотя и в небольшом масштабе, при изготовлении художественных изделий. Этот способ может сохранить свое значение и в будущем, но следует предостеречь от злоупотребления им, так как предметы, состоящие, с одной стороны, из стекла или фарфора, а с другой, из металла бывают столь различны в основных свойствах, что всегда могут возникнуть сомнения, возможно ли для них то или иное соединение. Против этого можно конечно возразить, что и эмаль представляет собой соединение металла со стеклом, тем не менее из эмалированного металла делаются высокохудожественные вещи. Отсюда можно вывести правило, которое следует соблюдать, когда хотят отделать керамиковые изделия металлом (инкрустации). Металлический слой должен быть так же прочен, должен внутренне

сростись с покрываемым им предметом, как и эмаль с металлом. Лучшим способом сделать предмет электропроводным является лужение, покрытие металлическим слоем. По Фангаузеру (Гальванотехника, изд. Юл. Шпрингера, Берлин), растирают на матовой стеклянной дощечке хлорную платину или хлористую медь с лавандовым маслом в густую кашицу, консистенции масляных красок. Фарфоровые или стеклянные части очищаются спиртом, затем на них наносится кисточкой приготовленная кашица по известному рисунку и затем, после высушивания в муфельной печке, они подвергаются лужению. Лавандовое масло восстанавливает металл, соли и способствует получению рисунка, в виде прочно приставшего металлического слоя, который может быть утолщен любым металлическим осадком.

Кук и Парц покрывают керамические изделия металлической эмалью, нанося на них последовательно: 1) пасту, составленную из клея, рипсового масла, серы, свинцового сурика или мышьяка, 2) после того, как первая паста обсушена в тепле, наносят пасту из кальцинированной буры, порошка свинцового стекла и окиси олова или окиси меди, 3) смесь, состоящую из золотого порошка какого-либо плавня, азотистой ртути, азотного серебра и свинцового сурика. Затем все вместе обжигают. Предметы делаются электропроводными, вследствие присутствия мелкораспыленного золота, содержащегося в эмали. При покрытии железом, никелем и оловом эмаль должна содержать медь, для покрытия цинком она должна содержать железо.

Лангбейн рекомендует серебряную электропроводную эмаль, содержащую, кроме чистого серебра, еще и плавни, которые способствуют прочности соединения серебра с фарфором или стеклом. Он предлагает растереть такую эмаль с растительным маслом и превратить ее таким образом в кажущуюся краску, затем нанести эту краску кисточкой на изделие, обжечь и, когда она закрепится, очистить изделие щеткой из тонкой медной проволоки и после этого уже погружать в гальваническую ванну. Раствор, служащий для получения наилучшего серебряного зеркала, которое может служить подкладкой для любых гальванических осадков, составляется таким образом: 100 *г* азотнокислого серебра растворяют в 500 *г* дестиллированной воды, затем к нему добавляют столько аммиака, чтобы образующийся при этом вначале осадок снова растворился. Прибавляют сюда 250 *г* сахарного раствора 1 : 20 и 250 *г* 2%-ного раствора формальдегида. Полученный раствор фильтруют. Изделие обезжиривают лучше всего обработав его слабым раствором едкого калия и затем погружают в профильтрованный раствор. Там его держат несколько минут, затем медленно вынимают. На изделии образуется серебряное зеркало.

Упомянем еще о сообщении Вогринца и д-ра Галла из Лаборатории для ремесленного усовершенствования в Вене «о получении золотого зеркала на стекле». Это сообщение приведено в журнале «Metall» за 1914 г., № 19.

В журнале «Metall-Technik» за 1915 г., № 30, есть сведения о способе получения серебряного осадка на стекле и фарфоре, найденном в Америке. При этом способе применяются следующие смеси: 1) 31 *г* расплавленного хлористого серебра, 3 *г* борнокислого

свинца, 3 *г* азотнокислого калия и 1—5 *г* буры растирают с терпентиновым маслом (скипидаром) до получения тонкой массы; эту массу в небольших количествах смешивают с французским или дрезденским жирным маслом и наносят на предмет. 2) 31 *г* расплавленного хлористого серебра, 1—5 *г* уксуснокислого свинца, 1—5 *г* кальцинированной соды, 0,4 *г* азотнокислого калия, 0,4 *г* борной кислоты и 0,4 *г* буры.

После того, как одна из этих паст нанесена на предмет, его оставляют стоять, приблизительно, часов пять, затем обжигают в муфельной печи при красном калении в течение 1½—2 час., после чего он должен медленно (3—4 часа) охлаждаться.

Согласно напечатанному в журнале, следует хлорид серебра смешать с разбавленной серной кислотой и прокипятить с кусочками листового цинка. При этом хлористое серебро превращается в серое металлическое серебро, но в общем вся эта статья оказывается довольно неясной, как и многие другие сообщения об американских патентах и открытиях.

Эти обожженные электропроводные металлические слои являются наилучшим ручательством прочности приставания осадков. Возможно, конечно, опадание последних, вследствие разницы в тепловом расширении металла и стекла или фарфора. Менее основательны способы получения проводящего слоя с помощью олифы. Есть еще способ, являющийся промежуточным между первым и вторым: смешивают олифу со свинцовыми белилами, полученную массу наносят на изделие, обсушивают и обжигают, причем свинец белил восстанавливается до металлического свинца. У пористых глиняных изделий места, не подлежащие гальванизации, надо покрыть лаком или олифой для защиты от проникновения в поры жидкости из ванны; но конечно их не надо делать электропроводными.

Олифу можно несколько разбавить сероуглеродом, бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом или другими подобными веществами; тогда ее можно нанести на изделие при помощи щеток, кисточек, томпонов или мягких вальцев; затем, пока лак еще липкий, можно, нанося равномерно бронзовый порошок, сделать электропроводным рисунок, намеченный на изделии.

Хороший испытанный лак по журналу «Keramische Rundschau» имеет следующий состав: 100 ч. отбеленного шеллака, 500—600 ч. 96° спирта, 50 ч. смолы американского элемиевого дерева и 12—15 ч. осинового скипидара; все это растворяют, сливают чистый раствор с образовавшегося за 1—2 дня осадка и фильтруют. Этот лак эластичен, хорошо мажется и не легко опадает.

Из большого числа всех патентованных способов, для описания которых недостаточно места в этой книге, мы упомянем еще один рецепт предложенный Лео Геллером в Теплице. 250 ч. жженой костяной сажи, 180 ч. смолы и 420 ч. тонко измельченного графита смешивают с 5 ч. льняного масла и 5 ч. терпентинового масла. Смешивание производят на краскотерной мельнице, получают мажущуюся массу, наносят ее кистью, обсушивают и затем нагревают приблизительно до 80° С. После охлаждения предметы полируют до сильного блеска быстро вращающейся фибровой щеткой, а затем помещают в ванны.

5. *Сообщение электропроводности формам или предметам, которые надлежит покрыть слоем металла*

Сухим путем. Формы натирают чистым, тонко измельченным графитом, при помощи мягких щеток или мягких кистей до тех пор, пока они полностью покроются графитом. Для покрытия графитом формы для клише в полиграфическом деле имеются специальные приборы для графитирования. Чтобы сделать графит более электропроводным, его можно смешивать с порошкообразными металами, которые должны быть обязательно тщательно обезжирены и декапированы. Для этой цели энергично взбалтывают порошок бронзы с эфиром или четыреххлористым углеродом, несколько раз перемывают тем же веществом, дают порошку обсохнуть и затем обрабатывают его 10%-ной серной кислотой. После этой операции порошок многократно промывают водой, освобождают его от воды с помощью спирта и промывают еще раз эфиром или четыреххлористым углеродом, чтобы он быстрее высох. Этот процесс очистки лучше всего проводить непосредственно перед самым употреблением порошка.

Бронзовый порошок не только примешивается как добавка к графиту, но и самостоятельно может служить для придания электропроводности формам. Ввиду того, что к воску он не пристает, восковые формы необходимо смазывать тонким слоем лака. Этот порошок можно намазывать в смеси со следующей тинктурой: 100 *г* свежей гуттаперчи и 250 *см*^{3} чистого сероуглерода, затем оставляют стоять через ночь в закрытом сосуде; образовавшуюся кашицу разбавляют: 250 *см*^{3} бензола с 250 *см*^{3} петролейного нефтяного бензина. Дают смеси отстояться, затем жидкость сливают с осадка, всыпают в нее бронзовый порошок и хорошо взбалтывают.

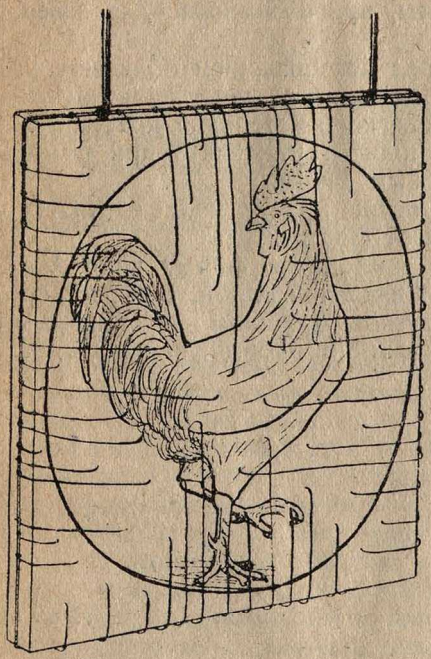
При гальваническом золочении, серебрении, на предмет накладывают листочки серебра, меди, станиоли и т. п. и сверху прижимают прессом теплую гуттаперчу.

Мокрым путем. Тонким формам нельзя сообщить электропроводность описанным сухим способом, они слишком чувствительны и такого способа обработки не выдерживают. Поэтому такие предметы надо покрывать проводящим ток слоем (серебра или электропроводных соединений серебра) — мокрым путем. Наиболее известные мокрые способы следующие.

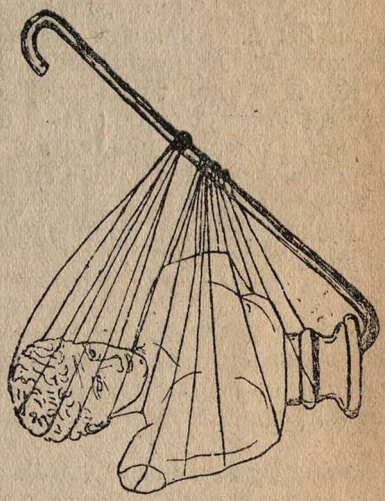
Готовят раствор азотнокислого серебра в семи равных количествах дестиллированной воды и абсолютного алкоголя или же к раствору азотнокислого серебра примешивают аммиак до тех пор, пока образующийся в начале осадок снова растворится и после этого прибавляют равное количество спирта. Одним из этих растворов слегка смазывают форму и затем, поместив ее в закрытый ящик, подвергают действию сероводорода. Газ этот получают обливанием сернистого железа разбавленной соляной кислотой. Таким путем образуется слой сернистого серебра, хорошо проводящий ток.

При других способах пользуются растворами, содержащими соединения фосфора, с целью получить фосфористое серебро. Но к этим способам не рекомендуется прибегать, принимая во внимание сильную ядовитость и легкую самовоспламеняемость фосфора.

Есть еще много путей, которые могут привести к цели: они большей частью относятся к способам, применяющимся в фотографии. Здесь мы опишем еще лишь один способ, относящийся именно к гальванопластике и предложенный Лангбейном; он заключается в следующем: иодированный раствор коллодия, такой какой применяется для фотографических целей, разбавляется равным объемом эфира и спирта. Этим раствором быстро обливают форму, причем соответственно поворачивая форму, стараются, чтобы вся она покрылась очень тонкой пленкой коллодия. Подготовленную, таким способом форму (в то время пока кожица на ней застывает), погружают на 2—3 мин. в разбавленный раствор азотнокислого



Фиг. 21. Изделия, готовые для завешивания.



Фиг. 22. Форма, готовая для завешивания.

серебра, в результате чего образуется иодистое серебро; эту операцию лучше всего производить в теплом помещении.

Затем форму ополаскивают водой и выставляют на несколько минут на солнечный свет. После этого для закрепления ее погружают на несколько минут в раствор, состоящий из 50 *г* железного купороса, 30 *г* уксусной кислоты, 20 *г* спирта и 1 *л* воды. После повторного ополаскивания форму немедленно помещают в ванну.

Принято следующее изменение первого способа, предназначенное для гальванопластики: покрывают предметы раствором шеллака в спирте, дают обсохнуть. Затем предметы погружают на одну минуту в раствор азотнокислого серебра в 4 ч. воды и 6 ч. спирта, дают раствору стечь и потом подвергают действию сероводорода. После обсушивания этот способ, в случае необходимости, можно несколько раз повторить.

6. Завешивание в ванну и отделка работы

Формы или объекты должны завешиваться в ванну по возможности параллельно анодам. Чем больше неровностей имеет поверхность предмета, тем больше должно быть расстояние между анодами.

Прежде всего следует позаботиться о хорошей подводке тока. Поэтому в материал формы вдавливают вокруг нее медную полоску или медную проволоку, а при больших или очень неровных объектах прикрепляют еще щупальцы из тонкой медной проволоки, чтобы по возможности равномерно подвести ток ко всем частям поверхности, особенно к расположенным глубже участкам ее. На фиг. 21 и 22 изображены предметы, приготовленные для завешивания.

Формы, покрытые графитом, перед завешиванием обливают разбавленным спиртом, чтобы предохранить их от приставания пузырьков воздуха. Формы, сделанные из легкого материала, которые плавали бы на жидкости ванны, приходится утяжелять при помощи кусков свинца, покрытых асфальтовым лаком.

Когда осадок готов, срезают наросшие края и, подсовывая тупое лезвие ножа, освобождают осадок от формы.

При сложных предметах часто приходится форму уничтожать. Для этих случаев клише смазывают паяльной водой, т. е. раствором хлористого кальция, затем лудят прутковым оловом или станиолем и заливают сплавом следующего состава: 5 ч. олова, 5 ч. сурьмы, 90 ч. свинца.

X

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ОТРАВЛЕНИЯХ

В гальванотехнических производствах приходится иметь дело со многими веществами, которые либо являются сильными ядами, напр. вещества, выделяющие ядовитые газы или пары, либо разъедающе действуют на кожу. Поэтому надо работать с необходимой осторожностью, напр. нельзя прикасаться к ванне, если на руках есть открытые ранки; работы, при которых имеет место выделение ядовитых газов, надо производить на открытом воздухе или под хорошо действующей вытяжкой. Ядовитые вещества надо хранить в запертом шкафу, стоящем в помещении, которое в нерабочее время всегда заперто. Надо следить, чтобы яды не попали в банки с несоответствующими надписями, или чтобы этикетки не слетели с банок или не перепутались бы как-нибудь.

При несоблюдении этих правил предосторожности часто случаются отравления. Поэтому не лишним будет описать здесь главные случаи отравления и соответствующие им противоядия. При всех тяжелых случаях необходимо, конечно, кроме оказания этой первой помощи, немедленно обратиться к врачу.

При тяжелых случаях отравления нужна немедленная помощь. Противоядия должны быть всегда под рукой. Поэтому рекомендуется здесь же в рабочем помещении устроить ящик или стенной шкафик, в котором должны находиться важнейшие противоядия вместе с руководством, как ими пользоваться. Эти вещества, конечно, не должны потребляться для других целей и, как только то или другое из них израсходовано, его необходимо сейчас же заменить новым.

1. Ядовитые газы и пары

Сюда относятся газообразный хлор, пары серной и азотной кислоты, синильная кислота, газы протрав, сероводород и аммиак.

Синильная кислота образуется, когда к ваннам, в состав которых входит цианистый калий, прибавляют какую-либо кислоту. Вдыхание даже небольших количеств ее может быть смертельно. Противоядием служат холодные обливания, вдыхание аммиака (нашатырного спирта) или газообразного хлора в разбавленном состоянии, хорошо пить много жидкости.

Также и при отравлении сероводородным газом можно вместе

с усиленным вдыханием свежего воздуха дать вдохнуть немного газообразного хлора. Последний можно получить, всыпав чайную ложку хлорной извести в воду, чуть подкисленную серной кислотой.

Прочие газы менее опасны, чем синильная кислота, но в больших количествах также весьма вредны.

Противоядия следующие: рекомендуется пить много жидкости; против отравления парами кислот и газами от протрав надо полоскать горло и рот раствором двууглекислого натра, пить разбавленный раствор этой соли (питьевой соды) или очень сильно разбавленный раствор едкого калия или едкого натра, принимать магнезию, нюхать аммиак, вдыхать свежий воздух.

2. Действие кислот и щелочей на кожу

При ожогах кислотой или щелочью главное — обмывать большим количеством воды, при ожоге от кислоты — слабым раствором щелочи, при обжоге от щелочи — слабым раствором кислоты, затем снова тщательно облить водой и помазать вазелином или глицерином.

Концентрированную серную кислоту надо сначала обтереть сухим, а затем только уже обмывать большим количеством воды из тех соображений, что при соприкосновении этой кислоты с водой наступает сильное разогревание.

Растворы цианистого калия и растворы других солей при непродолжительном воздействии на незащищенную кожу не оставляют заметных следов, если их хорошо смыть. Но надо быть очень осторожным, если на руках есть ранки. Лучше всего пораненные пальцы обернуть гуттаперчевой бумажкой. Края бумажной полоски можно склеить несколькими каплями сероуглерода. Если все же подобные растворы попадут на ранку, то надо немедленно промыть ее большим количеством чистой воды; если попал раствор цианистого калия, то надо прижечь несколькими каплями раствора железного купороса.

3. Внутренние отравления

Если кислоты и другие ядовитые вещества попали в желудок, то необходимо возможно скорее освободить желудок. Надо вызвать рвоту. Надо многократно заставлять пить много воды и затем повторно вызывать рвоту (ввести пальцы в горло), таким образом удается промыть желудок. Надо немедленно послать за врачом, а до его прихода можно применить еще следующие средства.

При отравлении цианистым калием. Пить уксуснокислое железо, сахарнокислое железо, вдыхать хлор, аммиак, делать холодные обливания.

При отравлении мышьяком. Принимать рвотные средства, свежеосажденный гидрат окиси железа и жженую магнезию, через каждые 10—15 мин. от 3 до 5 столовых ложек каши, составленной из одной части магнезии и 15—20 частей воды.

При отравлении кислотами. Принимать жженую магнезию, толченный мел, двууглекислый натр, пить много молока, принимать яичный белок или слизистые отвары.

При отравлении щелочами. Пить разбавленный уксус или много воды, подкисленной очень слабой, чистой серной кислотой до такой степени, чтобы она сохранила еще приятный кисловатый вкус. Но ввиду того, что серная кислота, имеющаяся в гальванических производствах, радко бывает достаточно чиста, это средство лучше не применять.

При отравлении солями меди и свинца. Принимать рвотные средства, пить много молока, яичный белок, слизистые отвары, принимать жженую магнезию или двууглекислый натр.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие автора 3

Введение 5

I. *Электрический ток и источники тока* 7

1. Гальванические элементы, закон Ома и единицы измерения . . . 7
2. Динамомашина 12
3. Выпрямители тока 14
4. Аккумуляторы 14

II. *Химикалии гальванотехники* 17

III. *Электрохимические процессы* 36

1. Электролиз, диссоциация, ионы 36
2. Электропроводность (или проводимость) и сопротивление ванн . . 39
3. Напряжение в ваннах 42
4. Сила тока 46
5. Вычисление количества осажденного металла 49
6. Толщина слоя осажденного металла 50
7. Получение металлических осадков без помощи внешнего источника тока 51
8. Некоторые понятия, необходимые для дальнейшего объяснения процессов, происходящих в ваннах 53
9. Образование гальванических осадков 55

IV. *Наблюдение за работой и химическое исследование ванн* 61

1. Определение удельного веса 61
2. Электролиз 63
3. Объемный анализ 65
4. Колориметрические определения 67
5. Определение веса осадков 69

V. *Устройство гальванических установок* 73

1. Помещение 73
2. Проводка 74
3. Ванны и их арматура 76
4. Аноды 78
5. Реостаты и измерительные приборы 79

VI. *Обработка изделий до и после гальванизации* 83

1. Механическая подготовка 83
2. Химическая обработка 87
3. Обработка изделия во время и после гальванизации 93
4. Лаковое покрытие 94
5. Предварительная обработка алюминия 95

VII. *Составы ванны и работа на отдельных ваннах* 98

1. Никелевые ванны и никелевые осаждения 98
2. Кобальтовые ванны и кобальтовые осаждения 118
3. Ванны для хромирования и хромовые осадки 119
4. Железные ванны и железные осадки 129
5. Цинковые растворы и цинковые осадки 134

Стр.

6. Кадмиевые растворы и осадки кадмия 140
7. Оловянные растворы и оловянные осадки 144
8. Свинцовые ванны и свинцовые осадки 148
9. Медные ванны и осаждение меди 152
10. Исследование растворов 159
11. Серебряные ванны и осаждение серебра 167
12. Ванны для золочения и осаждения золота 183
13. Платиновые и палладиевые ванны 191
14. Ванны для покрытия другими металлами 192
15. Электролитическое окрашивание металлов 193

VIII. *Особые приспособления* 197

1. Перемешивание ванн 197
2. Фильтровальные приспособления 197
3. Аппараты для массовой гальванизации 198

IX. *Гальванопластика* 203

1. Медная гальванопластика 203
2. Гальванопластика железом, никелем, серебром и золотом 205
3. Изготовление форм 205
4. Подготовка натуральных объектов, неглазированных глиняных изделий, деревянных рукояток, кружев и т. д. 209
5. Сообщение электропроводности формам или предметам, которые надлежит покрыть слоем металла 212
6. Завешивание в ванну и отделка работы 214

X. *Меры предосторожности и первая помощь при отравлениях* 215

1. Ядовитые газы и пары 215
2. Действие кислот и щелочей на кожу 216
3. Внутренние отравления 216

Редактор *В. Лайнер*.
Сдано в набор 13/X 1932 г.
Формат 62×94 1/16.
Главлит № В—53069.
Тираж 7.000—13 1/4 л. Ц № 278.
Технич. редактор *К. Шалимова*.
Подписано к печати 17/IV 1933 г.
Тип. зн. в 1 п. л. 49.000.
Заказ № 3863.

ЦЕНА 4 руб.
Инд. Ц — 99-4(5)-2(3)

2015061520