



БИБЛИОТЕЧКА
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Г. К. Буркат

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

GW
Мир гальваники

ПОЛИТЕХНИКА

Электронный аналог печатного издания: Буркат Г. К. Электроосаждение драгоценных металлов. СПб. : Политехника, 2009. — 188 с. : ил. — (Б-чка гальванотехника. 6-е изд.: Вып. 1)

УДК 621.359.3/.4
ББК 34.663
Б90



ПОЛИТЕХНИКА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
Санкт-Петербург 2011

www.polytechnics.ru

Рецензенты: *В. А. Терешкин*, генеральный директор ООО «ЭЛМА», кандидат технических наук; *Б. Г. Карбасов*, генеральный директор ООО «КААС», кандидат технических наук

Буркат, Г. К.

Б90 Электроосаждение драгоценных металлов / Г. К. Буркат. — СПб. : Политехника, 2011. — 188 с. : ил. — (Б-чка гальванотехника. 6-е изд.: Вып. 1)
ISBN 978-5-7325-0994-6

В книге обобщены и систематизированы данные по получению гальванических покрытий благородными металлами — золотом, серебром, палладием, родием, платиной, рутением, иридием и осмием. Представлены сведения о применяемых в промышленности и новых перспективных электролитах. Приведены данные о замене токсичных электролитов для золота и серебра. Описаны методы получения блестящих покрытий и рекомендации по улучшению эксплуатационных свойств.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и мастеров гальванических цехов заводов, а также для специалистов проектных организаций; может быть использована студентами вузов.

УДК 621.359.3/.4
ББК 34.663

ISBN 978-5-7325-0994-6

© Издательство
«Политехника», 2011

Глава 1

СЕРЕБРЕНИЕ

1.1. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для электроосаждения серебра применяют только комплексные электролиты, из которых оно осаждается при повышенной поляризации.

Наибольшей катодной поляризацией при осаждении серебра обладают электролиты на основе цианистых комплексов, которые до настоящего времени остаются наилучшими по качеству получаемых покрытий в гальванической практике.

К таким электролитам относятся не только цианистые электролиты (имеющие в своем составе свободный цианид щелочного металла), но и дицианаргентатнороданистый электролит, основу которого составляет цианистый комплекс серебра $KAg(CN)_2$, присутствующий и в цианистом электролите, а также синеродистороданистый электролит, в котором, как и в предыдущих электролитах, основу составляет цианистый комплекс, полученный в отличие от двух предыдущих электролитов без использования свободной цианистой соли. Синеродистороданистый и дицианаргентатнороданистый электролиты имеют некоторые положительные особенности по сравнению со щелочным цианистым электролитом, покрытия из которого обладают широким и оптимальным спектром функциональных свойств. Осадки серебра из синеродистороданистого электролита более пластичны и износостойки, рассеивающая способность этого электролита также несколько лучше остальных, а температурная устойчивость синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого электролитов значительно выше. Следовательно, непосредственное осаждение покрытий со специальными функциональными свойствами при достаточ-

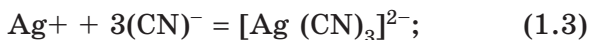
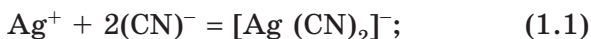
но высокой стабильности процесса возможно только из синеродистороданистого электролита. Сравнительные исследования этих трех электролитов проведены Э. З. Напухом.

Из этого заключения ясно, что все закономерности и равновесия, справедливые для цианистого электролита, можно применять и для двух электролитов, считающихся условно нецианистыми: синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого, так как для их приготовления не используются цианиды щелочных металлов.

Для того чтобы понять, почему цианистые электролиты являются в гальванотехнике эталоном для получения покрытий хорошего качества, необходимо познакомиться с равновесиями, существующими в цианистых растворах, и механизмом разряда серебра из цианистых солей. Электролиты серебряния состоят из цианистых комплексов серебра, свободного цианида щелочного металла и карбоната этого щелочного металла, который постепенно образуется в электролите.

Цианид серебра AgCN не растворим в воде (растворимость его $2 \cdot 10^{-6}$ М/л), но в избытке цианида щелочного металла (MeCN) легко растворяется, образуя комплекс. В цианистом растворе образуются в основном следующие комплексы: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ — дицианаргентат и $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ — трицианаргентат. В растворе, кроме того, могут образовываться в очень малом количестве простые гидратированные ионы серебра при диссоциации комплексных ионов.

В цианистом растворе серебра будут устанавливаться следующие равновесия:



Константы диссоциации этих комплексов:



На основании различных методов исследований было установлено, что: при концентрации свободного цианида щелочного металла ниже 3,25 г/л образуется только комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; при концентрации выше 16,25 г/л образуется уже комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; при еще более высокой концентрации свободного цианида может образовываться комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$. С увеличением содержания свободного цианида в растворе концентрация свободных ионов серебра быстро снижается. А. Азам и др. исследовали образование цианистых комплексов в зависимости от содержания свободного цианида и условий их приготовления. Они пришли к выводу, что для цианида серебра устанавливается следующее равновесие:



В дальнейшем Е. Рауб аналитическим путем обнаружил в покрытии присутствие цианида серебра, причем большее его количество внедряется при малых концентрациях свободного цианида (табл. 1.1)

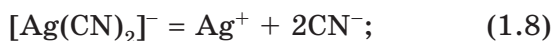
Т а б л и ц а 1.1

Содержание цианида серебра в покрытии, полученном из цианистой ванны при температуре 20° С

Содержание свободного цианистого натрия, г/л	Перемещение электролита	Катодная плотность тока, А/дм ²	Содержание цианида серебра в покрытии по массе, г
10	Без перемешивания	0,3	0,22
10	С перемешиванием	0,5	0,10
10	« «	1,5	0,05
1000	Без перемешивания	0,3	0,01
100	С перемешиванием	1,5	Следы

Необходимо отметить, что во время электролиза в прикатодном слое постоянно меняется концентрация ионов серебра и цианида в сторону накопления свободных цианидов, но постоянно действующая диффузия будет отводить часть ионов цианида к аноду. В связи с этим в электролитах, применяемых на практике, в прикатодном слое содержится в основном трицианоаргентат, остальные комплексы присутствуют в меньших количествах.

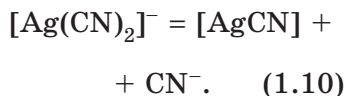
Очень малое содержание свободных ионов серебра в цианистом электролите, особенно при значительных концентрациях свободного цианида, не позволяет считать, что разряд серебра может идти из простых ионов по следующей схеме:



Необходимо отметить, что долгое время существовала именно эта теория — так называемая теория Леблана—Шика.

Из данных табл. 1.2 видно, что при увеличении концентрации свободного цианида содержание ионов серебра резко убывает.

Существует мнение, что при осаждении серебра в прикатодной области образуется коллоидный осадок цианида серебра по схеме:



Т а б л и ц а 1.2
Изменение концентрации серебра
в зависимости от содержания
цианистого калия

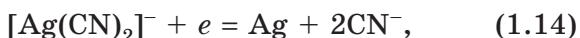
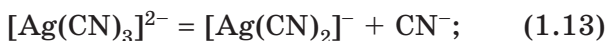
Содержание свободного цианистого калия, нормальность	Концентрация ионов серебра, г/л
0	10^{-11}
0,025	10^{-17}
0,25	10^{-20}

Это подтверждается данными табл. 1.1, из которых видно, что в покрытии находят цианид серебра. М. Филгитих, измеряя токи обмена серебра в зависимости от концентрации свободно-

го цианида, пришел к выводу, что при различном содержании свободного цианида разряд серебра будет идти по разным механизмам. При концентрации цианида ниже 5,0 г/л в электролитах, считающихся нецианистыми (дицианаргентатнородистом и синеродистороданистом), свободный цианид-ион может накапливаться до этого предела и тогда происходит разряд серебра из AgCN :



При концентрации свободного цианида выше 13,5 г/л разряд серебра будет происходить по схеме:



т. е. идет разряд серебра непосредственно из комплексного иона.

К этому мнению приходят многие исследователи. Об этом же говорят данные рис. 1.1, где стационарный потенциал серебра изменяется в зависимости от содержания свободного цианистого калия, причем в области низких концентраций изменяется значительно сильнее. Это еще раз подтверждает, что при зна-

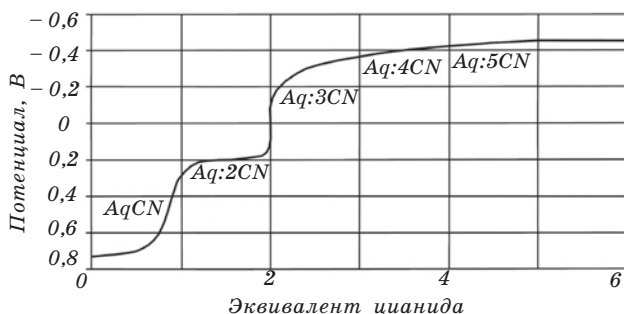


Рис. 1.1. Зависимость стационарного потенциала серебра от концентрации свободного цианистого калия

чительном содержании свободного цианида разряд серебра идет непосредственно из комплексного иона.

Цианистый электролит серебрения состоит в основном из трех компонентов различных содержаний (табл. 1.3).

Основные компоненты электролита — соль серебра и цианистый калий. На основании вышеприведенных данных можно судить о том, какое большое влияние на качество покрытия и стабильность электролита имеет содержание свободного цианида. Концентрация его в электролите серебрения может колебаться в довольно широких пределах и зависит от содержания серебра в электролите. Наиболее благоприятное соотношение серебра и свободного цианида 1 : 1 или 1 : 1,5. В настоящее время при работе с электролитами, содержащими поверхностно-актив-

Т а б л и ц а 1.3

Составы электролитов серебрения на основе цианистых комплексов, г/л

Компонент электролитов и режим электролиза	Номера электролитов				
	1	2	3	4	5
Серебро (в пересчете на металл)	10	25	30–45	30–35	45–50
Цианид калия (натрия) свободный	8–10	15–20	45–60	40–45	10–35
Карбонат калия (натрия)	30	30	30–50	45–50	55–70
Гидроксид калия	–	10	10	8–15	–
Температура электролита, °С	18–20	18–20	15–20	40–45	18–20
Плотность тока, А/дм ²	0,2–0,5	0,2–0,6	0,8–1,2	До 10	До 2
Перемешивание	Без перемешивания		Перемешивание, реверсирование, отношение времени катодного периода к анодному 20/5		Перемешивание

ные добавки, рекомендуется повышенное содержание цианида, так как он благоприятно действует на растворение анодов при высоких плотностях тока и значительно повышает электропроводность раствора. При этом цианид является комплексообразователем и тем самым повышает катодную поляризацию, а это, в свою очередь, способствует образованию более мелкокристаллических покрытий. Но цианиды кроме благоприятного воздействия играют в электролите и отрицательную роль. Они вызывают нестабильность электролита. Цианиды являются солями слабодиссоциированной синильной кислоты, и растворы этих солей подвергаются гидролизу:



Цианиды под действием атмосферы или анодного окисления могут разлагаться, переходя в карбонаты. Окисление цианидов кислородом воздуха происходит по следующему уравнению:



Некоторые авторы отмечают, что окислительной силы атмосферного кислорода мало для прохождения этой реакции, но под действием кислорода цианид может окисляться в цианат, который затем будет переходить в водном растворе в карбонат. На разложение цианида действует углекислый газ, который постоянно присутствует в воздухе. При пропускании через два одинаковых по составу электролита кислорода и углекислого газа было выяснено (рис. 1.2), что потери цианида при пропускании кислорода значительно меньше, чем при пропускании углекислого газа. При дальнейших исследованиях обнаружилось, что едкий натр значительно стабилизирует раствор цианида. Опыты показали, что при добавлении гидроксида любого щелочного металла в раствор цианида происходит в основном реакция обмена между углекислым газом (из воздуха) и гидроксидом. Данные по влиянию щелочи представлены в табл. 1.4.

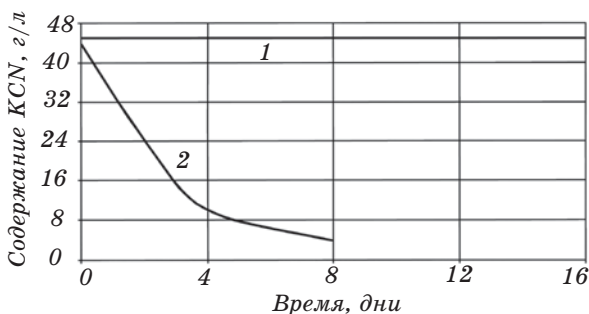


Рис. 1.2. Содержание цианистого калия в ванне серебрения в зависимости от времени пропускания кислорода (1) и углекислого газа (2)

Поэтому добавки щелочи в цианистый электролит являются желательными, так как увеличивают стабильность электролита.

В цианистый электролит серебрения вводят при приготовлении еще один компонент — карбонат щелочного металла, который повышает проводимость электролита и улучшает структуру покрытий. По мере работы электролита количество карбоната в нем растет. Предельное содержание карбонатов в электролите для калиевых солей составляет 100 г/л, а для натриевых солей — 45–50 г/л. При избытке карбонатов в электролите, во-первых, может наступить солевая пассивация, во-вторых, осадки серебра получают чрезвычайно мягкими и качество покрытия ухудшается; кроме того, снижаются допустимые предельные плотности

Т а б л и ц а 1.4

Потери цианида в растворе с добавкой щелочи и без нее

Содержание цианида в начале опыта, г/л	В растворе без едкого натра		В растворе с едким натром	
	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %
115	96,2	17	115	0,8
115	95,5	17,6	115	0,8
115	85,3	26,5	112	3,4

тока, поэтому при избытке карбонатов их необходимо удалять одним из следующих методов.

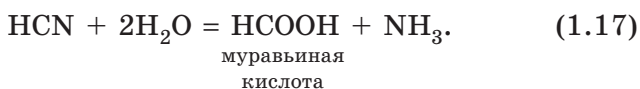
1. Наиболее простым и экономичным является метод разбавления электролита; при этом часть отработанного раствора заменяется новым, не содержащим карбоната. Из отработанной части электролита высаживают серебро либо восстановлением цинковой пылью в виде серебряного порошка, либо электролитическим путем с нерастворимыми анодами до полной выработки раствора.

2. Другой метод — это вывод карбоната из раствора в виде нерастворимых соединений. Д. Крайн для осаждения карбонатов рекомендует использовать суспензию следующего состава, масс. %: цианид кальция 45, цианид щелочного металла 34, окись кальция 15, нерастворимая окись (например, окись алюминия) 6; при этом кальций будет забирать весь карбонат в осадок. Для того чтобы уменьшить потери серебра, осадок промывают несколько раз и отфильтровывают.

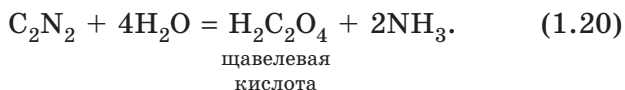
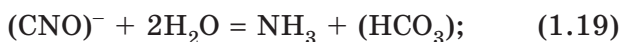
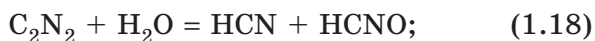
3. Если электролит составлен на основе натриевых солей, можно применить вымораживание. Соли натрия обладают меньшей растворимостью, и при охлаждении будет выпадать в осадок в первую очередь Na_2CO_3 . Вымораживание можно вести с помощью холодильного агрегата, а можно проводить в холодную часть года, выставляя часть раствора на улицу. При этом надо следить за температурой (не ниже 0°C), в противном случае вместе с карбонатами выкристаллизуется и серебряный комплекс.

В промышленности для приготовления электролитов серебрения, да и других цианистых электролитов, используют как калиевые, так и натриевые соли. Но электролиты, приготовленные на основе калиевых солей, позволяют работать при более высоких плотностях тока без ухудшения качества покрытия. Происходит это потому, что растворы, приготовленные на основе натриевых и калиевых солей, различаются по своим свойствам. Так, в растворах, содержащих натриевые соли, наблюдается образование более плотных диффузионных слоев, и поэтому имеют место высокая кон-

центрационная поляризация и, следовательно, более низкие рабочие плотности тока. Растворимость натриевых солей значительно ниже, особенно карбонатов; как уже указывалось выше, предельная концентрация для Na_2CO_3 45 г/л, а для K_2CO_3 100 г/л. При достижении предельной концентрации начинает выпадать тонкодисперсная взвесь, которая попадает в катодный осадок, создавая повышенную шероховатость. Растворимость цианистого комплекса серебра, полученного на основе солей натрия, ниже, чем на основе солей калия, поэтому там, где есть возможность выбора, надо готовить электролиты на основе цианистого калия. Кроме выше перечисленных соединений в электролите серебрения рекомендуется присутствие нитрат ионов, т. е. электролиты следует готовить из азотнокислого серебра непосредственно, не переводя его в хлористое. Еще В. Нернст в 1902 г. указывал, что нитраты улучшают работу цианистых электролитов серебрения. Кроме того, в электролитах серебрения, как уже говорилось выше, цианиды разлагаются и могут накапливаться продукты их разложения по следующим схемам:



В случае использования нерастворимых анодов может образовываться дициан, который подвергается реакции диспропорционирования с образованием цианида и цианата:



Эти соединения частично будут влиять на свойства электролитических осадков, вызывая их хрупкость.

Обычно электролитическое серебрение проводят при комнатной температуре, хотя повышенная температура позволяет поднять плотность тока, но при этом быстрее разлагается цианид, образуется ядовитая синильная кислота, поэтому увеличение температуры не рекомендуется. Показатель рН цианистого электролита находится в пределах 11–12 и определяется в основном содержанием цианида и щелочи (карбоната). С увеличением цианида значение рН повышается. Сильно зависит от содержания карбоната и цианида электропроводность электролита, которая при увеличении их содержания возрастает. Электросопротивление цианистого электролита серебрения от 5 до 20 Ом, причем электропроводность растворов цианистого калия выше, чем цианистого натрия.

Рабочая плотность тока в цианистом электролите находится в пределах 0,5–1,5 А/дм². Диапазон плотностей тока в электролите зависит от многих факторов и в первую очередь от содержания серебра: чем больше его концентрация, тем выше предельный ток и больше диапазон рабочих плотностей. Введение специальных добавок в электролит значительно расширяет область рабочих плотностей тока, но необходимо отметить, что сложнопрофилированные изделия следует покрывать при более низких плотностях тока. Обычно для электроосаждения применяется постоянный ток, но целым рядом исследователей показано, что наложение переменного тока на постоянный, применение импульсного тока, а также реверсирование тока являются желательными элементами при электроосаждении серебра из цианистого электролита. При этом расширяется диапазон допустимых плотностей тока, улучшается внешний вид покрытий серебром, упорядочивается структура осадка, во многих случаях возможно получение полублестящих и даже блестящих осадков (номер 5, табл. 1.3). Применение ультразвука также создает положительный эффект при электроосаждении серебра. Повышаются допустимые плотности тока, особенно анодные, так как на анодах под действием ультразвука разрушаются пассивирующие

пленки. Ультразвук улучшает качество и структуру покрытия. Выход по току в цианистых электролитах серебрения высокий (около 100 %) и зависит от применяемой плотности тока.

Основное положительное качество цианистых электролитов — высокая рассеивающая способность. В этих электролитах можно покрывать любую сложнопрофилированную деталь. До сих пор цианистые электролиты являются эталоном по рассеивающей способности. Однако многие исследователи, в частности В. А. Ильин, Н. Т. Кудрявцев, отмечают, что рассеивающая способность синеродистороданистого электролита выше, чем у цианистого и дицианаргентатнороданистого электролитов, что связано, по всей видимости, с большей поляризацией в этом электролите. Исследованиями Е. Рауба показано, что распределение тока в цианистом электролите в основном определяется концентрационной поляризацией. Различают микро- и макрорассеивающие способности.

При макрорассеивающей способности распределение металла идет на макропрофиле изделия (внутренние поверхности, полости). Микрорассеивающая способность характеризуется распределением металла по микропрофилю осадка, когда факторы, определяющие макрорассеивающую способность, не являются решающими. Выравнивание микрорельефа происходит в том случае, когда плотность тока в углублениях больше, чем таковая на микровыступах, и тогда металл в углублении осаждается в большей степени.

При определении макрорассеивающей способности кроме общеизвестных факторов оказывает влияние местная концентрация раствора. Так, в процессе электролиза более тяжелые слои электролита у анода оседают на дно, а более легкие у катода поднимаются вверх. Возникающие при этом сдвиги идут в вертикальном направлении, и расслоение электролита в процессе электролиза становится постоянным. В верхних слоях электролита создается повышенная концентрация цианида — она создает увеличенную концентрацион-

ную поляризацию у катода, в нижних слоях катодная поляризация уменьшается.

Микрорассеивающая способность в цианистом электролите в основном зависит от содержания свободного цианида и плотности тока. При высокой плотности тока микрорассеивающая способность хуже, чем при низкой. В области низкой концентрации цианида и низкой плотности тока создаются условия для хорошей микрорассеивающей способности, которая приводит к выравниванию поверхности. При низкой плотности тока доставка разряжающимися ионами в глубине микропрофиля еще достаточно велика. Повышение плотности тока изменяет условия осаждения, так как увеличивается скорость разряда. Электролит значительно обедняется разряжающимися ионами именно в глубине микропрофиля, при этом существенно повышается катодная поляризация. Если еще повысить содержание свободного цианида, то нарушается равновесие цианистого комплекса серебра в сторону его упрочения и металл в глубине микропрофиля будет осаждаться со значительными затруднениями. Поэтому в дицианаргентатном и синеродистороданистом электролитах микрорассеивающая способность выше, чем в цианистом электролите. Максимальное увеличение микрорассеивающей способности достигается введением поверхностно-активных веществ.

Кроющая способность в цианистом электролите серебрения по сравнению со многими другими электролитами сравнительно мала, и это надо учитывать, когда покрываются различные металлы одновременно. При работе цианистых ванн с растворимыми анодами корректировки по серебру не требуется, так как и анодный, и катодный выходы по току 100 %. Корректировка цианистого электролита заключается в поддержании концентрации цианистого калия (натрия), причем корректировка производится по результатам химического анализа. Скорость осаждения серебра при различных плотностях представлена в табл. 1.5.

Наиболее часто встречающимися неполадками (табл. 1.6) при серебрении в цианистых ваннах яв-

ляются отслаивания покрытий (или шелушения) — в особенности при последующей полировке. Такое явление может иметь место при плохой подготовке поверхности изделия перед покрытием, а также при малой концентрации солей серебра в основном электролите. Это происходит при пассивации серебряных анодов, при этом они имеют светлую поверхность. На катоде заметно выделение водорода, а покрытие отличается хрупкостью.

Пятна или потемнения поверхности покрытия и одновременное потемнение анодов указывают на недостаток свободного цианистого калия (натрия) в электролите.

Шероховатость покрытия и темные пятна на его поверхности при наличии светлых анодов говорят о повышенном растворении анодов, накоплении анодного шлама и наличии взвешенных частиц в электролите. Необходимо отфильтровать электролит и ввести небольшое количество аммиака (1–2 мл/л).

Грубое крупнокристаллическое рыхлое с потемнением покрытие серебром бывает при высокой плотности тока, близкой к предельной, особенно в момент завешивания деталей.

Пористость покрытия, образующаяся в месте задержки пузырьков водорода, питтинг покрытия в форме блестящих точек или вертикальных полос обычно устраняют перемешиванием электролита, покачиванием катодных штанг или применением реверсирования тока.

Т а б л и ц а 1.5
Скорость осаждения серебра,
мкм/ч

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %				
	92	94	96	98	100
0,2	7,1	7,2	7,4	7,5	7,7
0,3	10,7	10,8	11,1	11,3	11,5
0,4	14,2	14,4	14,8	15,1	15,4
0,5	17,8	18,1	18,5	18,9	19,3
0,7	24,8	25,3	25,9	26,4	26,9
1,0	35,5	36,2	37,0	37,7	38,5
1,5	53,2	54,3	55,4	56,6	57,8
2,0	71,0	72,4	74,0	75,5	77,0

Т а б л и ц а 1.6

Дефекты при серебрении из цианистых электролитов и способы их устранения

Дефект	Причина возникновения	Способ устранения
Отслаивание покрытия (или шелушение), в особенности при последующей полировке	Плохая подготовка поверхности перед покрытием или малая концентрация серебра в электролите	Улучшить подготовку изделия перед покрытием. Повысить концентрацию серебра до требуемой
Отслаивание — хрупкое покрытие	Пассивация серебряных анодов, аноды светлые, на катоде выделяется водород	Увеличить количество анодов, откорректировать электролит
Пятна или потемнение покрытия и потемнение анодов	Недостаток свободного цианистого калия в электролите	Откорректировать электролит по содержанию свободного цианистого калия
Шероховатость покрытия, темные пятна на покрытии при светлых анодах	Повышенная анодная плотность тока — усиленное растворение анодов, накопление анодного шлама	Отрегулировать анодную плотность тока, отфильтровать электролит, ввести необходимое количество аммиака
Грубое крупнокристаллическое покрытие, рыхлое, с потемнением	Повышенная катодная плотность тока, близкая к предельной, особенно в момент завешивания	Отрегулировать катодную плотность тока
Макропористость покрытия, питтинг в форме блестящих точек или вертикальных полос	Выделение водорода — повышенная плотность тока, задержка пузырьков водорода на поверхности	Отрегулировать плотность тока, ввести перемешивание электролита, покачивание катодных штанг

Утилизация серебра и обезвреживание отработанных цианистых электролитов серебрения могут быть проведены в две стадии электрохимическим методом. Вначале электролит прорабатывают до почти полного катодного выделения серебра. Начальная плотность тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, затем постепенно снижают ее до

0,1 А/дм² по мере выработки серебра из раствора. Далее для окисления цианида вводят в электролит три раза с перерывом по 0,5 г/л NaCl и прорабатывают электролит с нерастворимыми анодами при начальной плотности тока 1 А/дм², постепенно повышая ее так, чтобы после пропускания 100 А·ч/л она составляла 6 А/дм². Когда концентрация KCN снизится до 0,05 г/л, раствор можно передать на обычную нейтрализацию в систему промышленных стоков. Всю проработку электролита необходимо производить при хорошей вытяжной вентиляции.

1.2. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ НЕЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос замены цианистых растворов при электролитическом серебрении является очень важным, так как несмотря на все хорошие свойства цианистого электролита, рассмотренные выше, он чрезвычайно ядовит. В настоящее время разработан целый ряд электролитов, которые могут быть применены вместо цианистого. Это электролиты на основе железистосинеродистого калия, йодистые, пирофосфатные, роданистые, сульфосалицилатные и др.

Наиболее распространенными в настоящее время являются два электролита — дицианаргентатнороданистый и синеродистороданистый, в которых серебро присутствует в виде цианистого комплекса, но электролиты не содержат свободного цианистого калия. Для растворения анодов в электролит вводят роданистый калий.

Дицианаргентатнороданистый электролит готовят растворением требуемого количества соли дицианаргентата калия $KAg(CN)_2$, который является хорошо растворимой в воде солью.

Э. З. Напук и др. исследовали механизм разряда серебра из этого электролита. Из их работ следует, что разряд серебра происходит из смешанного комп-

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Г л а в а 1. СЕРЕБРЕНИЕ	4
1.1. Осаждение серебра из цианистых электролитов	—
1.2. Осаждение серебра из нецианистых электролитов	19
1.3. Анодный процесс	32
1.4. Электролиты блестящего серебрения	35
1.5. Физико-химические свойства осадков серебра	44
1.6. Технологический процесс серебрения латунных и медных деталей	52
1.7. Частные случаи серебрения	53
1.8. Химическое серебрение	58
1.9. Дополнительная обработка серебряных покрытий	62
1.10. Извлечение серебра из отработанных электролитов	66
Г л а в а 2. ЗОЛОЧЕНИЕ	69
2.1. Цианистые электролиты золочения	—
2.2. Нецианистые электролиты золочения	89
2.3. Электролиты блестящего золочения	97
2.4. Золочение без тока	102
2.5. Физико-химические свойства золотых покрытий	105
2.6. Извлечение золота из отработанных электролитов	113
Г л а в а 3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	119
3.1. Физико-химические свойства металлов платиновой группы	—
3.2. Электроосаждение палладия	125
3.3. Химическое палладирование	140
3.4. Электроосаждение родия	144
3.5. Электроосаждение платины	160
3.6. Электроосаждение рутения	169
3.7. Электроосаждение иридия	176
3.8. Электроосаждение осмия	180
Список литературы	185