

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 (¹⁻⁴) и никелирования (⁵⁻⁷), указывает на то, что главным фактором, обусловливающим 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 (¹), блестящие осадки цинка на изделиях несложной конфигурации можно получать любой толщины из раствора сернокислых солей цинка и алюминия с добавкой 2,6- (и 2,7)-дисульфонафталиновой кислоты при комнатной температуре (20—25°), повышенных плотностях тока (3—10 а/дм²) и перемешивании электролита сжатым воздухом.

В настоящей работе нами было исследовано влияние различных сульфопроизводных нафталина на катодную поляризацию в растворах сернокислого 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 осьям, 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⁽⁸⁾, 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⁽⁹⁾ при осаждении серебра. Неодинаковая скорость роста кристаллов в направлении различных осей, как известно⁽¹⁰⁾, 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 ($D_k = 3 \text{ а/дм}^2$), 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 непассивированных 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^(11, 12). 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 оказывается на качестве осадка лишь при очень большой скорости роста других (не пассивированных) граней, т. е. при очень высоких плотностях тока.

входит в

Институт физической химии Академии наук ССРП

Поступило 14 II 1950

Академии наук ССРП
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ 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). ² А. Н. Мхитарьян, Авиапромышленность, № 11 (1938). ³ Б. Н. Лесова, Картотека TEXCO, № 1896/57, серия 3, 1941. ⁴ Sizelove, Met. Ind., № 11 (1936). ⁵ Д. В. Степанов и И. П. Лященко, ЖПХ, 14, 3 (1941). ⁶ 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). ⁷ E. Raub и M. Wittum, Zs. f. Elektrochem., 46, 2 (1940); A. W. Hothersall, Electroplat. in USA Met. Ind., 68, 23 (1946). ⁸ М. А. Лошкарев и А. Крюкова, ЖФХ, 23, 2 (1949). ⁹ А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805 (1940); ЖФХ, 19, в. 6 (1945). ¹⁰ К. М. Горбунова и П. Д. Даников, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, изд. АН СССР, 2, 1943. ¹¹ С. М. Чергин, ЖТФ, 16, 1325 (1946). ¹² С. П. Макарьева, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5—6, 1211 (1938); ЖФХ, 17, 169 (1943).