

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Т. КУДРЯВЦЕВ и Г. В. ЭРШЛЕР

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ОСАДКОВ  
ЦИНКА НА КАТОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 III 1950)

В гальванотехнике в последнее время появился большой интерес к вопросам получения из ванн плотных осадков металлов с блестящей поверхностью без последующей полировки. Особое значение (техническое и экономическое) этот процесс имеет при покрытии металлами с защитно-декоративной целью или с целью повышения отражательной способности поверхности изделий специального назначения. Большинство рецептов, приведенных в литературе для блестящего цинкования<sup>(1-4)</sup> и никелирования<sup>(5-7)</sup>, указывает на то, что главным фактором, обуславливающим образование на катоде блестящих осадков, являются специальные добавки к электролиту. Однако, несмотря на большое число исследованных и предложенных для этой цели добавок, механизм их действия нельзя считать точно установленным, так как указания различных авторов на структуру и, главным образом, текстуру блестящих осадков весьма неполны и в отдельных случаях разноречивы.

Как было показано Н. Т. Кудрявцевым и А. А. Никифоровой<sup>(1)</sup>, блестящие осадки цинка на изделиях несложной конфигурации можно получать любой толщины из раствора серноокислых солей цинка и алюминия с добавкой 2,6- (и 2,7)-дисульфонафталиновой кислоты при комнатной температуре (20—25°), повышенных плотностях тока (3—10 а/дм<sup>2</sup>) и перемешивании электролита сжатым воздухом.

В настоящей работе нами было исследовано влияние различных сульфопроизводных нафталина на катодную поляризацию в растворах серноокислого цинка и установлено, что эта зависимость невелика и не обнаруживает какой-либо закономерности.

Установлено также, что блестящие осадки цинка, полученные из электролита с добавкой 2,6- (и 2,7)-дисульфонафталиновой кислоты имеют явно выраженную текстуру с ориентировкой кристаллов по гексагональным осям, в то время как матовые осадки, полученные из того же электролита без специальной добавки, текстуры не имеют.

Исследования природы вещества, способствующего образованию блеска в осадке, показали, что действует сама дисульфонафталиновая кислота, а не примеси к ней. На основании полученных данных может быть высказано следующее предположение о механизме образования блестящих осадков цинка. Как сама дисульфонафталиновая кислота, так и ее соли не дают коллоидных растворов. Поэтому их действие нельзя объяснить адсорбцией коллоидных частиц на растущих кристаллах. Образование каких-либо комплексов органических веществ с ионами металла в растворе здесь также, повидимому, не имеет места, так как концентрация вводимых добавок во много раз меньше концентрации ионов цинка. Можно полагать, что влияние добавок дисульфонафталиновых кислот

связано с их способностью адсорбироваться на осаждаемом металле в молекулярном состоянии. Однако в данном случае нельзя считать, что при этом образуется сплошной адсорбционный слой на поверхности металла. Как было показано в работе М. А. Лошкарева и А. Крюковой<sup>(8)</sup>, образование такого слоя приводит к резкому снижению предельных токов, что не наблюдалось в наших опытах. Повидимому, адсорбция органических молекул происходит лишь на определенных гранях кристаллов, задерживая их рост, подобно тому, как это наблюдалось А. Т. Ваграмяном<sup>(9)</sup> при осаждении серебра. Неодинаковая скорость роста кристаллов в направлении различных осей, как известно<sup>(10)</sup>, приводит к образованию текстуры в поликристаллическом осадке. Так как по полученным нами данным микро- и рентгеноструктурного анализа блестящие осадки цинка имеют определенную ориентацию кристаллов, то, повидимому, это последнее и является основной причиной блеска.

Из такого представления о механизме влияния органических добавок следует, что блестящие осадки должны получаться только при относительно высоких плотностях тока ( $D_k = 3$  а/дм<sup>2</sup>), что и наблюдалось в наших опытах с электролитами в присутствии добавок дисульфонафталиновых кислот. При низких плотностях тока адсорбция дисульфонафталиновой кислоты на некоторых гранях не может вызывать значительного изменения (снижения) скорости их роста по сравнению с другими, так как скорость роста неактивированных граней в этом случае также невелика. С повышением плотности тока скорость выделения металла на активных гранях увеличивается, в то время как пассивированные грани растут с прежней скоростью. Таким образом, при повышенных плотностях тока создаются благоприятные условия для преимущественной ориентации кристаллов и образования блестящих осадков, что согласуется также с данными других исследователей<sup>(11, 12)</sup>. В пользу такого объяснения говорит и тот факт, что с повышением температуры блеск осадков цинка значительно снижается или появляется при очень высоких плотностях тока. Очевидно, что при повышенной температуре (40—45°) адсорбция дисульфонафталиновой кислоты сильно снижается, и вызываемое ею уменьшение скорости роста некоторых граней кристаллов сказывается на качестве осадка лишь при очень большой скорости роста других (не пассивированных) граней, т. е. при очень высоких плотностях тока.

Институт физической химии

Академии наук СССР и

Московский химико-технологический институт

им. Д. И. Менделеева

Поступило

14 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова, Тр. совещ. по вопрос. коррозии и борьбы с ней, изд. АН СССР, 1940, стр. 231; Коррозия и борьба с ней, № 5—6 (1939).
- <sup>2</sup> А. Н. Мхитарьян, Авиапромышленность, № 11 (1938).
- <sup>3</sup> Б. Н. Лесова, Картоотека ТЕХСО, № 1896/57, серия 3, 1941.
- <sup>4</sup> Szelove, Met. Ind., № 11 (1936).
- <sup>5</sup> Д. В. Степанов и И. П. Лященко, ЖПХ, 14, 3 (1941).
- <sup>6</sup> Н. Т. Кудрявцев и О. М. Королькова, Матер. по обмену техн. опыт., в. 6, ЦБТИ НКЭП СССР, 1945; Н. Т. Кудрявцев, О. М. Королькова и В. В. Федуркин, ЖПХ, 22, № 6 (1949).
- <sup>7</sup> E. Raub u. M. Wittum, Zs. f. Elektrochem., 46, 2 (1940); A. W. Hotherhall, Electroplat. in USA Met. Ind., 68, 23 (1946).
- <sup>8</sup> М. А. Лошкарев и А. Крюкова, ЖФХ, 23, 2 (1949).
- <sup>9</sup> А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805 (1940); ЖФХ, 19, в. 6 (1945).
- <sup>10</sup> К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Тр. 2-й конференции по коррозии металл., изд. АН СССР, 2, 1943.
- <sup>11</sup> С. М. Кочергин, ЖТФ, 16, 1325 (1946).
- <sup>12</sup> С. П. Макарьева, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5—6, 1211 (1938); ЖФХ, 17, 169 (1943).