

编号0117

内 部

科学技术成果报告

铵盐镀锌液的降锌与除铁研究

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

铵盐镀锌液的降锌与除铁研究

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 1 印张 24 千字

统一书号：15176 · 308 定价：0.15 元

1978 年 8 月出版



目 录

前 言.....	(1)
第一章 降锌.....	(2)
第二章 除铁.....	(3)
第三章 理论分析.....	(6)
参考文献.....	(14)

铵盐镀锌液的降锌与除铁研究

江西冶金学院 何志邦

前 言

镀锌在电镀工业中占有特殊显要的地位。锌的成本低，常温下是阳极性镀层，具有优越的防腐性能。较厚的镀锌层，可以代替昂贵而毒性较大的镉镀层，用于沿海设施⁽¹⁾⁽²⁾；近年来，国外兴起的光亮镀锌，外罩清漆（防止指触变暗），用以代替铬镀层，其外观可与装饰镀铬层相媲美，成本却大为降低⁽³⁾。所以，这种价廉物美的镀层，世界各国都乐于采用。

长期以来，我国镀锌是使用剧毒氰化物镀液，严重影响工人健康和环境污染。文化大革命以来，我国广大电镀工人和技术人员遵循毛主席关于“破除迷信，解放思想”和“打破洋框框，走自己工业发展的道路”的伟大教导，先后创造了单络合剂铵盐镀锌，双络合剂（氯化铵—氨三乙酸型及氯化铵—柠檬酸型）镀锌，碱性锌酸盐等镀锌工艺。现在，全国各地无毒镀锌已遍地开花，其规模之大应用之普及，超过其它任何国家⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

单络合剂铵盐镀锌液由于分散和复盖能力差，目前在我国已被双络合剂型镀锌液所取代。但从长远观点来看单络合剂镀液有其发展前途，因为这种镀液导电性能特别好，不使用螯合剂，污水处理十分简单等优点突出，因而Geduld对它评价很高，认为未来十年，必将扮演重要角色⁽⁷⁾。

目前，国内最普遍采用的是氯化铵—氨三乙酸型镀液。它具有以下优点：

1. 分散能力与氰化镀液差不多。
2. 深镀（钻孔）能力优于氰化镀液。深凹零件氰化滚镀锌须几小时，而无毒镀液只须三刻钟；在渗碳工件、铸铁、高强度钢上能镀取优良镀层，而氰化镀液却无能为力⁽⁷⁾。
3. 阴极电流效率高，不易产生氢脆与泛白点现象⁽⁸⁾。
4. 原料立足国内，成本低。

存在以下的不足：

1. 在生产中，由于锌阳极自行溶解现象严重⁽⁹⁾，故而镀液中锌离子不断积累上升，各种成分比例失调，分散能力显著下降，镀液稳定性差，维护困难，导致产品质量不稳定，镀层粗糙无光。

2. 国内外资料一致指出，这种镀液对杂质敏感性很强⁽¹⁰⁻¹⁴⁾。尤其是铁离子除不去，必然积累上升，它对镀液与镀层的危害更为严重：新配镀液产品光泽鲜艳，随着时间延续，镀液发黄，变褐，呈锈水状，性能衰退，甚至无法操作被迫废弃。这是因为铁与锌共析出脆性的锌—铁合金层，导致镀层灰暗、发脆与开裂⁽¹⁵⁾。

总之铁离子的存在与上升，严重降低镀层质量并阻碍着我国无氰电镀的推广和发展，成为该行业急待解决的问题。

3. 镀液氯离子浓度很高, 对设备腐蚀严重, 不适宜自动线作业。

4. 镀液含氨三乙酸强络合剂, 对废水处理, 排除重金属离子污染增加困难⁽¹⁶⁾。

本报告旨在提出铵盐镀锌液的降锌与除铁有效方法, 打破长期来的被动局面, 使新镀液经久耐用, 老镀液恢复“青春”, 稳定产品质量, 减少环境污染。

第一章 降 锌

理论和生产实践都告诉我们, 要获得优良镀层, 关键在于严格控制锌与氨三乙酸的比例落在一定范围内。氨三乙酸对锌络合能力较强, 有利于提高镀液电化极化, 改善镀液分散能力, 但若过多则会引起阴极金属电流效率下降。

考虑到锌——氨三乙酸络离子随温度升高解离度增加, 这样会削弱镀液的电化极化性能。故有的资料⁽¹⁷⁾建议夏季时, 氨三乙酸:氧化锌=1.5:1, 而冬令时节该比例可降为1。

如何控制锌离子的增加, 目前采取的措施有:

1. 稀释电解液。

2. 用高纯石墨或铝板作阳极, 电积出过量的锌。

3. 电镀时搭配使用不溶性阳极。

4. 化学沉淀: ①硫化物处理; ②亚铁氰化钾处理; ③磷酸盐处理; ④草酸或草酸铵处理。

显见方法1. 是消极的。方法2. 与3. 使用了不溶性阳极, 显然增加了工艺过程的复杂性。况且镀液氯离子浓度很高, 目前还找不到理想的不溶性阳极材料⁽¹⁸⁾。Langan⁽¹⁹⁾认为其上所析出的氧气, 会加速附加剂电化分解, 付作用大。使用铝阳极, 形成大量胶状氢氧化铝, 镀液过滤困难, 同时还存在其它的付作用。

各种化学沉淀法都能把锌降下来。但经硫化物处理后, 镀层发黑并呈海绵状⁽²⁰⁾。其因不详, 笔者推测可能是胶态的重金属硫化物影响电极过程。国外文献已明确指出⁽²¹⁾, 在氰化镀锌液中通常使用的硫化物和多硫化物之类纯化剂是决不能用在铵盐镀锌液系统的。国内对此似未引起足够的重视。

据此, 笔者以为化学沉淀法所选用的沉淀剂首先应能满足二个条件: 1. 沉淀应是完全和定量的; 2. 沉淀物应是粗颗粒晶体, 易于过滤, 无胶态物质吸附严重的现象。至于经沉淀法处理后的镀液, 对电镀有什么影响, 则有待理论的研究和生产实践的长期考察。

化学沉淀法之④: 1975年美国Jackson专利中提示, 用草酸或草酸铵处理镀液, 使锌成为草酸锌沉淀⁽²²⁾。这一方法, 在美国金属涂饰行业年度技术进展评论中, 获得好评⁽²³⁾。笔者也有同感。

根据专利的提示, 笔者着手研究和采用⁽²⁴⁾。

(一) 实验: 取一升锌离子高达43.3克/升使用几年的镀液 (pH6.2, 其它成份不作分析), 先做赫尔槽及镀效试验。观察到镀件高电流区烧焦、发黑、粗糙的镀层面积很大, 其低电流区呈灰白色。

依反应:



每降低10克锌离子, 应加草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 19.29克。将草酸溶于热水, 在不断搅拌下逐渐加入, 随即生成粗颗粒草酸锌沉淀, 溶液pH下降, 用氨水调回pH至6.2。过滤后,

化验锌含量为 33.8 克/升, 沉淀率似乎只有 95%。笔者认为这是分析误差造成的。因为滤液加 Ca^{++} 后仍然清晰, 可见检不出 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 负离子, 证明沉淀反应是定量的、完全的。

滤液置于一升烧杯中, 进行镀效试验。这时镀件高电流区烧焦、发黑、粗糙的镀层面积, 已明显减小, 正常色调的镀层范围扩大, 分散能力显著改善。

处理前后赫尔槽板的试验效果如下:

处理前:	烧 蚀	光 亮	灰 暗	灰 白 (薄)	无 镀 层	处理后:	烧 蚀	光 亮	灰 暗
	4	2	0.4A/dm ²				5.4	0.4A/dm ²	

进一步降低锌离子: 使用 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 离子, 把锌含量降低至 20~23 克/升。同时将氨三乙酸亦作相应调整, 使二者含量落在一般镀液配方的范围内。老镀液再经活性炭处理之后, 便可获得几乎满片光亮的赫尔槽板, 与新配镀液相仿。

镀件经反复弯曲与锤打试验, 结合力良好, 无剥落, 钝化膜色调正常, 观察不到任何反常现象。

(二) 生产情况: 其效果与以上试验完全一致。按上述处理法, 两年来先后处理了八次以上, 通电量约达 400~500 安培·小时/升, 从未发现反常现象。

(三) 有待探索的问题: 镀液中残留有草酸根离子, 从两年生产实践的情况来看, 它并不影响镀层的质量。至于在今后长期生产中, 草酸根离子对阳极、镀液及镀层会不会产生影响, 是些什么影响, 至今尚不明确, 还有待于长期考察。

留在镀液中微量的草酸根离子估计如下:

已知溶度积 $\Pi_{\text{PZnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.35 \times 10^{-9} (25)$, 则

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = \frac{\Pi_{\text{P}}}{[\text{Zn}^{++}]} \approx \frac{10^{-9}}{10^{-1}} = 10^{-8} \text{ M} \approx 10^{-6} \text{ 克/升}.$$

(四) 投料: 如使用草酸, 则每降低 10 克锌离子, 需加草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 19.29 克, 尚要用氨水调回 pH; 如采用草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 则需 21.7 克, 此时无需调节镀液 pH。

(五) 小结: 通过实验与生产实践, 我们认为该处理方法简便、快速并无副作用, 对稳定铵盐镀锌工艺是比较理想的方法。其所以效果良好, 原因在于草酸锌与草酸钙相仿, 溶度积很小, 属于粗颗粒晶体沉淀, 有别于一些胶状金属硫化物, 它不会对电镀过程起不良影响。

该处理法, 应该说对氯化铵——柠檬酸型镀液是同样有效的。

第二章 除 铁

首先讨论镀液的“污染”问题。

如果我们把电镀液由于各种因素而存在的有害物质称为“污染”。那么“污染”分类如下:

污 染	{	有机污染	{	正电性 (重金属)	
		无机污染		金属污染	负电性金属
				阴离子污染	

有机物污染,可以通过活性炭处理除去。无机物污染中,只讨论金属离子污染。

已经指出⁽¹⁰⁻¹⁴⁾铵盐镀锌液对金属污染的敏感性很强。至于金属杂质含量到什么程度才开始又如何影响镀层质量,它随着镀液类型、附加剂、操作条件等因素的不同而不同。可以通过赫尔槽和其它特殊设计试验槽⁽²⁶⁾来判断阐明,目前尚缺乏系统研究。镀锌方面已有两篇资料可供参考⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

极少量的重金属(Cu^{2+} , Pb^{2+})污染,足使镀层发黑无光。然而由于它们的电位较正,只要将镀液升温加锌粉处理便能置换出来或挂入大面积的阴极板,以 $D_k=0.1\sim 0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 进行长时间低电流密度通电处理,使之电解析出,便可消除正电性金属离子的污染。以上作业如能依次进行,效果更佳。

负电性金属污染,这里指的是铁污染。应该指出,镀液每时每刻与钢铁镀件打交道,铁离子的上升是必然的,不可避免的,其后果是积累性的。

镀液的铁主要以二价与氨三乙酸形成稳定的络离子,其不稳定常数, $K_{\text{ZnNTa}}=3.55\times 10^{-11}$, $K_{\text{FeNTa}}=1.45\times 10^{-9}$, $K_{\text{FeNTa}}=1.35\times 10^{-16}$ ⁽²⁹⁾。本身电位较负又加之极强的络合作用,因而电化学极化很高,难于完全电解析出,更无可能把它置换出来。这样就促使笔者试图从化学沉淀法入手,去探索清除铁污染的途径。

让我们看一看目前国内外所采取的除铁措施:

1. 稀释电解液。
2. 加柠檬酸来掩蔽铁⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。
3. 酸化镀液,加双氧水氧化,调pH至7,过滤除去氢氧化铁。
4. 加硫化物,先生成硫化铁,继则水解成氢氧化铁,过滤除去⁽¹⁰⁾。
5. 镀液酸化,用双氧水氧化,用浓NaOH调pH7~7.5加磷酸氢二钠,过滤除去“磷酸铁”⁽³²⁾。

国外对镀液的铁污染亦感到束手无策。Geduld⁽³³⁾认为当镀液由于铁污染无法操作时,只好稀释镀液或者干脆摒弃部分镀液。Rose⁽³⁴⁾以为无螯合剂的铵盐镀锌液中,双氧水氧化法方能奏效。可见并没有逾越我国现行的办法。

上述方法1.自不待言,显然是消极的。方法2.值得怀疑,有待商榷。作为较强络合能力的一类氨羧络合剂氨三乙酸(因为环化闭合的螯合效应)所络合的铁离子,怎么会被络合能力较弱的柠檬酸所掩蔽呢?只能说明很小一部份的铁与柠檬酸络合,所生成的络离子呈淡绿色而已,不能就此证明“掩蔽”效果。方法3.和方法4.实际是相同的,唯方法4.付作用大。

我们几次试验表明(仅供参考):双氧水氧化法只能把铁污染约降低至0.8克/升。

方法5.与方法3.实际上并无差异。因为pH7~7.5时,三价铁以氢氧化铁沉淀形式存在,根本不以磷酸铁沉淀存在。前者红棕色,后者淡黄或白色。而按方法5.处理得到的所谓磷酸铁沉淀,外观呈黄棕色,几乎全部溶于稀醋酸溶液。这就证实沉淀主要是磷酸锌和极小量的氢氧化铁所组成。加入的磷酸氢二钠几乎全部被用来与锌离子作用生成白色的磷酸锌,夹杂着少量红棕色的氢氧化铁故呈黄棕色,因而被误认为磷酸铁。所以,这个方法徒有虚名并无其实,与其说除铁,不如说除锌。

鉴于上述情况,我们能否利用磷酸铁不溶于醋酸而磷酸锌能溶于醋酸的性质⁽³⁵⁾。在控制镀液酸度的条件下,使加入的磷酸氢二铵,只单独与铁反应,待铁以磷酸铁形式沉淀完毕后,再提高镀液pH,利用镀液的锌离子来沉淀剩余的沉淀剂。这样,除了留给镀液以铵离子

(NH₄⁺)外,沉淀剂在整个过程中对镀液几乎不留痕迹。

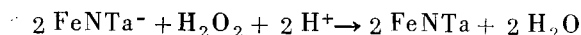
为此,笔者提出下述的办法以清除铁污染。其操作步骤如下:

1. 分析镀液的铁含量⁽³⁶⁾。

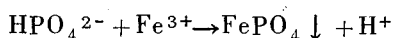
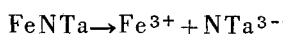
2. 沉淀反应几乎是完全定量的。按除去55.85克铁,须磷酸氢二铵132.1克,称取磷酸氢二铵并溶于热水中。

3. 用盐酸调镀液pH4(上海试剂三厂,0.5—5精密pH试纸)。

4. 根据铁含量,按每毫升30%双氧水能氧化1.12克铁的计量,加入双氧水以氧化二价铁离子:

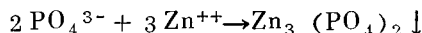


5. 搅拌下慢慢将磷酸氢二铵溶液加入镀液,视铁含量的多少即可见中黄、淡黄或近白色磷酸铁生成:



反应生成氢离子,可能使镀液pH略有下降,加完试剂后,用稀氨水调pH4.5(这一步是关键:务必仔细)并继续搅拌一刻钟。

6. 用浓NaOH调pH7~7.5,使剩余的沉淀剂与锌离子反应而除去:



磷酸锌溶于微酸性溶液、氨水及大量的铵盐。因此,不宜使用氨水调pH。由于盛器多少有些水,最初的一些滤液被水稀释可能呈乳浊状,这是正常现象。可以从异离子效应或称盐效应获得解释:难溶电解质(磷酸锌)因为异离子效应,在大量电解质存在的镀液中,其溶解度较大;随着滤液被水稀释,电解质浓度降低,磷酸锌的溶解度减小而重行析出,自然使最初的一些镀液呈乳浊状。

磷酸锌既具有上述特性,不言而喻镀液会残留有微量的磷酸根,究竟会有什么影响,尚待进一步观察。

7. 静置1—2小时,便可过滤。滤液即可电镀。

按此进行小样试验的效果见下表:

镀液	1*	2*
含铁量(克/升)	1.2	4.2
磷酸氢二铵:铁(用量比)	2:1	1:1
*处理后铁含量(克/升)	0.03	0.06

* 由于经处理后铁含量太少,常规化验无效。测定铁的指示剂磺基水杨酸几乎不显示颜色。

由上表可见:不论铁污染多么严重,只经一次处理,便可迅速有效地除尽铁污染。因此可以说反应是完全的,几乎按化学计量进行。

若将沉淀液静置过夜,再行过滤,则镀液中残留的微量铁离子,由于共沉淀作用,可完全除尽。这从化验铁含量时,所加入的磺基水杨酸根本不显示颜色的现象,得以证实。此外,滤液呈乳浊现象可以显著减轻。这是因为在静置沉淀过程中,降低了磷酸锌的过饱和度。

邻厂有个140升使用五年之久的镀液，由于铁污染严重，呈锈水状。最近又连续勉强‘带病’工作，致使锌含量上升到43克/升后，再也无法用于生产，准备废弃。恰逢新处理方法的实验取得了结果，于是用于该镀液的处理，效果比较理想：镀液清澈如水，铁含量由1.2克/升降至0.04克/升，镀液再经活性炭处理，以去掉附加剂的分解物，则镀层光泽鲜艳，与新配镀液的镀层相比，毫不逊色。

我们所采用的是除铁降锌一步法，兹将操作梗概介绍如下：用盐酸调镀液pH4.5；每升镀液加1~2毫升双氧水，以氧化二价铁；然后加入按计算量的磷酸氢二铵以沉淀铁；用烧碱调pH7~7.5后，加草酸铵以完成降锌作业；静置1~2小时后过滤，滤液经酸调回pH后即可电镀。

注意事项：

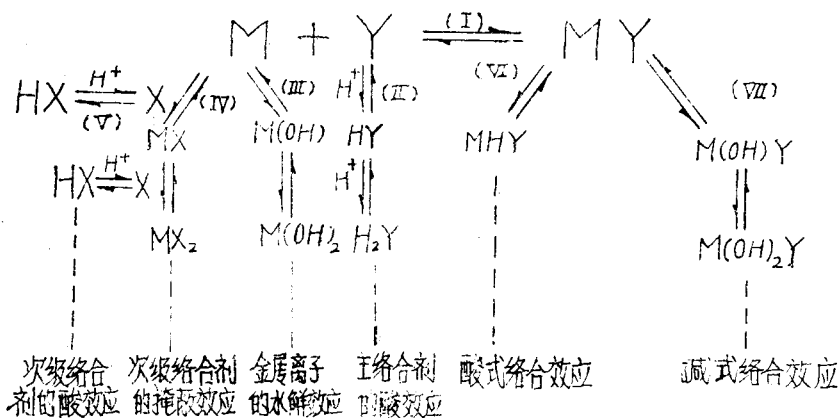
采用磷酸盐除铁法，镀液的缓冲剂应选用醋酸钠，而决不能再用硼酸。如果再用硼酸作缓冲剂，在除铁处理后，引起镀层发黑，镀件表面大量冒气泡，阴极电流效率大幅度下降。而在添加醋酸钠之后（一般夏季用量100~200克/升），则无上述弊病。其机理不甚明瞭。或许是醋酸根还能与锌离子起一定程度的络合作用，有助于提高锌络离子的稳定性所致。

小结：不论铁污染到什么程度，只要控制镀液pH4.5，经磷酸氢二铵一次处理，几可完全除尽。这一除铁方法对其它类型的铵盐镀锌液均可适用。

第三章 理论分析

（一）基本概念

金属离子（M）与络合剂（Y）在水溶液中的各种化学平衡，简示为：



（I）反应的平衡常数，叫络离子MY的绝对稳定常数

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (1)$$

络合剂（H_nY）一般是多元酸或碱，反应（II）表示其逐级电离反应，酸的总浓度[Y]_t =

*本章的资料主要取自杨德俊编著“络合滴定的理论和应用”2—3章，国防工业出版社（1965）。为了方便起见，均略去离子的电荷。

$(Y') = (Y) + (HY) + (H_2Y) + \dots$; (Y') 与酸根离子 (Y) 关系:

$$(Y') = \alpha_Y (Y) \quad (2)$$

α_Y 称为络合剂的酸效应系数,它与各级酸度常数 K_{HY} , K_{H_2Y} ……的关系是:

$$\alpha_Y = 1 + K_{HY}(H) + K_{HY} \cdot K_{H_2Y}(H)^2 + \dots \quad (3)$$

(III)是金属离子一羟基络合反应,其结果使游离金属离子浓度 (M) 降低。 (M) 与金属离子总浓度 (M') 之间关系:

$$(M') = \alpha_M (M) \quad (4)$$

金属离子水解效应系数 α_M :

$$\alpha_M = 1 + K_{MOH}(OH) + K_{MOH} \cdot K_{M(OH)_2}(OH)^2 + \dots \quad (5)$$

K_{MOH} , $K_{M(OH)_2}$ ……是金属单核羟络合物的逐级稳定常数。

若有次级络合剂(X)例如 NH_3 的存在,由于(IV)反应,游离金属离子 (M) 与 NH_3 形成一系列氨合物,则亦使 (M) 再度降低,与 (M') 之间关系:

$$(M') = \beta_{NH_3} (M) \quad (6)$$

次级络合剂 NH_3 的掩蔽效应系数 β_{NH_3} :

$$\beta_{NH_3} = 1 + K_{MNH_3}(NH_3) + K_{MNH_3} \cdot K_{M(NH_3)_2}(NH_3)^2 + \dots$$

K_{MNH_3} , $K_{M(NH_3)_2}$ ……是金属氨合物的逐级稳定常数。

自然,次级络合剂 NH_3 本身亦有酸效应的反应(V)。

如果所讨论的电解质系统, pH高到足以使 (M) 产生水解作用,形成金属——羟基络合离子,同时又存在次级络合剂 NH_3 等,那么应将水解效应和次级络合剂的掩蔽效应同时予以考虑。此时

$$(M') = (M) + (MOH) + (M(OH)_2) + \dots + (MNH_3) + (M(NH_3)_2) + \dots$$

$$\text{故 } (M') = \beta_M (M) \quad (7)$$

$$\text{其中总掩蔽效应系数 } \beta_M = \alpha_M + \beta_{NH_3} + (1-2) \quad (8)$$

(VI)和(VII)是混合型络合物生成反应。类似有:

$$(MY') = \alpha_{MY} (MY) \quad (9)$$

α_{MY} 称为混合络效应系数。对于本文所讨论的系统,不发生(VI)与(VII)反应, $\alpha_{MY} = 1$, 故 $(MY') = (MY)$ 。

将上述(2)、(7)、(9)代入(1),经整理得:

$$K_{MY}^E = \frac{K_{MY} \cdot \alpha_{MY}}{\beta_M \cdot \alpha_Y} = \frac{(MY')}{(M')(Y')} \quad (10)$$

上式是综合考虑了各种效应,故称 K_{MY}^E 为有效稳定常数,在一定的pH和 (NH_3) 时,恒为常数,它能全面正确地衡量金属离子被络合程度。对(10)取对数:

$$\log K_{MY}^E = \log K_{MY} + \log \alpha_{MY} - \log \beta_M - \log \alpha_Y \quad (11)$$

下面讨论如何求得 K_{MY}^E ,并由此求解游离金属离子浓度 (M) ,以阐明该电解质系统的一些特性。

(二) 不同浓度的铵盐和酸度, NH_3 对 Zn^{++} 的络合作用

典型的双络合剂镀锌液配方:氯化铵200—280克/升,氯化锌43~47克/升,氨三乙酸(NTa) 25~30克/升。化为克分子浓度:锌离子 $(M)_t = (Zn)_t = 0.33M$,铵离子 $(NH_4^+)_t \approx 4M$,氨三乙酸 $(Y)_t = 0.13M$ 。 (Y) 与 (Zn^{++}) 形成1:1的络离子,故未与氨三乙酸络合的锌离

子尚有0.20M。

已知: $\log K_{ZnY} = 10.45$,

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 2 \times 10^{-5},$$

$$K_{ZnNH_3} = 10^{2.27},$$

$$K_{Zn(NH_3)_2} = 10^{2.34},$$

$$K_{Zn(NH_3)_3} = 10^{2.4},$$

$$K_{Zn(NH_3)_4} = 10^{2.05},$$

$$K_{Zn(OH)} = 10^{4.4},$$

$$K_{Zn(OH)_3} = 10^{10},$$

$$K_{Zn(OH)_4} = 10^{1.1}$$

$$K_{HY} = 10^{10.70},$$

$$K_{H_2Y} = 10^{3.07}, K_{H_3Y} = 10^{3.03},$$

求: $pH = 7$ 时, K'_{ZnY} 以及各种离子的浓度。

解: $[H^+] = 10^{-7} M$, $[OH^-] = 10^{-7} M$,

混合成络效应系数: $\alpha_{MY} = 1$

$$\therefore [ZnY'] = [ZnY]$$

$$\text{水解效应系数: } \alpha_{Zn} = 1 + 10^{4.4} \times 10^{-7} + 10^{(10+4.4)} \times 10^{-21} + 10^{(14.4+1.1)} \times 10^{-28} = 1$$

$$\therefore [NH_4^+] = 4M, \quad \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{4 \times 10^{-7}}{[NH_3]} = 2 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [NH_3] = 2 \times 10^{-2} M.$$

次级络合剂 NH_3 的掩蔽效应:

$$\beta_{NH_3} = 1 + 10^{2.27} \times 2 \times 10^{-2} + 10^{(2.27+2.34)} \times 4 \times 10^{-4} + 10^{(4.61+2.4)} \times 8 \times 10^{-6} + 10^{(7.01+2.05)} \times 16 \times 10^{-8} = 10^{2.48}$$

$$\text{总掩蔽效应: } \beta_{Zn} = \alpha_{Zn} + \beta_{NH_3} + (1-2) = \beta_{NH_3} = 10^{2.48}$$

氨三乙酸的酸效应系数:

$$\alpha_Y = 1 + 10^{10.7} \times 10^{-7} + 10^{(10.7+3.07)} \times 10^{-14} + 10^{(13.77+3.03)} \times 10^{-21} = 10^{3.7}$$

$$\text{代入 (11), 得 } \log K'_{ZnY} = 10.45 - 2.48 - 3.7 = 4.27$$

$$\text{即 } \frac{[ZnY]}{[Zn'][Y']} = 10^{4.27}$$

根据已知条件, 可以有以下三个方程式:

$$\begin{cases} [Zn]_t = [Zn'] + [ZnY] = 0.33 & (12) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [Y]_t = [Y'] + [ZnY] = 0.13 & (13) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{[ZnY]}{[Zn'][Y']} = 10^{4.27} & (14) \end{cases}$$

$$\text{由 (12), } [ZnY] = 0.33 - [Zn']$$

$$\text{由 (13), } [Y'] = 0.13 - [ZnY] = [Zn'] - 0.20$$

$$\text{代入 (14) 式, 化简得: } 10^{4.27} [Zn']^2 + (1 - 0.2 \times 10^{4.27}) [Zn'] - 0.33 = 0$$

$$\text{解上式, } [Zn'] = 0.2 M$$

$$\text{代入 (7) 式, } [Zn^{++}] = \frac{[Zn']}{\beta_{Zn}} = \frac{0.2}{10^{2.48}} = 6.62 \times 10^{-4} M$$

$$[ZnNTa^-] = 0.33 - 0.2 = 0.13 M$$

$$\text{故 } 0.20 M \text{ 的锌离子中被 } NH_3 \text{ 络合的百分数 } P = \frac{(0.20 - 6.62 \times 10^{-4})}{0.20} = 99.67\%$$

其它各离子浓度估计如下:

$$[ZnNH_3^+] = K_{ZnNH_3} [NH_3] [Zn^{++}] = 10^{2.27} \times 2 \times 10^{-2} \times 6.62 \times 10^{-4} = 2.46 \times 10^{-3} M,$$

$$[Zn(NH_3)_2^{++}] = K_{ZnNH_3} \cdot K_{Zn(NH_3)_2} \cdot [NH_3]^2 [Zn^{++}] = 10^{4.61} \times 4 \times 10^{-4} \times 6.62 \times 10^{-4} = 1.07 \times 10^{-2} M,$$

$$[Zn(NH_3)_3^{++}] = K_{ZnNH_3} \cdot K_{Zn(NH_3)_2} \cdot K_{Zn(NH_3)_3} \cdot [NH_3]^3 [Zn^{++}] = 10^{7.01} \times 8 \times 10^{-6} \times 6.62 \times 10^{-4} = 5.42 \times 10^{-2} M$$

$$[Zn(NH_3)_4^{++}] = K_{ZnNH_3} \cdot K_{Zn(NH_3)_2} \cdot K_{Zn(NH_3)_3} \cdot K_{Zn(NH_3)_4} \cdot [NH_3]^4 [Zn^{++}] = 10^{9.1} \times 16 \times 10^{-8} \times 6.62 \times 10^{-4} = 1.33 \times 10^{-1} M$$

$$[Y'] = \frac{0.13}{0.2} \times 10^{-4.27} = 3.49 \times 10^{-5} M$$

$$\text{代入 (2) 式: } [Y] = [NTa^{3-}] = \frac{3.49 \times 10^{-5}}{\alpha_Y} = \frac{3.49 \times 10^{-5}}{10^{3.7}} = 6.97 \times 10^{-9} M,$$

$$[HNTa^{2-}] = K_{HY} [H^+] [Y] = 10^{3.7} \times 6.97 \times 10^{-9} = 3.49 \times 10^{-5} M,$$

$$[H_2NTa^-] = K_{HY} \cdot K_{H_2Y} [H^+]^2 [Y] = 10^{-0.23} \times 6.97 \times 10^{-9} = 4 \times 10^{-9} M,$$

$$[H_3NTa] = K_{HY} \cdot K_{H_2Y} \cdot K_{H_3Y} [H^+]^3 [Y] = 10^{-4.17} \times 6.97 \times 10^{-9} = 4.7 \times 10^{-13} M,$$

兹将不同浓度 NH_4Cl 和 pH 时, 求得 $\log K_{ZnNTa^-}^E$, $[Zn^{++}]$ 以及 P 数值列于下表:

氯化铵	pH	4	5	6	7
220克/升	$\log K_{ZnNTa^-}^E$	3.7	4.75	5.54	4.27
	$[Zn^{++}] (M)$	0.2	0.1923	0.1212	6.6×10^{-4}
	$P (\%)$	0	3.84	38.92	99.67
250克/升	$\log K_{ZnNTa^-}^E$	3.7	4.73	5.49	4.02
	$[Zn^{++}] (M)$	0.1988	0.1912	0.11	3.7×10^{-4}
	$P (\%)$	0.6	4.39	45	99.90
300克/升	$\log K_{ZnNTa^-}^E$	3.7	4.73	5.42	3.74
	$[Zn^{++}] (M)$	0.1982	0.1895	0.09328	1.96×10^{-4}
	$P (\%)$	0.9	5.23	53.35	99.91

由表可以看出:

1. 随镀液 pH 升高, $K_{ZnNTa^-}^E$ 最初由于主络合剂氨三乙酸的酸效应系数的降低而增大到极大值, 然后又由于次络合剂 NH_3 对 Zn^{++} 络合作用的强化 (形成一系列锌—氨络离子) 而减少。

2. 氨三乙酸与锌离子形成络离子 $ZnNTa^-$, 阻滞锌离子放电反应, 因而提高镀液电化

学极化性能。而这种阻滞作用大小是由有效稳定常数 $K_{\text{ZnNTa}}^{\text{E}}$ 衡量的。 $K_{\text{ZnNTa}}^{\text{E}}$ 在 $\text{pH}=6$ 或略高一些,达到极大值,故镀液操作的最佳 pH 亦应维持在 $\text{pH}=6$ 或略高一些。

3. 随 pH 升高,由于次络合剂 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 反应的酸效应,导致锌—氨络合作用强化,从而游离锌离子浓度不断减少。

4. 在 $\text{pH}=6$ 或略高一些,已有相当可观百分数的锌—氨络离子形成,故 NH_4Cl 在镀液中兼有‘络合’与‘导电’二种作用,电镀过程中,邻近阴极膜层因为析氢而 pH 升高,必然使锌—氨络合作用进一步强化。

事实上,氯化铵对镀层外观、分散能力和加宽光亮区范围等都有明显良好的影响⁽³⁷⁾。

所以,笔者以为只要不析出结晶,尽可能多加氯化铵是有利的。总之,多多益善。

(三) 有铁污染时,金属离子浓度的估计

已知: $\log K_{\text{FeY}} = 15.87$, $K_{\text{Fe}(\text{OH})} = 10^{11}$, $K_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 10^{10.7}$

仿上,求得 $\log K_{\text{FeY}}^{\text{E}} = 7.34$ ($\alpha_Y = 10^{6.75}$, $\beta_{\text{Fe}} = 10^{1.78}$),

$$\log K_{\text{ZnY}}^{\text{E}} = 3.7 \quad (\alpha_Y = 10^{6.75}, \beta_{\text{Zn}} = 1),$$

$\text{pH}=4$, 假定铁污染 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.5 \sim 0.6$ 克/升 $\approx 10^{-2}\text{M}$, 其它条件同上不变。

求: 此时 $[\text{Zn}^{++}]$ 与 $[\text{Fe}^{3+}]$ 。

解: 根据条件, 可以列出下面五个方程:

$$\begin{cases} [\text{Zn}'] + [\text{ZnY}] = 0.33 & (15) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\text{Fe}'] + [\text{FeY}] = 0.01 & (16) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\text{Y}'] + [\text{ZnY}] + [\text{FeY}] = 0.13 & (17) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{[\text{ZnY}]}{[\text{Zn}'] [\text{Y}']} = 10^{3.7} & (18) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}'] [\text{Y}']} = 10^{7.34} & (19) \end{cases}$$

因为氨三乙酸是强络合剂, 镀液金属离子总量又超过氨三乙酸, 故假定 $[\text{Y}'] \approx 0$, 又因为铁—氨三乙酸络离子的稳定常数很大, 也可假定 $[\text{Fe}'] \approx 0$ 。

$$\text{由 (16). } [\text{FeY}] = 0.01$$

$$\text{由 (17). } [\text{ZnY}] = 0.13 - [\text{FeY}] = 0.12$$

$$\text{由 (15). } [\text{Zn}'] = 0.33 - [\text{ZnY}] = 0.33 - 0.12 = 0.21$$

$$\text{将以上各式代入 (18), } \frac{0.12}{0.21 [\text{Y}']} = 10^{3.7}, \text{ 得 } [\text{Y}'] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ M,}$$

$$\text{再代入 (19), } \frac{0.01}{[\text{Fe}'] 1.14 \times 10^{-4}} = 10^{7.34}, \text{ 得 } [\text{Fe}'] = 4.01 \times 10^{-6} \text{ M,}$$

$$\because \beta_{\text{Fe}} = 10^{1.78}, \quad \therefore [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}']}{\beta_{\text{Fe}}} = 6.65 \times 10^{-8} \text{ M,}$$

$$\because \beta_{\text{Zn}} = 1, \quad \therefore [\text{Zn}^{++}] = [\text{Zn}'] = 0.21 \text{ M,}$$

仿上作类似处理, $\text{pH}=7$ 时, 求得 $[\text{Fe}^{3+}] = 1.67 \times 10^{-10} \text{ M,}$

$$[\text{Zn}^{++}] = 6.95 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

以上结果说明:

1. pH=4时, Fe^{3+} 夺取 $[\text{ZnY}]$ 中的 $[\text{Y}]$ 而形成更稳定的络离子 $[\text{FeY}]$, 而使锌离子相应增加 0.01M; pH=7时, 氨三乙酸的酸效应系数减小, 从而铁离子更强烈地被络合成 $[\text{FeY}]$, 游离铁离子浓度变得更小 (由 $6.65 \times 10^{-8}\text{M}$ 降至 $1.67 \times 10^{-10}\text{M}$), 而锌离子由于与 NH_3 络合的强化, 游离锌离子浓度亦变小 (由 0.21M 降至 $6.95 \times 10^{-4}\text{M}$)。

2. Fe^{3+} 强烈地被氨三乙酸所络合, 这就有力地说明了为什么对镀液的铁污染, 普遍感到束手无策。一般通行的办法 (双氧水氧化法) 难以收效。

(四) 磷酸盐除铁法原理

已知溶度积 $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3.8 \times 10^{-38}$, $\text{PP}_{\text{FePO}_4} = 1.3 \times 10^{-22}$, $\text{PP}_{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2} = 9.1 \times 10^{-33}$ 。

磷酸的分级酸度常数 $K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 10^{12.38}$, $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 10^{7.20}$, $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{2.15}$ (38)。

沉淀每升镀液含 0.5595克 Fe^{3+} , 按化学计量, 须 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.32克, 相当于 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4] = 0.01\text{M}$ 。考虑磷酸的酸效应系数, pH=4, $[\text{H}^+] = 10^{-4}\text{M}$

则 $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = 1 + 10^{12.38} \times 10^{-4} + 10^{(12.38+7.20)} \times 10^{-8} + 10^{(19.58+2.15)} \times 10^{-12} = 10^{11.59}$

$$\text{故 } [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{0.01}{\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}} = \frac{0.01}{10^{11.59}} = 2.57 \times 10^{-14}\text{M},$$

同理 pH=7, $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{5.79}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 1.62 \times 10^{-8}\text{M}$ 。现将下面讨论需要的有关计算值, 列在下表:

pH		4	7
$[\text{OH}^-]$ (M)		10^{-10}	10^{-7}
$[\text{Fe}^{3+}]$ (M)		6.65×10^{-8}	1.67×10^{-10}
$[\text{Zn}^{++}]$ (M)		0.21	6.95×10^{-4}
$[\text{PO}_4^{3-}]$ (M)		2.57×10^{-14}	1.62×10^{-8}

依照多相离子平衡理论, 离子积大于溶度积, 方能产生该物质沉淀。除铁过程中可能有三种沉淀物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FePO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成。

兹分别论证二种情况:

1. pH=4时, 沉淀物是 FePO_4

如果发生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 FePO_4 共同沉淀, 则必有

$$\frac{\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{\text{PP}_{\text{FePO}_4}} = \frac{[\text{OH}^-]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{3.8 \times 10^{-38}}{1.3 \times 10^{-22}} = 2.92 \times 10^{-16}$$

$$\text{pH}=4 \text{ 时, 镀液上述比值实际上等于 } \frac{(10^{-10})^3}{2.57 \times 10^{-14}} = 3.9 \times 10^{-17} < 2.92 \times 10^{-16},$$

故 FePO_4 先于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

又离子积 $[\text{Fe}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}] = 6.65 \times 10^{-8} \times 2.57 \times 10^{-14} = 1.71 \times 10^{-21} > \text{PP}_{\text{FePO}_4}$,

故 pH=4 时, 加入磷酸氢二铵, 只单独发生 FePO_4 沉淀反应。

2. pH=7 时, 沉淀物主要是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, 其次尚有少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

与 (1) 论证相仿, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 FePO_4 比较:

比值等于 $\frac{(10^{-7})^3}{1.62 \times 10^{-8}} = 6.18 \times 10^{-14} > 2.92 \times 10^{-16}$, 故 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 先于 FePO_4 沉淀。这样

只剩下比较 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 何者先沉淀。二者若能共同沉淀, 亦必有

$$\frac{\text{IP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{\text{IP}_{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{(\text{Zn}^{++})^3(\text{PO}_4^{3-})^2} = \frac{3.8 \times 10^{-38}}{9.1 \times 10^{-33}} = 4.17 \times 10^{-6}$$

实际上比值等于

$$\frac{(1.67 \times 10^{-10})(10^{-7})^3}{(6.95 \times 10^{-4})^3(1.62 \times 10^{-8})^2} = 1.9 \times 10^{-6} < 4.17 \times 10^{-6}$$

又离子积 $(6.95 \times 10^{-4})^3 \times (1.62 \times 10^{-8})^2 = 8.79 \times 10^{-26} > \text{IP}_{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2}$ 。

故 $\text{pH} = 7$ 时, 加入磷酸氢二铵, 主要产生 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 其次尚有少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成。

看来, 在无机沉淀剂中, 只有控制镀液的酸度, 加入磷酸盐, 方能将镀液中铁离子除尽。

(五) 其它问题

1. FeNTa^- 与 FeNTa 的标准电极电位 (39)

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}, \text{FeNTa}^-}^0 &= E_{\text{Fe}, \text{Fe}^{++}}^0 + \frac{0.059}{2} \log (\text{K}_{\text{FeNTa}^-})^{-1} \\ &= -0.44 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-8.84} = -0.70 \text{ 伏,} \end{aligned}$$

同理

$$E_{\text{Fe}, \text{FeNTa}}^0 = -0.036 + \frac{0.059}{3} \log 10^{-15.87} = -0.349 \text{ 伏,}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{FeNTa}^-, \text{FeNTa}}^0 &= E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\text{K}_{\text{FeNTa}^-}}{\text{K}_{\text{FeNTa}}} \\ &= 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{10^{8.84}}{10^{15.87}} = +0.356 \text{ 伏} \end{aligned}$$

比较以上三值看出: 首先在阴极发生的应是 FeNTa 还原为 FeNTa^- 反应; 此外, 假定铁—氨三乙酸络离子是直接还原机理, 那么似乎 FeNTa 应先于 FeNTa^- 在阴极放电形成 Zn—Fe 合金脆性镀层。

2. H_2O_2 的氧化力

通行的双氧水氧化法, 首先将镀液用无机酸调 $\text{pH} \sim 3$, 加双氧水以氧化二价铁至三价铁, 然后提高 $\text{pH} = 7$, 过滤除去氢氧化铁。因为该镀液是缓冲系统, 这样做要耗费大量的无机酸, 接着又要耗费大量的碱来调回镀液 pH 。从电极电位分析, 笔者以为无此必要。

$$E_{\text{FeNTa}^-, \text{FeNTa}}^0 = +0.356 \text{ 伏}$$

一般是按每升镀液加浓度为 30% 的双氧水 1 ~ 2 毫升,

故 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1.11 \times 30\%}{34} \approx 10^{-2} \text{M}$

双氧水电极反应: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$, $E^0 = 1.77$ 伏
其电极电位

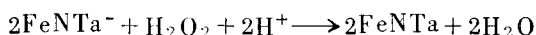
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$= 1.77 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{100}$$

当

pH = 7,	E = 1.298 伏
pH = 6,	E = 1.357 伏
pH = 5,	E = 1.416 伏
pH = 4,	E = 1.475 伏
pH = 3,	E = 1.534 伏
pH = 2,	E = 1.593 伏

诚然双氧水的氧化力是随酸度增加 (pH 下降) 而增加的, 但在 pH 2~7 范围内, 足以完成如下反应:



(六) 结 语

本章应用电解质平衡、多相离子平衡理论以及通过电极电位的分析, 可以得出:

1. pH = 4 时, 加入磷酸盐, 沉淀次序应该是: (1) FePO_4 , (2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (3) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, 实际存在的是 (1)。

pH = 7 时, 则沉淀次序应该是: (1) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, (2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (3) FePO_4 , 实际存在的主要是 (1), 尚有少量的 (2)。

所以, 唯有控制镀液的酸度, 加入磷酸盐, 方能将铁离子除尽。使用其它的无机沉淀剂, 难以奏效。

2. 用双氧水氧化二价铁, 首先耗费大量无机酸。这种做法, 目前已被普遍采用, 并由工艺资料一致推荐。笔者认为是不合理的, 它缺乏理论根据, 徒然浪费大量化工原材料。按计算: 在常温下, pH 2~7 范围内, 加入双氧水均足以完全氧化二价铁。

3. 铵盐是否次级络合剂, 曾有争议⁽³⁷⁾⁽⁴⁰⁾。根据本章表格, 可以肯定它确系名符其实的次级络合剂。

4. 镀液中的铁在电极上首先发生的应是 FeNTa 还原为 FeNTa^- 的反应, 故镀液的铁, 主要以二价 FeNTa^- 形式存在。

参 考 文 献

1. (i) H. Geduld. A survey of zinc plating. part VII. "Metal Finishing", 76~77, 5, 74 (1976)
- (ii) J.B. Mohler. zinc versus cadmium coatings. "Metal Finishing", 72, 2, 74 (1976)
2. H. Silman. Electroplating & Metal Finishing. 8, 2, 28 (1975)
3. H. Geduld. Metal Finishing. 31, 3, 74 (1976)
4. H. Geduld. ibid, 29, 10, 73 (1975)
5. I. W. Rose. Electroplating & Metal Finishing, 21, 11, 29 (1976)
6. H. Silman. ibid, 19, 3, 28 (1975)
7. H. Geduld. Metal Finishing, 31, 3, 74; 45, 4, 74 (1976)
8. 上海市科学技术交流站编、《无氰电镀》, 54, (1971)
9. 天津大学化工系电化学教研组、《电镀》, 142, (1974)
10. 同9, 156页
11. 沈阳技术革新展览馆、《无氰镀锌》, 41. (1974)
12. 《无氰电镀专集》科学技术文献出版社 101—102, 105—106 (1974)
13. H. Geduld. Metal Finishing, 31, 3, 74 (1976)
14. B. A. shenoi et.al., Bright zinc plating, "Electroplating & Metal Finishing", 7, 12, 28 (1975)
15. H. Geduld. Metal Finishing. 46, 4, 74 (1976)
16. H. Geduld. Metal Finishing. 46, 4, 74 (1976)
17. 同8, 40页 (1971)
18. 同12, 97页
19. J. P. Langan. The anode role in electroplating, "Metal Finishing", 42—45, 1, 75 (1977)
20. 同12, 58页 (1974)
21. H. Geduld. Metal Finishing, 45, 1; 31, 3, 74 (1976)
22. J.L. Jackson. U.S. pat. 3,887,445 (1975)
23. N. Hall. Technical developments in 1975, "Metal Finishing". 43, 2, 74 (1976)
24. 何志邦, 铈盐镀锌液中过量锌离子的去除. "赣南科技(热处理专辑)" 58~59, 4 (1976)
25. C. D. Hodgman, et. al., "Handbook of chemistry and physics", 37th, Ed. 1640—1641 (1955)
26. J. B. Mohler. Metal Finishing, 53—56, 11, 74 (及连载各期) (1976)
27. 同11, 41页 (1974)
28. 同12, 101—102页
29. K. Б. 雅齐米尔斯基, "络合物的不稳定常数" 科学出版社. 158—159 (1960)
30. 同9, 157页
31. 同8, 37页
32. 同11, 44—45页
33. H. Geduld. Metal Finishing, 31, 3, 74 (1976)
34. I. W. Rose. Electroplating & Metal Finishing. 23, 11, 29 (1976)
35. B. И. 别特拉申, "定性分析" (第二册) 313页
36. 武汉材料保护研究所主编, "常用电镀溶液的分析". 机械工业出版社. 65—66页 (1974)
37. 《电镀》天津大学化工系电化学教研组, 134~136 (1974)
38. L. Meites et. al., Handbook of analytical Chemistry. Mcgraw-Hill Book company, INC. 1—(16—19); 1—26 (1963)
39. L. Meites et. al., 5—(6—7)
40. 刘若庄, 同12, 87—88