

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.006

六价铬镀铬理论发展概况

吴双成^{1*}, 储荣邦²

(1. 甘肃皋兰县胜利机械有限公司, 甘肃 兰州 730299;

2. 南京虎踞北路4-6-501, 江苏 南京 210013)

摘要: 简述了几种镀铬理论的发展过程, 对霍尔理论提出质疑, 认为存在一个化学转化步骤, 硫酸与铬酸反应生成硫酸铬酰, 铬氧基是阴极放电离子。

关键词: 镀铬理论; 霍尔理论; 氢键; 硫酸铬酰; 铬氧基; 六价铬

Development of Hexavalent Chromium Plating Theory

WU Shuangcheng^{1*}, CHU Rongbang²

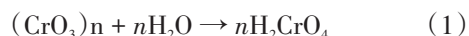
(1. Gaolan victory machinery limited company of Gansu province Gaolan County, Lanzhou 730299, China; 2. Nanjing rests north road 4-6-501, Nanjing 210013, China)

Abstract: The development process of several chrome theory is summarized, and the Hoare Theory is to be criticized. It is believed that there is a chemical reaction, which sulfuric acid reacted with chromic acid and then chromium sulfate acyl is generated. The chromium oxygen group is the discharge ion on the surface of the cathode.

Keywords: Chromium plating theory; the Hoare Theory; hydrogen bond; chromium sulfate acyl; chromium oxygen group; hexavalent chromium

1 六价铬基团、硫酸根在镀铬溶液中的存在形态

Cr(VI)比同一周期的Ti(IV)、V(V)具有更高的正电荷和更小的半径(0.52 Å), 无论在晶体中还是在溶液中都不存在简单的Cr⁶⁺离子。Cr(VI)总是以氧化物(CrO₃)、含氧酸根(CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻)、铬氧基(CrO₂²⁺)等形式存在。CrO₃溶于水时会发生解聚:



铬酸酐遇水很快就会溶解成为铬酸, 浓度小时(n=1)呈黄色。例如, 铬酸质量浓度1 g/L时:



铬酸酐浓度增高时, 溶液的pH值降低, 两个铬

酸分子因脱水而缩聚成重铬酸根。H₂Cr₂O₇是两个H₂CrO₄分子脱水缩合而生成的多酸。但是, 从未分离出游离的铬酸和重铬酸。重铬酸根是两个铬酸根四面体共享角上的一个氧原子而连接在一起, 溶液呈橙色。例如, 铬酸质量浓度10 g/L时:



铬酸浓度的进一步提高, 可生成三铬酸和四铬酸, 色泽分别为红色和棕色。J. P. Hoare(霍尔)^[1]认为, 当铬酸浓度大于1 mol/L时, 溶液呈红色, 以三铬酸为主。例如, 铬酸浓度在1~2.5 mol/L(质量浓度100~250 g/L)时:



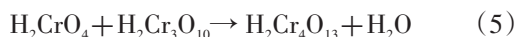
进一步提高铬酸酐的浓度, 例如浓度在3.5~4

收稿日期: 2019-04-08

修回日期: 2019-11-23

通信作者: 吴双成, wu-shuangcheng@163.com

mol/L(相当于350~400 g/L)时,溶液呈棕色,这时溶液中以四铬酸根为主:



利用放射性铬测量在25℃水溶液中的异多铬酸的自扩散系数与浓度的函数关系,在电镀范围(CrO_3 在1.05~3.5 mol/L)内,溶液中以重铬酸根离子和三铬酸根离子为主。Radnai等人^[2]研究显示,在3 mol/L的 CrO_3 溶液中,重铬酸根离子浓度最大。上述这些例子是指纯铬酸溶液,即溶液中不含硫酸,也没有三价铬离子存在。在通常浓度的普通镀铬溶液中,铬离子主要以三铬酸根 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 的阴离子形式存在,它与 CrO_4^{2-} 之间存在以下平衡:



铬酸根在水溶液中会随pH变化而聚合,当增加溶液中 H^+ 浓度时,先生成 HCrO_4^- ,随之转变为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。酸化可使铬酸盐转化为重铬酸盐的平衡常数 $K=33$ 。溶液中 H^+ 浓度的大小,还有可能使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生聚合,生成三铬酸根离子 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$,甚至四铬酸根离子 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 。

CrO_4^{2-} 离子中的铬-氧键较强,不似正钒酸根 VO_4^{3-} 离子那样容易形成各种同多酸。铬酸比硫酸易形成多酸。除了铬酸浓度的影响同多酸的生成外,还受溶液的pH值的影响,在酸性溶液中也能形成比较简单的多酸根离子,只不过生成多酸的倾向不如钼、钨强,不过很少有四铬酸以上的同多酸。根据Udy^[3]所述,仅在稀溶液中存在一定量的 HCrO_4^- ,但是,其他人^[4,5]用拉曼光谱证明,不论是在稀溶液中,还是浓溶液中,均无 HCrO_4^- 存在。

硫酸根离子是由于硫酸或可溶性硫酸盐溶于水产生的。硫酸根是一个硫原子和四个氧原子通过共价键连接形成的四面体结构,硫原子以 sp^3 杂化轨道成键,硫原子位于四面体的中心位置上,而四个氧原子则位于它的四个顶点,一组S-O-S键的键角为 $109^\circ 28'$,S-O键的键长为144 pm。因硫酸根得到两个电子才形成稳定的结构,因此带负电。硫酸根离子的结构说法不一。根据高等教育出版社出版的《无机化学》(第四版)下册,“ SO_4^{2-} 离子呈正四面体结构,其中S-O键键长为149 pm,有很大程度的双键性质。”4个氧原子与硫原子之间的键完全一样。

纯硫酸是一种极性非常大的液体,其介电系数

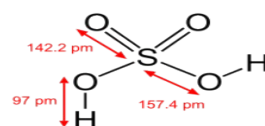
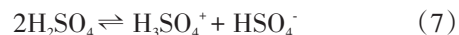


图1 硫酸结构式及键长

大约为100。硫酸分子与分子之间能够互相质子化,造成它极高的导电性,这个过程被称为质子自迁移。发生的质子自迁移过程是:



浓硫酸和水一样,自身自偶电离会产生一部分硫酸合氢离子 H_3SO_4^+ ,正是这一部分硫酸合质子,导致纯硫酸具有非常强的酸性。硫酸为强电解质,溶于水会迅速发生二级电离,产生2个 H^+ 和1个 SO_4^{2-} 。硫酸在水中的第一步电离生成1个 H^+ 和1个 HSO_4^- ,100%电离。第二步电离并不完全,在稀硫酸中,1 mol/L的硫酸其第二级电离约10%,也就是溶液中仍存在大量的 HSO_4^- 。即使是0.1 mol/L的 NaHSO_4 溶液, HSO_4^- 也只电离了约30%。总的来说,在稍强的酸性溶液中或 CrO_3 溶于水时,基本上只有 HCr_2O_7^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在;在单纯地硫酸溶液中,硫酸基本上以 HSO_4^- 形态存在。

2 镀铬理论

2.1 镀铬理论发展简介

在过去很长一段时间里,人们都认为六价铬基团在阴极上的放电分两步进行,即六价铬基团得到三个电子先被还原成三价铬离子,三价铬离子再得到三个电子才能在阴极上沉积出铬。1932年,Kasper^[6]首先提出铬酸阴极沉积是六价铬基团直接还原为金属铬,而无须通过中间态的机理,但是当时一直没有实验证明这一点。1935年,Rogers^[7]指出阴极膜及其pH值的重要性。他最早提出铬的电沉积离子不是电解液内的大量离子,而是阴极膜内的配位化合物。可能铬离子以 CrO_4^{2-} 的形式进入阴极膜,并且生成铬酸铬阳离子,然后沉积出金属铬。在形成阳离子配位化合物时, SO_4^{2-} 起着交换离子的作用。1947年,Snavey^[8]提出镀铬过程的胶体膜理论,必须在阴极表面上生成一层胶体膜,而这种膜的生成必须要有 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 同时存在, SO_4^{2-} 的溶膜作用、开孔作用是铬沉积不可缺少的条件。Weiner^[9]发展了胶体膜理论,他认为,阴极表面的金属会被铬酸钝化, SO_4^{2-} 或F的催化作用,是化学溶解作用

对阴极发生去钝化,并且得到了许多学者的认可。以前把直接参与阴极反应的络合物离子叫做表面络合物,目前部分图书把直接参与电极反应的离子称为电活性离子。胶体膜理论认为,六价铬还原为金属铬的电活性离子是 HCrO_4^- 。Snively^[8]还提出氢化物的形成与分解的理论:金属铬的最终还原要经过一种中间氢化物,这种氢化物寿命短,是在阴极膜上形成的。内应力超过金属的内聚力时,就会导致镀层出现裂纹。大多数厚的镀层是带有裂纹的,具有残余内应力。1949年Ogburn等人^[10]用放射性同位素 ^{51}Cr 进行研究,证实了在铬酸盐溶液中电沉积铬是由六价铬基团直接还原为金属铬的。1952年,Latimer^[11]在其著作中给出 Cr^{3+}/Cr 的还原电位是 -0.74 V , Cr^{2+}/Cr 的还原电位是 -0.91 V ,表明了二价铬盐还原为金属铬最困难;1956年,Udy^[12]在其著作中计算给出的 Cr^{3+}/Cr 的还原电位是 -0.9 V , Cr^{2+}/Cr 的还原电位是 -0.5 V ,表明了三价铬比二价铬盐还原为金属铬更困难;1964年,Levitan^[13]根据Udy的数据,选取六价铬还原为金属铬的标准电极电位 0.4 V ;1966年,Pourbaix^[14]从理论上计算出 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}$ 的还原电位是 0.3 V 。从六价铬还原为金属铬的标准电极电位(0.3 V)来看,比三价铬还原为铬的标准电极电位(-0.74 V)要正一些,比二价铬还原为铬的标准电极电位(-0.91 V)更正,也说明 CrO_3 最容易被还原。有人比较了热力学方面的数据,也发现六价铬还原为金属铬是比较容易的。1954年,Coughlin^[15]、1974年,Lowenheim^[16]给出了生成 CrO_3 及 $1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的自由能分别为 -506.264 kJ/mol 和 -1059.178 kJ/mol ,说明 CrO_3 比 Cr_2O_3 容易还原。1966年,Weiner^[9]比较阴极电流密度/电位曲线形状后认为, SO_4^{2-} 与 F^- 不是影响阴极膜的电化学机理,而是通过化学溶解作用对阴极发生去钝化,使阴极表面活化。这个观点得到了霍尔等人的赞同^[17]。



图2 SO_4^{2-} 对碱式铬酸铬胶体膜的溶解反应

在电极界面上 pH 值升高,有利于 Cr^{3+} 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶团,与六价铬一起生成了一层碱式铬酸铬阴极膜,即 $(\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4)$,覆盖在电极表

面,使电阻增加,故电流下降。这种溶解首先发生在局部,逐渐蚕食展开,由此露出的基体面积小,真实电流密度很高,极化作用大,铬的还原才能以一定速度进行。在新生的铬层表面上又会生成胶体膜,胶体膜的溶解和生成不断地循环进行,起了重要的调节作用。

1979年,霍尔提出了金属铬电沉积的硫酸根单端屏蔽机理^[1],认为有效催化剂为 HSO_4^- ,其核心是 HSO_4^- 与三铬酸分子的一端借助氢键封闭一端,裸露另一端。

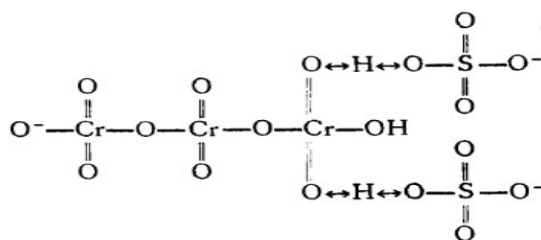
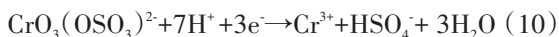


图3 HSO_4^- 与三铬酸负离子生成的配位化合物

目前,行业内主要承认霍尔提出的“单端屏蔽理论”。霍尔提出的镀铬电沉积理论认为:六价铬还原为金属铬的电活性离子是 $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ 。 $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ 通过扩散到达阴极表面的双电层的外平面,电子以量子力学隧道效应的方式在双电层中跃迁,迁移到双电层外平面的 $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ 的一端,使六价铬分步还原直至电沉积出铬。

随着物理化学理论的发展,有人从化学热力学数据和电极电位数据的计算,证明六价铬基团中的铬元素还原为金属铬是比较容易的。但是,镀铬的阴极过程相当复杂,六价铬基团中的铬元素经历了怎样的过程还原?如何向阴极表面传输?为什么 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 质量比偏离 $100/1$,镀液的电流效率和沉积速度都会下降?这些问题至今都未提出满意的电沉积理论^[18-19]。另外,对于镀铬及添加剂作用机理的研究相对较少,添加剂在镀液中以何种方式分解或参与阴极反应也都不了解。镀铬溶液中的六价铬基团以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 等阴离子形式存在时,阴极对它们有很强的排斥作用,使它们很难接近荷负电的阴极表面而发生电还原反应,因此可能存在一个化学转化步骤。

曹经倩^[20]引用了国外文献,Cotton等人^[21]认为: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能通过发生如下反应生成 $\text{CrO}_3(\text{OSO}_3)^{2-}$ 、 CrO_3Cl^- 、 $\text{CrO}_3(\text{OSO}_3)^{2-}$ 再在电极上还原成 Cr^{3+} 。



Bennoune 等人^[22]认为 CrO_3Cl 通过下述方式还原:



王先友^[23]则认为 Cr(VI) 能与 H_2SO_4 反应生成 $\text{Cr(VI)}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 的配位化合物,从而实现 Cr(VI) 基团往电极表面的传输。

以上这些理论有一个共同点,就是 H_2SO_4 与 Cr(VI) 生成了某种“配位化合物”,硫酸起配位剂的作用。那么,某种“配位化合物”究竟是什么?无机化学丛书^[24]提供了一些信息:“在铬酸盐、重铬酸盐溶液中,如同时存在硝酸、高氯酸以外的其它酸时,就可能生成取代铬酸”。1993年,Guro 等人^[25]研究了镀铬溶液中硫酸盐缔合物的组成和性质。认为六价铬与硫酸根离子在溶液中形成络合物,不同 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 比值时,在硫酸和铬酸衍生物之间形成的5种离子缔合物,改变了铬酸的还原能力。通过铬还原电流输出和铬酸不完全还原效率与离子缔合相关变量的关系,得出 HSO_4^- 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间通过氢键相连,只有 $\text{HSO}_4^- \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能够还原为金属铬。

2.2 对霍尔理论的异议

霍尔理论是目前被广泛认可,其缺陷也很明显:镀铬理论步骤很多,又无法对每一步骤进行验证;此机理实质上是多步机理: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr(OH)}_2 \rightarrow \text{CrO} \rightarrow \text{CrOHSO}_4^- \rightarrow \text{Cr} + \text{HSO}_4^-$, 与 Cr^{6+} 直接还原的实验结果不相符;氢键能很小,容易断裂,依靠氢键形成的“配位化合物”很不稳定;配位化合物都是以共价键配位,配位键是一种特殊的共价键,由成键原子中的一个原子单独提供共用电子对,还没有听说过依靠氢键生成的配位化合物。因此,配位化合物用氢键配位的说法依据还不足。其理由如下:

化学键存在于分子内,是将原子结合成分子的力;分子间作用力存在于分子间,是保持物质聚集状态的力,分子间力是范德华力,它们本质上都是静电引力,但大小相差几个数量级。通常化学键的键能在 125.4 ~ 836 kJ/mol 之间,而范德华力要比化学键弱得多,通常为几至几十 kJ/mol;氢键的键能在 41.8 kJ/mol 以下,比共价键的键能小得多,比范德华力稍大一些;氢键的键能与分子间的取向、诱

导或色散作用的吸引能量相当,其强度不到化学键的十分之一。氢键既存在于分子内又存在于分子之间,无论是哪种情况,它都不是形成分子的必要条件(破坏氢键只改变聚集状态而不使分子本身发生变化),而且它只存在于少数分子之间,大小又与其他分子间作用力相近,和化学键不是一个级别。因此,严格来说,氢键不属于化学键的范畴,而是属于分子间力的范畴,是一种比较强的、具有方向性的分子间作用力。既然氢键算不上化学键,那么就意味着没有生成新的化合物,也就是说, HSO_4^- 离子不能与三铬酸分子反应生成复杂的“配位化合物”。因此,霍尔理论的核心是错误的。

第1部分提到 Cr(VI) 总是以氧化物、含氧酸根、铬氧基等形式存在。在霍尔理论中,没有考虑铬氧基 (CrO_2^{2+}),只注意到了不同形态的含氧酸根,一开始就把铬氧基 (CrO_2^{2+}) 排除在理论之外,因此,霍尔理论是不全面的。

霍尔理论还处于理论假设的阶段,对镀铬的机理解释很模糊。在20世纪50~70年代,国外发表了较多的关于镀铬机理的研究文章,但是,由于镀铬的复杂性及缺少关于铬配位化学的信息的原因,使得几十年来没有再深入研究,类似的镀铬机理方面的论文很少,缺乏理论与实践的联系,根本就解释不了镀铬添加剂的作用机理。因此,探讨镀铬机理和添加剂的作用原理很有必要。

2.3 “生成硫酸铬酰”的理论

2.3.1 硫酸或氢氟酸在镀铬溶液中的作用

1998年笔者^[26]曾探讨过镀铬机理,认为镀铬溶液既不是单纯地铬酸溶液,也不是单纯地硫酸溶液,而是两种酸的混合溶液,存在一个转化步骤。 H_2SO_4 和 H_2CrO_4 发生了如下反应,生成四元环结构的硫酸铬酰 (CrO_2SO_4)。

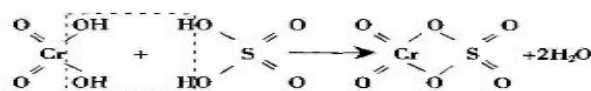


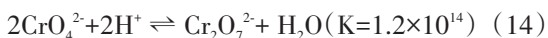
图4 四元环结构的硫酸铬酰

硫酸提供 H^+ , 铬酸提供 OH^- , 发生缩聚反应。即硫酸根提供孤电子对,铬酸分子中的铬原子提供空轨道,形成共价键,生成硫酸铬酰。铬酸酰实际就是氧化铬酰 (CrO_2)O, 三铬酸可看作酸式铬酸铬

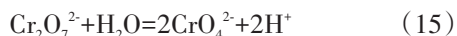
酞(CrO_2)(HCrO_4)₂, 硫酸铬酐可看作是硫铬杂多酸。当镀液温度较高时, 也会生成硫酸氢铬酸氢酯:



反应(13)的平衡常数是多少呢? 铬酸是二元强酸, 酸度接近于硫酸。也有人认为, 水溶液中的铬酸表现为中强酸。将铬酸盐溶液酸化, CrO_4^{2-} 离子则形成由两个四面体单元联接在一起的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子。重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)与铬酸根(CrO_4^{2-})离子在水溶液中存在以下平衡:



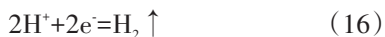
由于铬酸、硫酸性质非常相近, 大致可以推断出反应(13)的平衡常数约 1.2×10^{14} 。平衡常数很大, 表明反应(13)可以进行的很完全。重铬酸根离子与水发生水解反应的生成焓变化是正还是负?



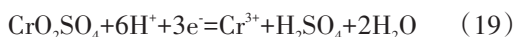
查表^[27]计算反应(15)的焓变化是: $\Delta H_{\text{R}}^0 = 2 \times (-863.16) - (-285.84) - (-1460.63) = 20.15 \text{ kJ/mol} > 0$ 。所以, 反应(15)是吸热反应, 但热效应不明显。意味着升高温度, 可以使水解反应(15)稍向右进行。

硫元素的电负性比铬元素大, 硫酸铬酐是极性分子, 铬酐基带正电荷, 硫酸根带负电荷, 与 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 相比, 阴极对硫酸铬酐分子的排斥作用减弱了, 使得六价铬基团容易接近阴极表面, 实现往电极表面的传输。在阴极界面上, 铬酐基的一端指向阴极表面, 硫酸根的一端指向溶液。 H_2SO_4 的作用就是改变六价铬基团的存在状态, 使不易电还原的 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转变为易于电还原的硫酸铬酐。虽然镀液中不同形态的含氧酸根是铬的主要存在形式, 但它们却不是放电离子; 镀液中的铬氧基(CrO_2^{2+})虽然含量少, 却是能够在阴极还原的离子。镀铬时在阴极上有三个反应:

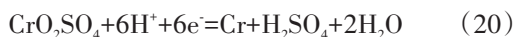
在阴极低电流区:



在阴极中电流区:



在阴极高电流区:



配位化合物电镀中, 直接在阴极放电的总是配位数较低的配位化合离子、中性分子、甚至是阳离

子。因为配位数较高的配位化合离子更强烈地受到双电层电荷的排斥作用, 导致配位化合位数较低的配位化合离子成为主要的反应离子^[19,28]。把硫酸铬酐看作表面配位化合物或活化配位化合物, 属于低配位配位化合物。而六元环的硫酸铬酸铬酐和八元环的硫酸二铬酸铬酐, 属于高配位配位化合物, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 是溶液中主要存在的离子基团。

所谓环张力是德国化学家 A. V. Baeyer 于 1885 年提出来的。当分子内键角偏离正常键角时会产生张力, 这种张力称为角张力。 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ 都可与 H_2SO_4 反应, 分别生成硫酸铬酸铬酐、硫酸二铬酸铬酐, 它们分别是六元环、八元环。它们的环张力比四元环大, 不太稳定。另一方面, 四元环的硫酸铬酐分子体积比六元环的硫酸铬酸铬酐和八元环的硫酸二铬酸铬酐小, 能更快地迁移到阴极表面, 所以优先电还原的物质应是硫酸铬酐。

从镀铬的本质上说, 镀铬过程是铬酐脱氧成为铬原子的过程, 凡是能够促进铬原子与氧原子之间的共价键脱离的措施, 都能促进铬的还原。在铬酸溶液中加入硫酸, 就是使 CrO_3 转变为 CrO_2^{2+} , 氧原子数目减少了, 铬酸的还原理所当然要容易些。

2.3.2 存在酐基的普遍性

不仅酸性溶液中六价铬能形成铬酐 $[\text{CrO}_2]^{2+}$ 、其它酸性溶液中的 $[\text{TiO}]^{2+}$ 、 $[\text{VO}_2]^+$ 、 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 、 $[\text{BiO}]^+$ 、 $[\text{ZrO}]^{2+}$ 、 $[\text{NbO}]^{3+}$ 、 $[\text{TaO}]^{3+}$ 、 $[\text{NO}]^+$ 、 $[\text{NO}_2]^+$ 等都是常见的阳离子。能形成某酐的元素都是亲氧能力很强的元素。钼酸盐或钨酸盐溶液酸化后形成的多酸根离子, 就是复杂的缩聚钼酸钼酐或缩聚钨酸钨酐; 磷钼杂多酸就是缩聚磷酸钼酐; 过去认为王水中就存在氯化亚硝酐; 尿素就是碳酐胺; 硫脲就是硫酐胺; 硫酸钛水溶液中就含有硫酸氧钛; 醋酸铀酐分子中就存在铀酐。

硝酸在稀溶液及中等浓度的溶液中, 都电离成 H^+ 和 NO_3^- , 有强酸的所有特性。但是, 在高浓度时, 它的行为却就象碱 $[\text{NO}_2]\text{OH}$ 那样。在溶液中确实存在 $[\text{NO}_2]^+$, 特别是当有硫酸同时存在时。当硝酸与硫酸混合酸作用于有机化合物时, $[\text{NO}_2]^+$ 起着硝化剂的作用。硝酸的碱性可以用高氯酸盐 NO_2ClO_4 的生成来证明。在亚硝酸的酸性溶液中有 $[\text{NO}]^+$ 存在, $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ = [\text{NO}]^+ + \text{H}_2\text{O}$, 在 20 °C 时, 此可逆反应的平衡常数 $K = 2 \times 10^{-7}$ 。 $[\text{NO}_2]^+$ 的存在是硝酸具有

氧化性的重要原因, $[\text{NO}]^+$ 的存在是亚硝酸具有钝化性的重要原因。总之,酰基的存在是比较广泛的。

3 结 语

镀铬这样一个镀种,溶液成分虽然很简单,阴极过程机理却很复杂。目前人们对它的认识还很肤浅,最近几十年的镀铬理论大多是一些推论,主要成绩有:清楚了六价铬是直接还原还是分步还原的,阴极膜是否有用,以及改善镀液性能的多种措施。传统镀铬机理对许多问题的解释不能令人满意,更不能解释镀铬添加剂的作用原理,有许多问题还需要进一步探索。只有在镀铬机理的研究进一步完善后,才能从理论的高度来指导镀铬的生产。镀铬机理的研究还须要依赖基础化学理论的发展,而基础化学理论的发展需要多长时间?不好确定时间表,也许是几十年、上百年!

参考文献

- [1] Hoare J P. On the mechanisms of chromium electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(2):190-199.
- [2] Radnai T, Dorgai C. An X-ray diffraction study of the structure of di-and trichromate ions in solutions used for electrochemical chromium deposition[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(7):1239-1245.
- [3] Udy M J. Chromium vol. I[M]. New York: Reinhold, 1956.
- [4] Michel G, Machiroux R. Raman spectroscopic investigations of the $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ equilibrium in aqueous solution[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1983, 14(1): 22-27.
- [5] Michel G, Cahay R. Raman spectroscopic investigations on the chromium(VI) equilibria part 2⁺-species present, influence of ionic strength and $\text{CrO}_4^{2-}-\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ equilibrium constant[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1986, 17(6):76-81.
- [6] Kasper C. The structure of the chromic acid plating bath: the theory of chromium deposition[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1932, 9: 353-375.
- [7] Rogers R R. Studies in the theory of chromium electrodeposition[J]. Transactions of the Electrochemical Society, 1935, 68(1):391-415.
- [8] Snively C A. A theory for the mechanism of chromium plating: a theory for the physical characteristics of chromium plate[J]. Transactions of the Electrochemical Society, 1947, 92(1):537-577.
- [9] Weiner R. Theory of electrolytic Chromium Deposition[J]. Metal Finishing, 1966, 64(3):46-49.
- [10] Ogburn F, Brenner A. Experiments in chromium electrodeposition with radioactive chromium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1949, 96(6): 347-352.
- [11] Latimer W M. Oxidation Potentials[M]. New York: Prentice Hall Inc., 1952.
- [12] Udy M J. Chromium Vol. II: Metallurgy of Chromium and Its Alloys[M]. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956.
- [13] Levitan J. Formation of polynuclear species during the electroreduction of chromic acid[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1964, 111(3):286-289.
- [14] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions[M]. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [15] Coughlin J P. Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy. XII. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides[M]. Washington: United States Government printing office, 1954.
- [16] Lowenheim F A. Modern Electroplating[M]. New York: Wiley, 1974.
- [17] Hoare J P, Holden A H, Laboda M A. On the kinetics of high speed plating of chromium[J]. Plating and Surface Finishing, 1980, 67(3):42-46.
- [18] 关山, 张琦, 胡如南. 电镀铬的最新发展[J]. 材料保护, 2000, 33(3):1-3.
- [19] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [20] 曹经倩. 镍铬合金共沉积的电化学研究[J]. 材料保护, 1993, 26(1):11-15.
- [21] Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry[M]. New York: John Wiley and Sons, 1966.
- [22] Bennoune A, Durand B, Vittori O. Influence des ions chlorure sur la reduction electrochimique du chrome(VI)[J]. Electrochimica Acta, 1986, 31(7):831-835.
- [23] 王先友, 蒋汉瀛, 郭炳昆. 非晶态铬镀液的电化学研究[J]. 材料保护, 1996, 29(7):1~3.
- [24] 申泮文, 车云霞, 罗裕基, 等. 无机化学丛书第八册-钛分族钒分族铬分族[M]. 北京:科学出版社, 2018.
- [25] Guro V, Shluger M A, Khodzhaev O F, et al. On the role of ionic associates in chromium plating electrolyte[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 1993, 9:20.
- [26] 吴双成. 对电镀技术中几个问题的探讨[J]. 上海电镀, 1998, (4):17~20.
- [27] 江琳才. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1984.
- [28] 胡信国, 李桂芝. 现代防护与装饰性电镀[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1989.