

Д. М. ГРИЦАН

РОЗСІЮВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ СТАНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Перше дослідження розподілу струму в струмопровідних рідинах належить Адамсові (6), а початковою причиною, яка викликала інтерес до систематичного дослідження розсіювальної здатності гальванічних ванн, очевидно, послужила наявність нерівномірності електролітичних осадів хрому при покритті виробів складних профілів.

Спостереження показують, що розподіл електролітичного осаду на катоді відбувається нерівномірно і не у відповідності до закону Ома, і це спонукало багатьох авторів до наукового дослідження цього питання.

Критичний огляд робіт в цій галузі подається в статті Н. П. Федотьева, А. І. Евстюхіна (1) та в монографії В. І. Лайнера і Н. Т. Кудрявцева (2).

Незважаючи на те, що розсіювальна здатність була предметом дослідження багатьох авторів і цьому питанню присвячено ряд робіт, опубліковані дані відносно впливу окремих факторів, які сприяють більш рівномірному розподілу металу, досить суперечливі і не дозволяють робити остаточних загальних висновків. Пояснюється це очевидно: 1) відсутністю єдності в інтерпретації розсіювальної здатності тому, що окремі автори для характеристики останньої користуються різними ефектами, 2) специфічними особливостями кожної ванни та 3) недостатньою кількістю експериментальних даних.

Тому проблема ця як в цілому, так і відносно окремих конкретних гальванічних ванн продовжує залишатися досить актуальною.

Найбільш докладно в цьому відношенні досліджені нікелеві, хромові та цинкові ванни. Щодо олов'яних лужних електролітів, то вони взагалі мало ще досліджені і в літературі зустрічаємо лише зауваження, що розсіювальна здатність лужних електролітів краща, ніж кислих.

Оскільки поряд з іншими факторами рівномірність розподілу олов'яного електролітичного осаду по всій поверхні об'єкта, що покривається, є важливий критерій якості покриття, то зрозуміло, що вивчення розсіювальної здатності має не лише теоретичний, але й великий практичний інтерес.

Беручи до уваги сказане, ми почали дослідження, метою якого було вивчення впливу різних факторів на розсіювальну здатність станатних електролітів.

В цій статті ми повідомляємо результати вивчення впливу густоти струму, температури та лужності електроліту на розсіювальну здатність.

МЕТОДИКА РОБОТИ

Як електролізер ми застосували прямокутну скляну посудину розміром $30 \times 6 \times 5$ см, до якої була припасована кришка для закріплення електродів та для зменшення випаровування. Катодами служили дві мідні (або, в спеціальних спробах, залізні та латунні) пластинки з блискучою поверхнею розміром 2×5 см, які сполучались між собою мідним дротом та закріплювались по обидва боки анода на різних віддаленнях від нього. Відношення віддалень анод—катод D : анод—катод B в усіх дослідах було постійним і дорівнювало 5.

Катоди перед покриттям електролітично знежирювались і травились в розчині: 50 г конц. H_2SO_4 , 100 г HNO_3 та 2 г $NaCl$, після чого ретельно промивались водою.

Як анод застосували пластинку з відлитого олова такої самої форми і розміру, як і катоди. Перед вживанням анод пасивували занурюванням його в електроліт під струмом високої густоти ($3,5$ — 4 А/дм²) на декілька секунд. Поверхня олов'яного анода внаслідок пасивування покривалась тонкою золотистожовтою плівкою.

Вихідними матеріалами для виготовлення електроліту у нас були натрій-гідроксид фірми «Кальбаум» та виготовлене нами шляхом хлорування металічного олова олово-IV-хлорид. Електроліт готували так: олово-IV-хлорид розчиняли в половинній кількості води, одержаний розчин підігрівався до 50 — 60° й видивався частинами в окремо приготовлений розчин натрій-гідроксиду при перемішуванні і потім додаванням води доводився до певного об'єму. Виготовлений розчин відстоювався добу, потім обережно зливався і склад його перевірявся аналізом за способом, описаним Машовцем та іншими (5).

Температура ванни в усіх спробах підтримувалась постійною за допомогою термостата. Електроди занурювались в електроліт при включеному струмі й відразу установлювалась необхідна сила струму.

Досліди продовжувались 15 — 40 хвилин в залежності від застосованої сили струму. Кількість електрики та катодний вихід за струмом визначались газовим кулонометром.

В кожному досліді були проведені вимірювання потенціалів обох ділянок катоду (ближнього та дальнього). Як

стандартний електрод використовувався каломельний електрод. У нашій роботі досліджено вплив режиму електролізу та складу ванни на розсіювальну здатність. Розсіювальна здатність оцінювалась по розподілу електролітичного осаду олова, що виділився під час електролізу на різновіддалених від анода ділянках катода, зважуванням катодів ближнього та дальнього до та після електролізу.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДІВ І ОБМІРКУВАННЯ ІХ

Насамперед нами були поставлені досліді по вивченню впливу густоти струму на розсіювальну здатність станатної ванни. Середні результати дослідів цих наводимо в табл. 1-ій. Досліді провадились в електроліті з вмістом олова 30 г/л та коефіцієнтом лужності (відношення концентрації олова в г/л до концентрації вільного лугу в г/л, титрованого в присутності метил-оранжу) $k=1,17$ при температурі 60°C .

Таблиця 1

Розподіл електролітичного осаду Sn на катоді в залежності від густоти струму D_k .

D_k А/ дм ²	Середнє значення катодного потенціалу		Різниця між ними $\Delta e = e_B - e_D$	Відносний розподіл Sn на катоді		$\frac{m_B}{m_D}$	Катодний вихід за струмом
	e_B	e_D		$\frac{m_B}{m_B + m_D} \cdot 100$	$\frac{m_D}{m_B + m_D} \cdot 100$		
0,35	1,123	0,853	0,270	74,9	25,1	2,98	84,3
0,70	1,138	0,918	0,220	72,4	27,6	2,61	81,5
1,05	1,157	0,958	0,199	71,3	28,7	2,48	78,4
1,40	1,169	0,983	0,186	68,1	31,9	2,13	69,4
1,75	1,198	1,018	0,180	64,0	36,0	1,78	58,1
2,10	1,343	1,180	0,163	63,5	36,5	1,74	57,8

З таблиці 1-ої видно, що лужний олов'яний електроліт в даних умовах електролізу має досить добру позитивну розсіювальну здатність — розподіл металу $\frac{m_B}{m_D}$ рівномірний, ніж первинний розподіл струму.

З наведених результатів видно, що збільшення катодної густоти струму супроводжується збільшенням катодної поляризації й паралельно з останньою розсіювальна здатність покращується.

Отже, незважаючи на те, що високі значення поляризації потребують збільшення напруги й вихід за струмом при цьому помітно спадає (остання колонка табл. 1-ої), гальванічне лудіння виробів складної форми слід провадити при більших

густотах струму, бо це сприяє рівномірнішому розподілові й покращанню якості олов'яного покриття.

В міру зростання катодної густоти струму потенціали ближньої та дальшої ділянок катода зближуються (різниця між ними зменшується — колонка 4-а табл. 1-ої), і це приводить до зменшення числового значення відношення $\frac{m_p}{m_r}$ яке характеризує рівномірність розподілу електролітичного осаду.

Далі було вивчено вплив концентрації лугу й температури на розсіювальну здатність. При всіх густотах струму (від 0,35 до 2,1 А/дм²) з зростанням лужності електроліту розсіювальна здатність станатної ванни покращується. З огляду на те, що станатна ванна працює лише в вузькому діапазоні концентрацій вільного лугу, вплив концентрації останнього було досліджено лише в інтервалі значень К від 0,98 до 1,21. Нестача NaOH в розчині викликає сильне пасивування анода, що, в свою чергу, приводить до збіднення електроліту оловом в процесі роботи та до погіршення катодного осаду; при зменшенні лугу за межі необхідного надвишку його в електроліті відбувається випадання осаду нерозчинних форм олов'яної кислоти.

При зменшенні К нижче 1, себто з збільшенням лугу, катодний осад стає пухким і на краях катода утворюються дендрити. При підвищеній лужності анод депасивується і значно зменшується в вазі під час електролізу, причому на ньому утворюється чорний наліт, який легко змивається водою.

Було помічено, що з підвищенням лужності в електроліті появляються двовалентні іони олова. Г. Т. Бахвалов і П. С. Тітов (4), які докладно дослідили поведінку олов'яного анода в лужних розчинах, вказують на те, що причиною утворення губки на катоді є наявність Sn²⁺ в станатному розчині. Такої точки зору дотримуються В. І. Лайнер (3) і інші дослідники (5).

Якщо в момент утворення чорного осаду на катоді замінити олов'яний анод на платиновий, то через деякий час на катоді знову утворюється світлий осад. Пояснити це можна тим, що кисень, виділений на нерозчинному аноді, оксидує двовалентне олово, яке є причиною утворення пухких та губчастих осадів, в чотиривалентне.

При зростанні концентрації лугу спостерігаємо значне зниження катодного виходу за струмом.

В міру зниження температури розсіювальна здатність трохи покращується, але при цьому вихід за струмом значно спадає, і якість осаду різко погіршується — осад утворюється чорні, порошкоподібні. Результати дослідів наведені в таблиці 2-ій.

Таблиця 2

Вплив температури на розподіл олов'яного покриття

Тем- пера- тура	Середнє значення катодного потенціалу		Різниця між ними $e_B - e_D$	Відносний розподіл на катоді		$\frac{m_B}{m_D}$	Вихід за струмом
	e_B	e_D		$\frac{m_B}{m_B + m_D} \cdot 100$	$\frac{m_D}{m_B + m_D} \cdot 100$		
	60°	1,296	1,118	0,178	68,49	31,51	
50°	1,335	1,179	0,156	64,62	35,38	1,82	48,3
40°	1,526	1,416	0,110	63,5	36,5	1,73	32,1

Щодо впливу катодного матеріалу загалом можна сказати, що він не робить помітного впливу на розподіл металу. На залізних, мідних та латунних катодах рівномірність покриття при останніх однакових умовах була практично однаковою.

В И С Н О В К И

1. Вивчено умови одержання твердих (плотних) дрібнокристалічних електролітичних осадів олова з станатних ванн. Оптимальні умови є: концентрація олова 30 г/л, коефіцієнт лужності $K=1,17$, температура 60–65°, $D_k=1-2$ А/дм², $D_a=0,5-1$ А/дм², попереднє пасивування анода.

2. Станатний електроліт має порівнюючи гарну розсіювальну здатність; остання покращується з зростанням катодної густоти струму, з збільшенням концентрації вільного лугу і з пониженням температури (в певних інтервалах, за межами яких якість осаду погіршується).

3. В міру зближення значень потенціалів різновіддалених від анода катодних ділянок розсіювальна здатність покращується.

4. Розподіл електролітичного осаду олова на поверхні катода практично не залежить від матеріалу катода.

Проф. А. М. Занькові висловлюю подяку за цінні зауваження та поради.

ЛІТЕРАТУРА

1. Федотьев Н. П. и Евстюхин А. И. Тр. Ленинград. химико-технол. ин-та, 8, 109 (1940).
2. Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии, ч. 1, Гос. научно-техн. изд-во (1943).

3. Лайнер В. И. и Колдаева Е. Н. Коррозия, 4, 187 (1938).
4. Бахвалов Г. Т. и Титов П. С. Юбил. сб. научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, 9, 590 (1940).
5. Машовец А. П., Пасечник и Попова. Техн. отчет по лужению, лабор. электрохим. ИПФХ (1934).
6. Adams W. Proceed. Roy. Soc., London, 24, 1 (1876).

Д. Н. ГРИЦАН. РАССЕЙВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАННАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Резюме

1. Изучены условия получения плотных мелкокристаллических осадков олова из станнатных ванн. Оптимальными условиями являются: концентрация олова 30 г/л, коэффициент щелочности 1,17, температура 60—65°С, $D_k = 1-2$ А/дм², $D_a = 0,5-1$ А/дм², предварительное пассивирование анода.

2. Станнатный электролит обладает хорошей рассеивающей способностью; последняя улучшается с ростом катодной плотности тока, увеличением концентрации свободной щелочи и понижением температуры (в известных интервалах, за пределами которых качество осадка ухудшается).

3. По мере сближения значений потенциалов, различно удаленных от анода катодных участков, рассеивающая способность улучшается; в силу последнего формула Херинга и Блюма непригодна для характеристики рассеивающей способности станнатной ванны.

4. Распределение электролитического осадка олова на поверхности катода практически не зависит от материала катода.

Кафедра физической и коллоидной химии.

Работа поступила 7. IV. 1947 г.