

# 酸性氯化物镀锌溶液中 锌离子的存在状况

蔡冠梁 胡志彬\*

This article has made definite the from pattern of the existing Zinc ions in the acidic chloride Zinc plating Solution, (pH=6-7.7) through experiments with paper electrophoresis and electromigration in U-tube and through theoretical calculation. The influential effect of the existence of amino-triacetic acid or Citric acid to the state of ions is also elucidated

有关锌离子在酸性镀锌溶液中的存在状况,刘若庄<sup>(1)</sup>曾借助从文献查得的络合物稳定常数和酸碱平衡常数<sup>(2)</sup>,计算了各种有氨三乙酸(NTA)或柠檬酸(Hcit)作为添加剂的氯化铵电镀溶液和无上述添加剂的氯化铵电镀溶液中的相应的锌离子浓度。他强调指出,在实际应用的pH范围(pH5.0~6.2)内,这些电镀溶液中锌-铵络离子的浓度很低。考虑到由于氯化物总浓度很高(达4-5M)和充分具有形成络合物能力的氯离子所起的重要作用,本文作者进一步计算了氯化铵电镀溶液中锌-氯络离子的浓度,同时把该工作扩展到氯化钾和氯化钠电镀溶液。

为使验证计算结果的实验结论更为可靠,我们设计了两种平行的实验方法:(1)纸上电泳实验,(2)U形管电迁移实验。前一方法的可行性,已由本实验室胡志彬等人在验证无氰镀银溶液中络合物荷电情况和区分配位体的工作中得到证明<sup>(3)</sup>。

## 实 验 工 作

### 1. 纸上电泳

步骤——将浸有指定pH的4M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (或 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ )溶液的优质无灰滤纸条

---

\*北京师范大学化学系

( $1 \times 20\text{cm}^2$ ), 严格水平地置于一玻璃板上。其两端分别压上一块铂片作为电极, 与直流稳压电源的正、负极相连接。在滤纸条正中仔细地滴上一小滴  $0.3\text{M ZnCl}_2 + 4\text{M NH}_4\text{Cl}$  溶液。为了使滤纸保持湿润, 在电泳装置上罩上一合适的玻璃罩。在  $30\text{V}$ ,  $5 \sim 10\text{mA}$  条件下电泳2小时后, 将滤纸条小心地移到一水平放置的白瓷板上, 用  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液喷雾, 可见到橙色斑点移动的痕迹, 并可测量其移动距离。

## 2, U形管电迁移

用  $1\text{cm}$  直径的玻璃管弯制成高度为  $18\text{cm}$  的U形管, 其两支管中部各装有一个尺寸相同的活塞。配制  $0.3\text{M ZnCl}_2 + 4\text{M NH}_4\text{Cl}$  (或  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ ) 溶液, 加适量琼脂, 加热溶解后用滴管小心加到U形管活塞以下部分, 到加满活塞孔为止。冷却凝固后, 关闭活塞。以二次蒸馏水仔细清洗活塞以上的两支管部分, 用滤纸擦干。将没有锌离子的  $4\text{M NH}_4\text{Cl}$  溶液注入U形管两支管中, 到预先已校正的水平线刻度为止。然后浸入两块分别连接直流稳压电源正、负极的相同尺寸的铂电极 ( $0.7 \sim 0.8\text{cm}^2$ ), 将活塞旋转到接通位置, 控制电压  $30\text{V}$ , 电流约  $1 \sim 10\text{mA}$ 。同时可进行不加电压的空白试验以校正扩散的影响。1小时后关闭活塞, 抽取靠近活塞处的溶液  $1\text{ml}$ , 以883型极谱仪定量分析锌离子浓度。

实验在室温下进行。

## 结 果 与 讨 论

表 I 各种电镀溶液中锌络离子浓度 (M) 的计算结果

溶 液	pH = 6	pH = 6.5	pH = 6.8	pH = 7.7
$4\text{M NH}_4\text{Cl}$ + $0.3\text{M ZnCl}_2$	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) 0.225M 75.0%	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) 0.214M 71.3%	( $\text{ZnCl}_3^{2-}$ ) 0.158M 52.7%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ) 0.287M 95.6%
	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.50 \times 10^{-2}\text{M}$ 15.4%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.23 \times 10^{-2}\text{M}$ 14.1%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) $6.55 \times 10^{-2}\text{M}$ 21.8%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ) $1.13 \times 10^{-2}\text{M}$ 3.8%
	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $2.29 \times 10^{-2}\text{M}$ 7.6%	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $2.11 \times 10^{-2}$ 7.0%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.23 \times 10^{-2}\text{M}$ 14.1%	.....
	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) 0.277M 92.4%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) 0.273M 91.0%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) 0.240M 80.1%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) 0.286M 95.5%
	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) $1.03 \times 10^{-2}\text{M}$ 3.4%	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) $1.02 \times 10^{-2}\text{M}$ 3.4%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) $2.76 \times 10^{-2}\text{M}$ 9.2%	( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ) $1.13 \times 10^{-2}\text{M}$ 3.8%
	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $7.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 2.5%	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $7.33 \times 10^{-3}\text{M}$ 2.4%	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) $9.20 \times 10^{-3}\text{M}$ 3.0%	.....
	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) 0.225M 75.1%	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) 0.225M 75.1%	( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) 0.223M 74.3%	
	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.55 \times 10^{-2}\text{M}$ 15.2%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.50 \times 10^{-2}\text{M}$ 14.8%	( $\text{ZnCl}_3^-$ ) $4.53 \times 10^{-2}\text{M}$ 15.0%	
$4\text{MKCl}$ (或 $\text{NaCl}$ ) + $0.3\text{M ZnCl}_2$	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $2.30 \times 10^{-2}\text{M}$ 7.7%	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $2.39 \times 10^{-2}\text{M}$ 7.6%	( $\text{ZnCl}_2^0$ ) $2.28 \times 10^{-2}\text{M}$ 7.6%	

表 I (续)

各种电镀溶液中锌络离子浓度 (M) 的计算结果

溶 液	pH = 6	pH = 6.5	pH = 6.8	pH = 7.7
0.2MNTA 4MNH <sub>4</sub> Cl	(ZnL <sup>-</sup> ) 63.3% (ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 26.6%	(ZnL <sup>-</sup> ) 66.6% (ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 25.8%	(ZnL <sup>-</sup> ) 66.7% (ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 20.5%	
0.3M ZnCl <sub>2</sub>	(ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 4.5%	(ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) 4.3%	(Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ) 5.4%	
0.25M Hcit 4MNH <sub>4</sub> Cl	(ZnHL <sup>-</sup> ) 82.3%	(ZnHL <sup>-</sup> ) 80.3%	(ZnHL <sup>-</sup> ) 79.7%	
0.3M ZnCl <sub>2</sub>	(ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 8.5%	(ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 5.8%	(ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 4.7%	

表 I 中列出了锌络离子浓度的计算结果。对于 NH<sub>4</sub>Cl - ZnCl<sub>2</sub> 电镀溶液的计算, 为了使结论更加可靠, 列出了用两组差别最大的稳定常数数据分别处理得到的结果。从中显然可看出, 区分这些络离子的最简易方法就是判别其所带电荷。表中 NTA 指氨三乙酸, Hcit 为柠檬酸。

表 I.

纸上电泳实验结果: 锌络离子移动方向和距离

斑点的溶液	pH 6		pH 6.5		pH 6.8		pH 7.7	
	移动 方向	移动 距离 (cm)	移动 方向	移动 距离 (cm)	移动方向	移动距离 (cm)	移动方向	移动距离 (cm)
4M NH <sub>4</sub> Cl 0.3M ZnCl <sub>2</sub>	阳极	3	阳极	2—3	阳极	1—2	阴极	> 3 cm
4M KCl 0.3M ZnCl <sub>2</sub>	阳极	3	阳极	3	溶液混浊		...	
4M NaCl 0.3M ZnCl <sub>2</sub>	阳极	> 3	阳极	2—3	溶液混浊		...	
0.2M NTA 4M NH <sub>4</sub> Cl 0.3M ZnCl <sub>2</sub>	阳极	2	阳极	1—2	阳极	1—2	斑点模糊	
0.2M Hcit 4M NH <sub>4</sub> Cl 0.3M ZnCl <sub>2</sub>	阳极	2	阳极	1	阳极	1	...	
4M NH <sub>4</sub> Cl 0.3M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	阴极	≥ 3						

纸上电泳的实验结果列于表 I, 与表 I 中的计算结果吻合良好。

实验事实表明, 大多数情况下, 正如计算结果所预示, 络合的锌离子是荷负电的, 在计算中有一荷电情况变化的区间 (pH6.8~pH7.7), 恰恰相当于电泳时离子移动方向的变换。而当两种荷不同电荷的锌络离子数目大致相当时, 锌络离子移动的斑点变得模糊或者出现移动距离极小的情况。也可看出, 电迁移结果是定性地遵守stokes定律的。

表 I U形管电迁移结果: 锌离子浓度 (M) 的变化

电解质 (活塞以上部分)	试验溶液 (活塞以下部分)	pH 6.7		pH 6.5		pH 6.8		pH 7.7	
		浓度变化 阳极区 阴极区		浓度变化 阳极区 阴极区		浓度变化 阳极区 阴极区		浓度变化 阳极区 阴极区	
4MNH <sub>4</sub> Cl	4MNH <sub>4</sub> Cl 0.3MZnCl <sub>2</sub>	+20.3 ×10 <sup>-4</sup>	0.5 ×10 <sup>-4</sup>	+20.0 ×10 <sup>-4</sup>	+0.9 ×10 <sup>-4</sup>	+12.5 ×10 <sup>-4</sup>	+4.2 ×10 <sup>-4</sup>	+1.9 ×10 <sup>-4</sup>	+11.0 ×10 <sup>-4</sup>
4MKCl	4MKCl 0.3MZnCl <sub>2</sub>	+20.1 ×10 <sup>-4</sup>	+0.2 ×10 <sup>-4</sup>	+21.2 ×10 <sup>-4</sup>	+0.1 ×10 <sup>-4</sup>	混浊	混浊		
4MNaCl	4MNaCl 0.3MZnCl <sub>2</sub>	+21.0 ×10 <sup>-4</sup>	-0.1 ×10 <sup>-4</sup>	+22.5 ×10 <sup>-4</sup>	+0.1 ×10 <sup>-4</sup>	混浊	混浊		
4MNH <sub>4</sub> Cl	4MNH <sub>4</sub> Cl 0.2MNTA 0.3MZnCl <sub>2</sub>	+41.4 ×10 <sup>-4</sup>	-1.1 ×10 <sup>-4</sup>	+30.8 ×10 <sup>-4</sup>	-1.2 ×10 <sup>-4</sup>	+29.0 ×10 <sup>-4</sup>	+9.0 ×10 <sup>-4</sup>		
4MNH <sub>4</sub> Cl	4MNH <sub>4</sub> Cl 0.25MHcit 0.3MZnCl <sub>2</sub>	+48.0 ×10 <sup>-4</sup>	+9.9 ×10 <sup>-4</sup>	+48.5 ×10 <sup>-4</sup>	+8.8 ×10 <sup>-4</sup>	+43.0 ×10 <sup>-4</sup>	+9.6 ×10 <sup>-4</sup>		
4M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4MNH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0.3M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+1.6 ×10 <sup>-4</sup>	+37.6 ×10 <sup>-4</sup>	+1.8 ×10 <sup>-4</sup>	+39.4 ×10 <sup>-4</sup>	混浊	混浊		

在表 I 中列出锌络离子在U形管中电迁移的实验结果——左右两支管 (阳极和阴极区) 中锌离子浓度变化的极谱分析数值。表中“+”号表示浓度增加,“-”号表示浓度减少。均与相同条件下进行的空白试验比较。

尽管从实验结果不能得到定量的关系,但是,在U形管中锌离子浓度改变的相对变化,反映锌络离子所荷的电荷情况,与表 I 的计算结果是很一致的。

## 结 论

1. 尽管定量测量方面的工作尚需进一步改进,但是纸上电泳和U形管电迁移方法用于区别络离子所荷电荷的性质是有用的和简便的。

2. 在没有更强的配位体存在的情况下, 氯离子在酸性镀锌溶液中形成如  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ 、 $\text{ZnCl}_3^-$  一类络离子时, 起配位体作用。
3. 有NTA或Hcit存在时, 锌离子将以它们为配位体形成络离子。

## 参 考 文 献

1. 刘若庄: 无氰镀锌电解液中各种络离子浓度的估计。科学技术报告, 无氰电镀专集, 科学文献出版社, P77, (1974)
2. L.G.Sillen和A.E.Martell: Stability Constants of Metal-ion Complexes, London (1964)
3. 胡志彬, 沈慕昭, 吴万伟和张瑜, 天津电镀, 3, P.1, (1981)  
沈慕昭, 胡志彬, 北京师范大学学报(自然科学版), 1, P.41, (1982)

# 电沉积铜基银—氧化镧复合电接触

## 材料鉴定会在天津召开

受天津市科委、经委委托, 天津大学于1983年12月29日召开了“电沉积铜基银—氧化镧复合电接触材料”鉴定会。参加鉴定会的有科研、设计、大专院校和工厂企业代表50人。鉴定委员会由11人组成, 其中既有电镀专业的专家, 也有电接触材料学科的专家。

与会代表听取了天津大学代表所作的《关于电沉积铜基银—氧化镧电触点材料的研制报告》和《关于电沉积铜基银—氧化镧电触点材料的可行性实验和装机实验的报告》, 并进行了认真的讨论。代表们对天津大学应用化学系电化学教研室复合电镀科研组的同志们近一年多来应用复合电镀技术, 把稀土氧化物用于电接触材料的科研成果给予了高度的评价。代表们一致认为: 用薄层银—氧化镧复合镀层来代替整体纯银触点, 不仅可以大大节约贵金属白银(50~90%), 而且还可以提高材料的抗熔焊性、耐磨性、灭弧性和抗电蚀的能力。因而有很高的经济效益。它可以广泛地用于一些通断中、小电流的电接触元件。例如: 定时器、继电器、开关和各种电器、仪表上的电接点。

这种新型电接触材料系国内首创, 经查阅大量有关文献, 未发现有公开报导。该工艺稳定、设备简单、操作方便, 利于推广。它为材料科学的研究和发展开拓了一个新的领域。

通讯员