

Установленные закономерности позволяют считать целесообразным использовать для травления алюминия растворы с высокой концентрацией CrO_3 с добавками HF и сильную кислоту, не образующую комплексов с Al^{3+} и Cr^{3+} и не активирующую поверхность алюминия.

1. Шербаков А. М. Влияние концентрации фторид-ионов при растворении алюминия в хромовой кислоте.— Журн. прикл. химии, 1982, 55, № 8, с. 1719—1722.
2. Савельев С. С. Исследование адсорбционной активности анионов в хромовом электролите методом потенциометрического титрования.— Электрохимия, 1980, 16, № 11, с. 1660—1666.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.— 323 с.
4. Deltombe B. E., Pourbaix M. Potential pH diagram of the system $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$.— Corrosion, 1958, 14, p. 496—500.
5. Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Фатеев Ю. В. Термодинамика некоторых окислительно-восстановительных равновесий в системе $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$.— Защита металлов, 1975, 11, № 3, с. 300—303.
6. Rabbo M. F. A., Richardson J. A., Wood G. C. A study of conversion coating development on aluminium in chromate/fluoride solutions.— Corros. Sci., 1978, 18, N 2, p. 117—123.

Житомирский
педагогический институт

Поступила
8.09.82

УДК 541.136.62:547.392.4+541.138.3:546.47

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНКА В ДВУХСЛОЙНОЙ ВАННЕ

М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко

Известен метод получения тонкодисперсного цинкового порошка в двухслойной электролитической ванне из его муравьинокислой соли [1]. Однако невысокая растворимость формиата цинка затрудняет электрохимический процесс. Нами была показана возможность получения тонкодисперсного порошка цинка в двухслойной ванне из раствора хлорида цинка и определены условия образования такого порошка с выходом по току 95—97% [2], что значительно превышает выход по току при использовании в качестве электролита муравьинокислого цинка (около 60% [1]).

В предлагаемой работе приводятся данные исследования кинетических закономерностей катодного выделения цинка на вращающемся дисковом катоде из нержавеющей стали марки 1X18H10T. Электролит представлял собой раствор хлорида цинка марки «х. ч.» концентрации 0,1 моль/л, подкисленный для подавления гидратообразования [2]. Верхний слой состоял из растворов олеиновой кислоты марки «ч.» в толуоле марки «ос. ч.». В качестве анода использовали цинковую пластину. Кинетику электровосстановления катионов цинка из раствора хлористого цинка изучали методом поляризационных измерений в потенциостатическом режиме с применением потенциостата П-5848 с автоматической записью кривых. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Из растворов простых солей цинк выделяется с относительно невысоким перенапряжением [3]. Согласно этим данным, на стальном катоде (рис. 1, кривая 1) в отсутствие верхнего органического слоя на поляризационной кривой наблюдаются резкие перегибы в сторону положительных потенциалов, что является следствием роста грубодендритного осадка, вызывающего резкое падение катодного потенциала. Падение потенциала приводит к появлению еще более крупных частиц. В результате предельный ток диффузии оказывается недостижимым. Вращение катода (рис. 1, кривая 2) приводит к облегчению разряда

металлических ионов вследствие уменьшения толщины диффузного слоя. Наличие верхнего толуольного слоя, не содержащего олеиновую кислоту (рис. 2, кривая 1), на поляризации катода практически не сказывается, поскольку толуол и бензол адсорбируются только при сильной положительной поляризации электрода в результате взаимодействия π -электронов ароматического ядра с положительным зарядом электрода. При катодной поляризации молекулы этих соединений с поверхности электрода десорбируются [4]. Введение в верхний слой олеиновой

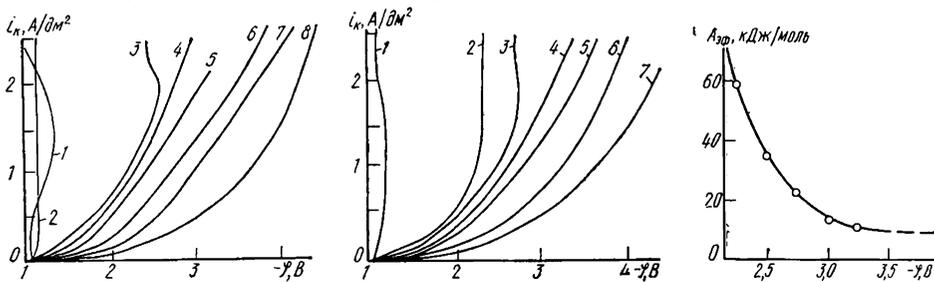


Рис. 1. Влияние частоты вращения катода на его поляризацию при восстановлении ионов цинка в двухслойной ванне в отсутствие органического слоя (1, 2) и с органическим слоем (3—8): 1 — неподвижный катод; 2—60; 3—5; 4—10; 5—20; 6—30; 7—40; 8 — 60 об/мин.

Рис. 2. Влияние концентрации олеиновой кислоты в органическом слое ванны на поляризацию катода: 1 — 0; 2 — 0,00018; 3 — 0,00030; 4 — 0,00090; 5 — 0,0012; 6 — 0,0018; 7 — 0,0036 моль/л. Частота вращения катода 60 об/мин.

Рис. 3. Влияние потенциала катода на энергию активации процесса электровосстановления ионов цинка в двухслойной ванне.

кислоты приводит к торможению электродного процесса (рис. 1, кривые 3—8). На поляризационных кривых площадь не зависящего от потенциала адсорбционного предельного тока [3, 5], свидетельствующая о наличии высокого потенциального барьера на пути разряжающихся ионов в результате создания на катоде прочной адсорбционной пленки олеиновой кислоты. Лимитирующей стадией процесса становится электродная реакция, сильно замедленная адсорбированным слоем органических молекул. Подъем тока наблюдается только при приближении к отрицательному потенциалу десорбции олеиновой кислоты. Расчет эффективной энергии активации катодного процесса температурно-кинетическим методом [6] показывает, что ее значения уменьшаются с ростом поляризации (что характерно для процессов, протекающих с активационным контролем), постепенно падая до значений, присущих процессам с диффузионными ограничениями (рис. 3). Повышение концентрации олеиновой кислоты в верхнем слое ванны приводит к росту поляризации катода (см. рис. 2): это также служит признаком адсорбционной ее природы. Только при достижении концентрации олеиновой кислоты 0,0012 моль/л достигается достаточная необратимость процесса — исчезают перегибы поляризационных кривых в сторону положительных значений потенциалов. С дальнейшим повышением содержания олеиновой кислоты увеличивается область адсорбционного торможения.

Большое значение для электролитического процесса в двухслойной ванне имеет частота вращения катода. Хотя при отсутствии верхнего слоя вращение катода облегчает разряд катионов цинка (рис. 1, кривые 1, 2), с появлением органического слоя эффект становится противоположным. Уже вращение катода с частотой 5 об/мин значительно тормозит электрохимический процесс (рис. 1, кривая 3), при частоте вращения 30 об/мин процесс становится полностью необратимым — на поляризационных кривых исчезают перегибы в результате роста крупных дендритов (рис. 1, кривые 6—8), при 60 об/мин процесс оказывается полностью заторможенным вплоть до приближения к отрицательному потенциалу десорбции (рис. 1, кривая 8). Такая зависимость, оче-

видно, является специфичной для двухслойной ванны, где дисковый катод вращается в вертикальной плоскости так, что каждый участок его рабочей поверхности периодически выводится из зоны разряда в органический слой и время его пребывания в этом слое обратно пропорционально частоте вращения катода. Когда достигаются отрицательные потенциалы, близкие к потенциалу десорбции ингибитора, среди множества факторов, обуславливающих адсорбцию органических молекул в двухслойной ванне, на одно из первых мест выступает соотношение между временем пребывания каждого данного участка катода в зоне разряда (где происходит разрыхление и частичное удаление адсорбированной пленки олеиновой кислоты) и в органическом слое ванны (где адсорбция возобновляется). Чем короче время пребывания в первой зоне, тем меньше ингибитора успевает покинуть катодную поверхность и тем выше поляризация поддерживается в процессе электролиза. Повышение поляризации катода с ростом частоты его вращения наблюдали и другие исследователи [7—9].

В работе [10] описывается ускорение разряда ионов кадмия в присутствии каприловой кислоты при рН 4, которая в такой среде адсорбируется в ионной форме, образуя в двойном электрическом слое промежуточный комплекс с ионами кадмия, обеспечивающий ускоренный перенос электронов по мостиковому механизму. При адсорбции олеиновой кислоты из малополярного толуола, хотя рН электролита также равен 4, такой эффект не наблюдается, поскольку адсорбция происходит в молекулярной форме.

Адсорбционная природа поляризации катода в двухслойной ванне установлена для металлов, принадлежащих к различным группам по перенапряжению их выделения на катоде. Если цинк относится к промежуточной группе металлов [3], то наличие площадки адсорбционного предельного тока на поляризационных кривых отмечали и для металлов, выделяющихся на катоде с малым перенапряжением (олова [11], висмута [8]); средним (меди [12]) и значительным (железа [7] и кобальта [9]). Адсорбированные молекулы олеиновой кислоты при достаточной ее концентрации в верхнем органическом слое ванны и при необходимой частоте вращения катода создают прочную пленку, препятствующую переносу заряда с катода на разряжающийся ион.

Таким образом, обобщение накопленного экспериментального материала по кинетике электровосстановления катионов металлов в двухслойной ванне позволяет утверждать, что катодный процесс протекает со значительным перенапряжением, а лимитирующей стадией является преодоление энергетического барьера, вызванного наличием слоя адсорбированных молекул олеиновой кислоты на катоде. При этом потенциалы выделения металлов различных групп сближаются, и обеспечивается достаточная необратимость процесса.

1. Натансон Э. М. Органозоли цинка и кадмия в толуоле.— Коллоидн. журн., 1947, 9, № 1, с. 191—194.
2. Серпученко Е. А., Балакина М. Н. Высокодисперсный цинк и металлополимеры на его основе.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975, № 7, с. 78—81.
3. Кабанов В. Н. Электрохимия металлов и адсорбция.— М.: Наука, 1966.— 222 с.
4. Каганович Р. И., Герович В. М., Гусакова О. Н. Исследование адсорбции неполярных углеводородов на границах раствор-воздух и раствор-ртуть.— Электрохимия, 1967, 3, № 8, с. 946—952.
5. Лошкарев М. А., Крокова А. А. О новом виде химической поляризации. Катодное выделение металлов на ртути в присутствии добавок.— Журн. физ. химии, 1949, 23, № 2, с. 209—220.
6. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Методы исследования электроосаждения металлов.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 447 с.
7. Натансон Э. М., Швец Т. М., Желибо Е. П. Исследование поляризационных явлений при получении высокодисперсных порошков железа и его сплава с кобальтом.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1968, с. 113—117.
8. Павлова И. А., Брык М. Т. Образование на катоде высокодисперсного висмута.— Порошк. металлургия, 1974, № 1, с. 5—11.

9. Химченко Ю. И., Желибо Е. П. О природе замедленной стадии в процессе осаждения высокодисперсного кобальта в двухслойной электролитической ванне.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 11, с. 1024—1027.
10. Варгалюк В. Ф., Лошкарев Ю. М., Иванко В. С. О мостиковом механизме ускоряющего действия анионов карбоновых кислот при электровосстановлении катионов металлов.— Электрохимия, 1975, 16, № 3, с. 275—279.
11. Химченко Ю. И., Желибо Е. П. Электроосаждение тонких порошков олова.— Порошк. металлургия, 1975, № 3, с. 25—28.
12. Исследование процесса получения высокодисперсной меди методом двухслойной электролитической ванны / М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, Г. А. Анистратенко.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 6, с. 584—588.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

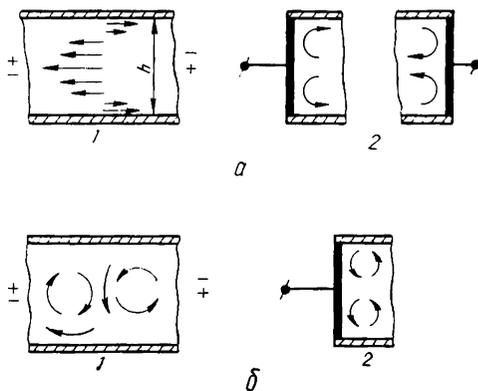
Поступила
24.11.82

УДК 541.183.5

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Н. В. Вдовенко, В. В. Маляренко

Известно, что электрофорез, как тангенциальное движение одной фазы относительно другой, наблюдается только при наличии на границе раздела фаз свободных подвижных зарядов. Возможность электрофореза дисперсных частиц в слабополярных жидкостях не противоречит теоретическим представлениям, однако экспериментальные результаты весьма противоречивы [1]. Электрокинетические явления дисперсных минералов в слабополярных жидкостях в литературе не описаны. Дисперсные минералы вследствие нестехиометрических изоморфных замещений в их структуре обладают высокой



Направление потоков жидкости по высоте h плоской ячейки под влиянием электрического поля в растворах электролитов (а) и в неполярных жидкостях (б): 1 — средняя часть камеры; 2 — электроды.

плотностью поверхностного заряда, что должно обеспечивать стабильность их электроповерхностных свойств.

В данной работе рассмотрены некоторые особенности поведения минеральных частиц в неполярных средах в постоянном электрическом поле. Изучали дисперсные системы, содержащие монтмориллонит в натриевой форме и органомонтмориллонит. Образцы готовили согласно методикам, описанным в [2, 3]. В качестве дисперсионной среды использовали смазочные масла ПФМС и МС-20, толуол, бензол, а также трансформаторные масла. Для опытов были изготовлены плоские микроэлектрофоретические кюветы объемом 0,25—2,0 см³ с прямоугольными никелевыми электродами. Источником тока служил выпрямитель, позволяющий получать регулируемое напряжение до 5 кВ.

Одним из основных методических условий микроэлектрофореза является правильный режим работы ячейки. Электрофорез всегда сопровождается электроосмотическим движением жидкости вдоль стенок камеры ячейки (рисунок, а). В полярных жидкостях частицы минерала и поверхность камеры, как правило, имеют электрокинетический потенциал одного и того же знака и порядка. Это приводит к сложной зави-