

3. Зинченко В. Ф., Великанов А. А., Душейко В. А. Преобразование проводимости в расплавах системы сульфид-иодид таллия.— В кн.: Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 88—96.
4. Лысин В. И., Зинченко В. Ф., Великанов А. А. Преобразование проводимости и электрохимических свойств расплавов в системе $Tl_2Se-TlI$.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 11, с. 1191—1194.
5. Великанов А. А. Электрохимическое исследование расплавов сульфидов тяжелых металлов.— В кн.: Физическая химия расплавленных солей и шлаков.— М.: Металлургиздат, 1962, с. 454—468.
6. Исследование ионного переноса в расплавленных халькогенидах таллия / В. Ф. Зинченко, А. А. Великанов, Л. А. Липская, П. П. Шевчук.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 5, с. 437—439.
7. Великанов А. А., Зинченко В. Ф. Природа транспорта тока в халькогенидных расплавах.— В кн.: V Всесоюз. совещ. по электрохимии: Тез. докл. М., 1974, ч. 1, с. 27—29.
8. Изменение природы проводимости в системах жидкий полифункциональный проводник — гетерополярная добавка / А. А. Великанов, В. Ф. Зинченко, Н. И. Мельник, В. И. Лысин.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 7, с. 742—745.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.— М.: Мир, 1974.—472 с.
10. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.—472 с.
11. Bell M. C., Flengas S. N. Conductivity, thermodynamical and structural properties of fused $AgCl-Ag_2S$ mixtures.— J. Electrochem. Soc., 1964, 3, N 5, p. 569—575.

Киевский

Поступила 14.03.83

автомобильно-дорожный институт

УДК 541.135.62:541.138.3:546.47

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРЕДЕЛЬНОГО РЯДА

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

Окисление олеиновой кислоты кислородом воздуха при электрокристаллизации металлов в двухслойной ванне приводит к деградации ее цепи и образованию смеси более низкомолекулярных карбоновых кислот [1, 2]. Поэтому необходимо найти другие поверхностно-активные вещества, которые можно было бы применять при получении высокодисперсных порошков этим методом. Такими соединениями могли бы стать высшие насыщенные жирные кислоты, поскольку соединения парафинового ряда более устойчивы к окислению, чем олефины [3], а введение стеариновой, миристиновой, лауриновой и каприновой кислот в органический слой двухслойной ванны обеспечивает достаточно высокую поляризацию катода [4].

Основным следствием окисления олеиновой кислоты в процессе электролиза является интенсивное солеобразование, вызванное растворением формирующихся на катоде высокодисперсных металлических частиц [1]. Поэтому критерием применимости карбоновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества в двухслойной электролитической ванне мы выбрали отсутствие этого процесса. Для установления наличия солевых форм в верхнем слое после проведения электролитического процесса использовали ИК-спектроскопический метод. Образцы для исследований готовили по методике, примененной в [1], и приносили их на подложки из KBr; регистрирующим прибором служил спектрофотометр «Record-75 IR» с призмами из NaCl и KBr. Электролиз вели в следующем режиме [5]: содержание $ZnCl_2$ в электролите составляло 20 г/л; на стальном катоде, вращающемся в вертикальной плоскости со скоростью 60 об/мин, поддерживали плотность тока 35 А/дм²; карбоновые кислоты вводили в количестве 0,018 моль/л; анодом служила цинковая пластина; температура в ячейке $20 \pm 0,5^\circ$. В опытах применяли стеариновую, пальмитиновую, миристиновую, лауриновую и каприновую кислоты марки «ч.», растворяли их в толуоле марки

ческие исследования проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100 К, порошки предварительно облучали ультразвуком в диспергаторе УЗДН-1 у 4.2 (частота 22 кГц). Регистрирующим устройством при проведении рентгенофазового анализа полученных цинковых порошков служил дифрактометр УРС-50 ИМ с $\text{CoK}_{\alpha_{\text{cp}}}$ -излучением. Для определения содержания в порошках неокисленного цинка использовали волюмометрический метод [6].

На ИК-спектре органического остатка после проведения электролиза с применением стеариновой кислоты (рис. 1) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний карбонила карбоксильной группы при 1705 см^{-1} . Абсорбционный максимум, характеризующий антисимметричные валентные колебания карбоксилатного аниона, находящийся в случае цинковых солей при 1536 см^{-1} (отнесение полос в подобных системах

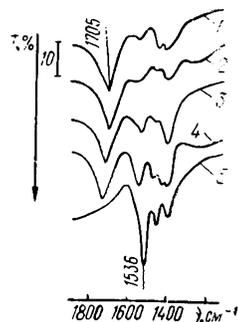


Рис. 1. ИК-спектры веществ, содержащихся в верхнем слое ванны после электрокристаллизации цинка в течение 1 ч в присутствии кислот: 1 — стеариновой; 2 — пальмитиновой; 3 — миристиновой; 4 — лауриновой; 5 — каприновой.

рассмотрено в [1]), значительно слабее первого. Следовательно, замена олеиновой кислоты в верхнем слое ванны на стеариновую, содержащую в цепи столько же атомов углерода, сколько и олеиновая, но не имеющую кратных связей, позволяет практически избежать потерь металла в результате растворения в применяемом поверхностно-активном веществе, тогда как при электрокристаллизации цинка в присутствии олеиновой кислоты она полностью переходит в солевую форму [1]. Применение пальмитиновой кислоты также сопровождается слабым растворением образующегося металла. При использовании миристиновой кислоты растворение становится более заметным и при переходе к лауриновой кислоте усиливается. Каприновая кислота после электролиза присутствует практически полностью в солевой форме (см. рис. 1). Следовательно, использование в верхнем слое двухслойной ванны стеариновой кислоты вместо олеиновой более предпочтительно. Содержание оксида цинка в порошках, полученных с использованием олеиновой и стеариновой кислот, по данным рентгенофазового и волюмометрического анализа одинаково и составляет приблизительно 15 %. При уменьшении длины цепи карбоновой кислоты, вводимой в верхний слой ванны, количество оксида увеличивается до 30 %. Электронно-микроскопические снимки порошков цинка, полученных в присутствии олеиновой и стеариновой кислот (рис. 2), показывают, что дисперсность и форма их частиц практически одинакова. Таким образом, в присутствии стеариновой кислоты в органическом слое ванны формируются цинковые порошки, не уступающие по чистоте и дисперсности порошкам, образовавшимся при введении олеиновой кислоты, однако применение стеариновой кислоты практически позволяет избежать растворения порошковых частиц в процессе электролиза.

Проведенные исследования показали, что при получении высокодисперсных металлических порошков в двухслойной ванне необходимо учитывать не только электро- и коллоиднохимические закономерности, но и химические свойства применяемых поверхностно-активных веществ: их способность к окислению кислородом воздуха, растворению образующихся в процессе электролиза металлических частиц и т. д.

Вероятно, карбоновые кислоты — не единственный класс органических соединений, использование которых возможно при электрокристаллизации металлов в двухслойной ванне. Учитывая, что высшие предельные спирты устойчивы к окислению кислородом воздуха [3], мы сделали попытку ввести их в верхний слой ванны. Оказалось, что

дециловый и ундециловый спирты обеспечивают полную флотацию формирующихся на катоде частиц цинка в верхний слой, но цинковые порошки в этом случае после отмывки и высушивания были почти полностью окислены. Однако порошок, выделяющийся в присутствии додецилового спирта, содержал оксида не более, чем образцы, полученные с использованием олеиновой и стеариновой кислот, а частицы такого порошка обладали тонкой дендритной структурой (см. рис. 2).

Метод получения высокодисперсных металлических порошков электрокристаллизацией в двухслойной ванне предусматривает введение

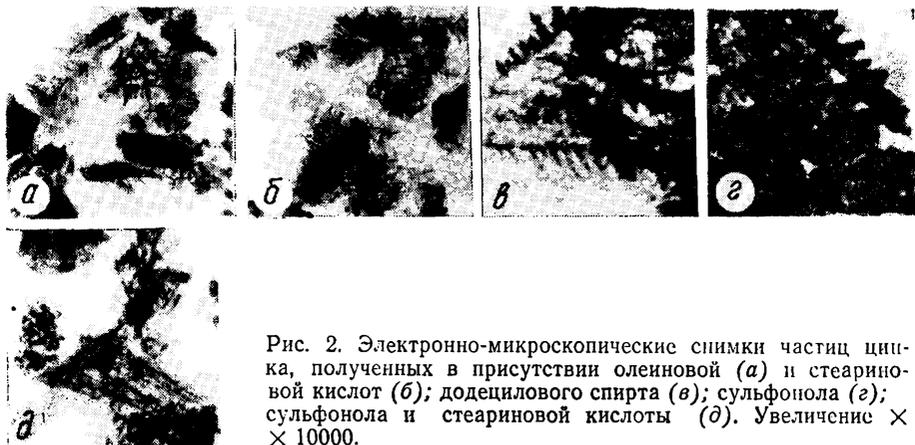


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки частиц цинка, полученных в присутствии олеиновой (а) и стеариновой кислот (б); додецилового спирта (в); сульфонола (г); сульфонола и стеариновой кислоты (д). Увеличение $\times 10000$.

поверхностно-активного вещества в верхний слой ванны [7]. Оно обеспечивает высокую катодную поляризацию в процессе электролиза и флотацию формирующейся на катоде металлической частицы в верхний слой. Однако высокую катодную поляризацию создает целый ряд веществ, вводимых в водные растворы электролитов [8], а в качестве флотореагентов часто используют водорастворимые соединения [9]. Следовательно, получение металлических порошков в двухслойной электролитической ванне принципиально возможно и при введении поверхностно-активных веществ в нижний слой. Действительно, в присутствии сульфонола (смесь натрийалкилбензолсульфонатов $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n = 12 \div 18$) формируется порошок цинка с тонкодендритными частицами (см. рис. 2), по количеству оксида приближающийся к порошкам, полученным в присутствии стеариновой кислоты.

Рентгенофазовый и волюмометрический анализы показывают, что одновременное использование стеариновой кислоты в верхнем слое ванны и сульфонола в нижнем позволяет снизить содержание оксида в порошке вдвое.

1. ИК-спектроскопические исследования поведения олеиновой кислоты при электрокристаллизации металлов в двухслойной ванне / М. Н. Балакина, Г. В. Лантух, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 10, с. 1020—1022.
2. Исследование поведения олеиновой кислоты при электрокристаллизации металлов в двухслойной ванне методом ЯМР / М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, В. В. Манк, О. Д. Куриленко.— Там же, № 11, с. 1153—1155.
3. Уотерс У. Механизм окисления органических соединений.— М.: Мир, 1966.—175 с.
4. Максимов И. А. Швец Т. М. Влияние адсорбции жирных кислот на формирование высокодисперсного кобальта.— Порошк. металлургия, 1982, № 4, с. 5—10.
5. Получение высокодисперсного цинка и его каталитические свойства в реакциях разложения перхлората аммония / Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, А. В. Архаров и др.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 241—244.
6. Berry A. Y. Volumetric analysis. Cambridge: University press, 1934.—196 p.
7. Натансон Э. М. Коллоидные металлы.— Киев: Изд-во АН УССР, 1959.—169 с.
8. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция.— М.: Наука, 1966.—222 с.
9. Ребиндер П. А. Физико-химические основы проблемы флотореагентов.— В кн.: Флотационные реагенты и их свойства. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 5—13.