

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЦИНКА
ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ АММИАКАТОВ

А. Левин

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова, Свердловск

Введение

Ванна для гальванического цинкования, содержащая в качестве основных компонентов серноокислый цинк, аммиак и серноокислый аммоний, дает настолько хорошие покрытия, что с успехом может заменить цианистую¹. Входящие в состав этой ванны соединения образуют устойчивый комплекс, обеспечивающий длительную эксплуатацию электролита в цеховых условиях.

В связи с этим представляло интерес изучить характер катодной поляризации при осаждении цинка из комплексных аммиакатов. Необходимо было проследить, как отражается на величине поляризации изменение концентрации составных частей ванны, и поставить в связь характер этих изменений с условиями, выбранными при эксплуатации.

Касаясь здесь вопросов, связанных с электродными процессами, следует указать, что ранее нами² была изучена поляризация цинка при электролизе простых солей. Были сняты суммарные поляризационные кривые (I/η) для случая совместного разряда цинка и водорода, определены выходы по току и величина коррозии. В работе было показано, что изменение катодного потенциала с плотностью тока подчиняется в основном уравнению концентрационной поляризации с требуемым теорией предлогарифмическим коэффициентом ($\frac{RT}{nF}$). Позднее О. Есин³ показал, что разряд цинка в цинкатых и цианистых электролитах сопровождается поляризацией, обязанной замедленной диссоциации комплексных ионов. К аналогичному заключению для цианистых электролитов пришел и Пинес⁴, применявший капельный электрод. Что касается аммиачных комплексных растворов, то, например, для меди⁵ установить характер катодной поляризации не представлялось возможным вследствие того, что здесь значительная часть тока расходовалась на перезарядку ионов ($\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$). В случае же осаждения серебра из таких растворов имела место главным образом концентрационная поляризация⁶. Изложенное побудило нас предпринять исследование кривых потенциал—плотность тока для катодного процесса в ванне, содержащей аммиачный комплекс цинка.

Методика эксперимента

Определение хода поляризационных кривых производилось в электролизере, приведенном на фотографии (см. рис. 1). В качестве электрода сравнения применялся каломелевый электрод, соединенный с поляризуемым электродом через два промежуточных сосуда, содержащих насыщенный хлористый калий и испытуемый электролит (для элиминирования диффузионных потенциалов). Измерение э.д.с. цепи катодного ответвления осуществлялось прямым компенсационным методом с помощью потенциометра типа „Рапс“ и зеркально-баллистического гальванометра, как нуль-инструмента. Значения плотности тока, отвечающие предельным условиям, определялись непосред-

ственно из опытов. Наступление I_k на катоде всегда сопровождалось заметным увеличением напряжения при сравнительно небольших изменениях силы тока.

Имея в виду то обстоятельство, что увеличение активной поверхности электрода после изменения силы тока происходит не сразу, поляризационные кривые по времени снимались сравнительно быстро (в течение 10 минут до 20 точек). При этом во всем диапазоне применяемых плотностей тока

и даже при близких и равных предельным условиям поверхность электрода оставалась гладкой, а осадки мелкокристаллическими (комплексные соли). В части опытов поляризационные кривые снимались в обратном порядке (от больших плотностей тока к малым). Так обеспечивалась хорошая воспроизводимость опытов.

Катодный потенциал при заданной плотности тока с учетом только концентрационной поляризации, как известно⁶, определяется уравнением:

$$E = E_0 + \eta = E_0 + \frac{0,0002 T}{n} \cdot \lg \left[1 - \frac{(1 - x n_{Me})^{\delta}}{n F \Delta C_0} \cdot I_k \right] \quad (1)$$

Если обозначить

$$\frac{(1 - x n_{Me})^{\delta}}{n F \Delta C_0} = K,$$

то, согласно уравнению (1), величина концентрационной поляризации при 18° будет равна:

$$\eta = 0,029 \lg (1 - K I_k) \quad (2)$$

Для проверки уравнения (2) по опытным данным были подсчитаны величины η и $\lg (1 - K I_k)$, при этом величина K определялась согласно отношению

$$K = \frac{1}{I_k}.$$

Найденные таким образом значения η и $\lg (1 - K I_k)$ наносились на оси координат.

Результаты опытов и их обсуждение

Комплексный катион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ образуется при растворении простых солей цинка в аммиаке. Константа неустойчивости указанного комплекса, согласно ряду исследований, оказалась равной:

$$K = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Испытанные растворы готовились из сернокислого цинка и концентрированного аммиака. В целях увеличения электропроводности в электролит вводился сернокислый аммоний (до 40 г/л).

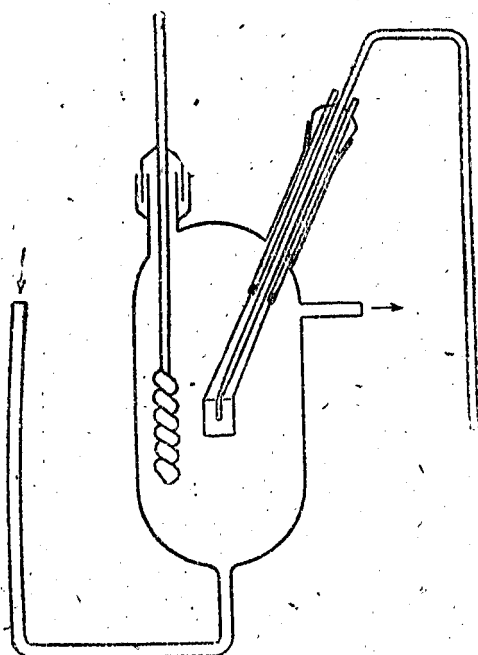


Рис. 1. Электролизер с твердым катодом. Катод при помощи электролитического ключа с тонко оттянутым капилляром, плотно прижат к электродной поверхности, соединяется с электродом сравнения.

Сначала был приготовлен электролит с тем же соотношением основных компонентов, которое бралось при гальваническом цинковании (1):

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 30 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 40 г/л; NH_4OH (25%) — 200 г/л.

Опыты проводились при комнатной температуре. Кривая I/η , полученная при измерении поляризации в этом растворе, изображена на рис. 2.

Как видно из графика, поляризационная кривая может быть разделена на три ветви: 1) область равномерного изменения потенциала; 2) область

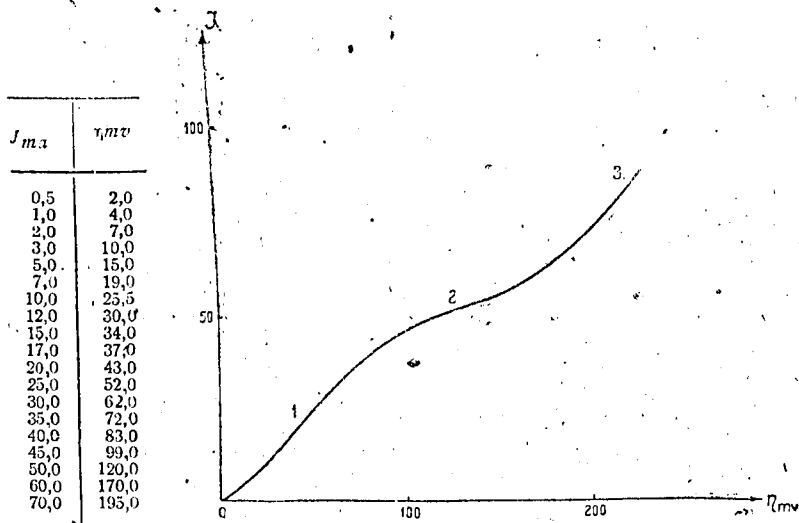


Рис. 2. Раствор $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 30 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 40 г/л; NH_4OH 200 мл/л без перемешивания

непропорционального нарастания поляризации; 3) участок плавных и равномерных изменений потенциала.

В дальнейшем было выяснено, что первая ветвь кривой соответствует преимущественно осаждению цинка, вторая — предельной плотности тока, третья — преимущественно выделению водорода.

То, что I_c здесь недостаточно явно выражена, объясняется, повидимому, тем, что даже в области преимущественного своего выделения цинк разряжается совместно с водородом (как это было показано измерением выходов по току). Поэтому переход к предельным условиям для осаждения цинка здесь может быть менее ярко выражен, чем в тех случаях, когда разряд катионов Zn^{++} идет с выходами по току, близкими к 100%.

Равновесный потенциал цинкового электрода в этом электролите очень электроотрицателен (—1,300 — 1,310), и естественно, что даже в начальной области кривой осаждение цинка идет с выделением водорода.

Учитывая последнее обстоятельство, необходимо было для получения поляризационных кривых, характеризующих поведение собственно цинка, производить определение выходов по току его. На рис. 3 приведены данные, характеризующие катодный выход по току металла в зависимости от плотности тока. Как видно из графика, он во всем диапазоне примененных плотностей тока не превышает 85,6%.

Своеобразный характер зависимости выхода по току от плотности тока объясняется тем, что в аммиачных растворах цинк корродирует.

Следует отметить ту особенность, что в свежеприготовленном электролите и в растворе, длительное время стоявшем без употребления, цинкование происходит по-разному. В свежеприготовленном электролите осаждение цинка идет с заметными выходами по току при очень малых I (например,

при $I_k = 3 \text{ mA}$ выход по току равен 51%); в электролите, длительно стоявшем, при очень малых плотностях тока, выделяется один водород и цинк впервые начинает осаждаться только при 7—10 mA (при равной поверхности электрода). Как удалось выяснить, такая особенность также вызывалась коррозионными процессами, возникающими в электролите.

Вообще скорость коррозии в аммиачной ванне довольно велика. Так, слой цинка в 20 μ , осажденный на платине, будучи оставлен в ванне без тока, растворяется в течение 1,5—2 часов. Как видно из кривой I/η , величина

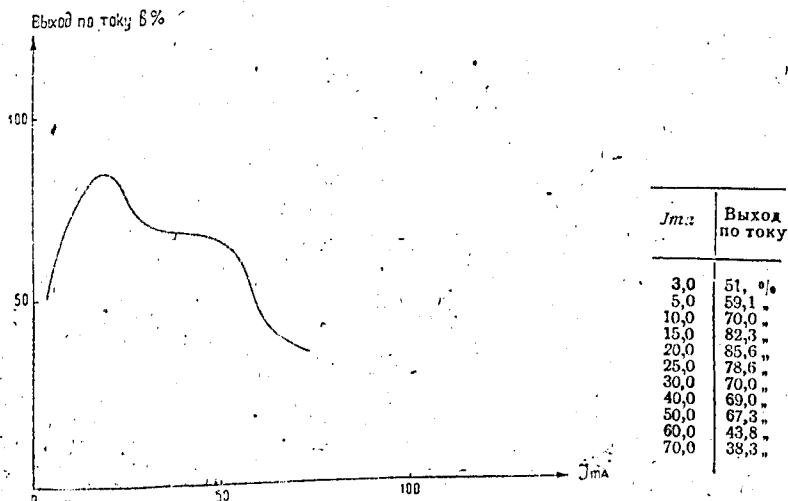


Рис. 3. Зависимость выхода по току от плотности тока

поляризации в интересующей нас области (область преимущественного осаждения цинка) значительна (порядка 25 до 120 mV).

Анализируя опытные данные, мы установили, что уравнение концентрационной поляризации, будучи уложенным в координатах $\eta/\lg(1 - \frac{I}{I_p})$, дает прямую, но с коэффициентом, превышающим теоретический (0,06 вместо 0,029).

В связи с этим необходимо было проследить, в какой мере поляризация при осаждении цинка обязана концентрационным явлениям. Для этого было поставлено несколько опытов с перемешиванием электролита.

На рис. 4 даны две поляризационные кривые, полученные без перемешивания *a* и с перемешиванием раствора *b* одной и той же концентрации. Нетрудно видеть, что циркуляция снимает большую часть поляризации и отдаляет предельную плотность тока. Таким образом, осаждение цинка, если не целиком, то в значительной степени обусловлено концентрационными явлениями.

Далее некоторый интерес представляли опыты электролиза при различном содержании основного компонента электролита — сернокислого цинка.

На рис. 5 представлены кривые I/η , полученные при осаждении цинка из растворов:

1. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —15 г/л; NH_4OH (25%)—150 мл/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —40 г/л
2. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —30 г/л; NH_4OH (25%)—150 мл/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —40 г/л
3. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —60 г/л; NH_4OH (25%)—150 мл/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —40 г/л

Как видно из рис. 5, предельные плотности тока для цинка здесь также неясно выражены. Что же касается влияния концентрации цинковых ионов, то увеличение их содержания отдаляет предельную плотность тока, но не пропорционально концентрациям (как это бывает в случае чисто концентрационной поляризации).

Приведенный экспериментальный материал позволяет сделать тот вывод, что при осаждении цинка из комплексных аммиачных электролитов наряду с концентрационными изменениями, повидимому, имеют место и другие затруднения.

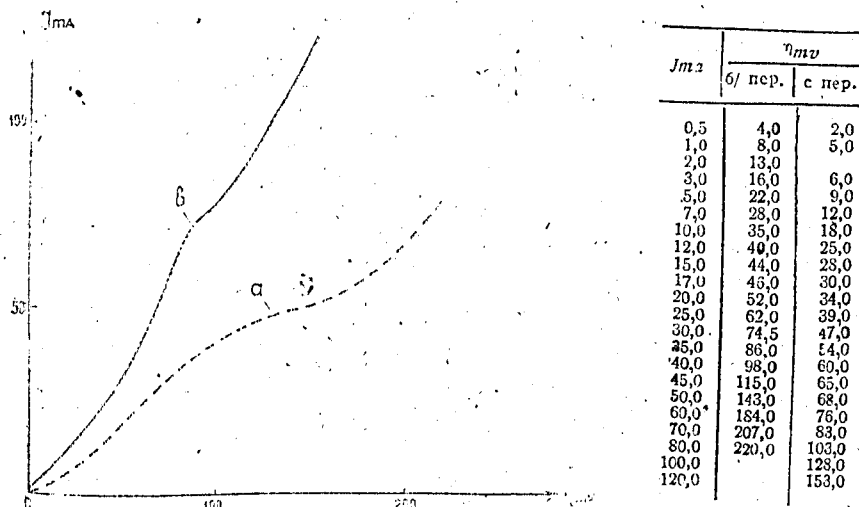


Рис. 4. Раствор: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 200 мл/л
а — без перемешивания; б — с перемешиванием

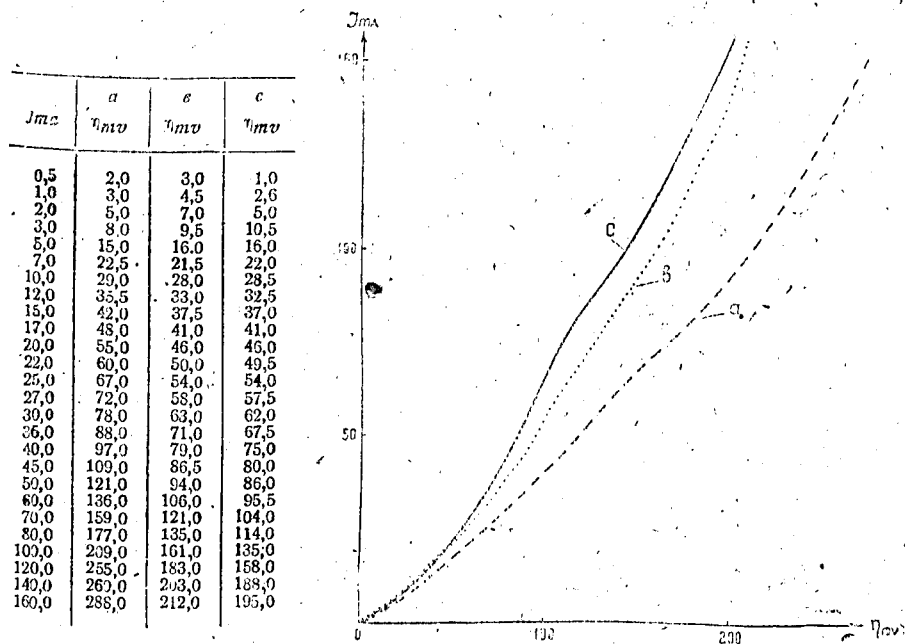


Рис. 5. а) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 15 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 150 мл/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л
б) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 150 мл/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л
с) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 60 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 150 мл/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л

Существенно отметить, что равновесные потенциалы при осаждении цинка меняются закономерно с изменением концентрации $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Так, при концентрации его в 15 г/л потенциал составляет 1,320 В; при 30 г/л — 1,300 В, при 60 г/л — 1,245 В. Как видно из табл. 1, сравнение значений

равновесных электродных потенциалов цинка показывает сравнительно большую устойчивость аммиачного комплекса даже по отношению к цианистому и цинкатному электролиту.

ТАБЛИЦА 1

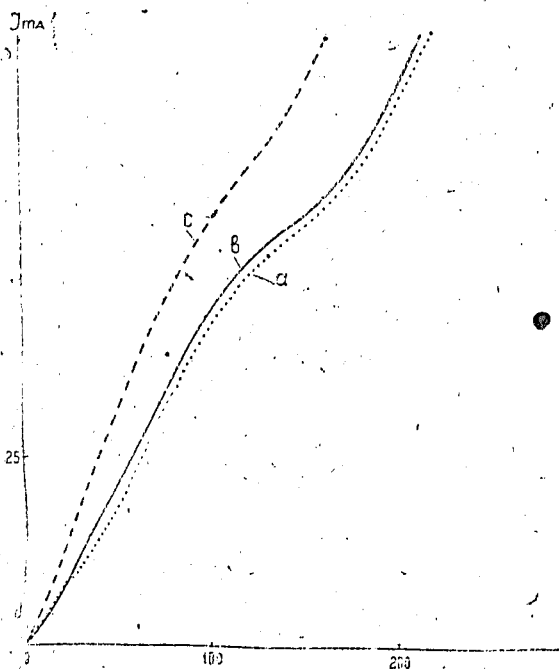
Изменение равновесного потенциала цинка в зависимости от комплексобразователя при 20°

Состав соединения	Концентрация	E_0 вольт
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5 н.	— 0,852
$K_2Zn(CN)_4$	0,1 "	— 1,038
K_2ZnO_3	0,3 "	— 1,184
$[Zn(NH_3)_4]SO_4$	0,5 "	— 1,286

Наконец, интересно было рассмотреть влияние концентрации комплексобразователя на величину поляризации. С этой целью были проведены опыты с растворами, которые отличались друг от друга содержанием свободного аммиака.

На рис. 6 приведены данные опытов с электролитами, составленными из:

1. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 75 мл/л
2. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 100 мл/л
3. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; $NH_4OH(25\%)$ — 200 мл/л



j_{ma}	a η_{mv}	б η_{mv}	в η_{mv}
0,5	2,0	3,0	1,0
1,0	4,0	5,0	2,0
2,0	7,0	9,0	5,0
3,0	11,0	12,5	7,0
5,0	17,0	18,0	11,0
7,0	25,0	23,0	14,0
10,0	30,0	30,0	18,0
12,0	35,0	33,0	22,0
15,0	43,0	37,0	26,0
17,0	47,0	43,0	29,0
20,0	52,0	48,0	33,0
22,0	57,0	51,0	36,0
25,0	62,0	57,0	40,5
27,0	67,0	63,0	43,5
30,0	73,0	68,0	49,0
35,0	84,0	80,0	56,0
40,0	93,0	90,0	65,0
45,0	106,0	102,0	73,0
50,0	121,0	114,0	86,0
60,0	163,0	155,0	117,0
70,0	199,0	195,0	144,0
80,0	201,0	215,0	164,0

Рис. 6. Растворы: а) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; NH_4OH — 75 мл/л
 б) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; NH_4OH — 100 мл/л
 в) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 30 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 40 г/л; NH_4OH — 200 мл/л
 а) $E_0 = -1,168$ В
 б) $E_0 = -1,285$ В
 в) $E_0 = -1,340$ В

На поляризационных кривых можно видеть, что с увеличением концентрации аммиака поляризация несколько уменьшается, хотя предельная плотность тока для цинка остается как будто неизменной.

Что же касается равновесных потенциалов, то они меняются соответственно концентрациям комплексообразователя, становясь более электроотрицательными с добавкой аммиака.

Сопоставление поляризационных кривых, полученных в случае осаждения цинка из аммиачных комплексных электролитов, с таковыми для простых солей показывает их идентичный характер (см., например, кривую $Zn + H_2$ на рис. 7) за тем исключением, что по абсолютной величине поляризации в комплексных электролитах больше.

ВЫВОДЫ

1. Приведены измерения катодной поляризации и выходов по току цинка при электролизе комплексных аммиаков.
2. Установлено, что поляризация при осаждении цинка из аммиачных растворов довольно велика, но в значительной степени она, как и в растворах простых солей, обязана концентрационным явлениям.
3. Равновесный потенциал цинка в аммиачных растворах также относительно велик и становится все более электроотрицательным с ростом концентрации комплексообразователя.
4. Кривая выходов по току цинка, в зависимости от плотности тока, имеет своеобразный вид, объясняемый заметным процессом коррозии цинка в аммиачных растворах.

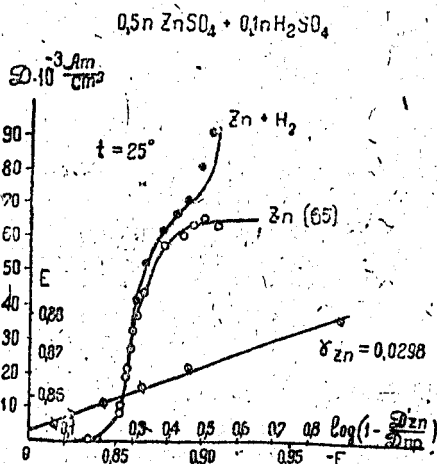


Рис. 7

CATHODE POLARIZATION IN THE DEPOSITION OF ZINC FROM COMPLEX AMINOCOMPOUNDS

A. Levin

Summary

1. Measurements on the cathode polarization and the yields of zinc calculated on the current are reported in the electrolysis of complex aminocompounds.
2. It has been found that in the deposition of zinc from ammoniacal solutions polarization is considerable, but just as in the solutions of simple salts it is due to concentration phenomena.
3. The equilibrium potential of zinc in ammoniacal solutions is also considerable and becomes more and more electronegative with an increase in the concentration of the compound forming the complex.
4. The curve showing the variation of the yield of zinc calculated on the current with the density of the current has a peculiar character that can be explained by a marked corrosion of zinc in ammoniacal solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Левин. Вестник машиностроения, в печати (1943). — 2. О. Есин и А. Левин. ЖОХ, 6, 1939 (1936). — 3. О. Есин, ЖФХ, 17, 159 (1943). — 4. Pines. J. Coll. trav. Chim., 1, 429 (1929). — 5. А. Левин. ЖФХ, 15, 948 (1941). — 6. А. Левин. ЖФХ, в печати.

Поступило в Редакцию
2 ноября 1943 г.