

电镀基本概念

电镀是一种用电解方法沉积具有所需形态的镀层的过程。其目的一般是改变表面的特性，以提供改善外观、耐介质腐蚀、抗磨损以及其它特殊性能，或这些性能的综合，但有时电镀也仅用来改变零件的尺寸。电镀过程是一个复杂过程，为了达到上述性能要求，电镀工作者往往需要综合运用各门学科的知识才能妥善地解决电镀领域中的理论与工艺难题，故电镀是各学科之间相互渗透的边缘学科。

由于本书的性质不可能详尽无遗地介绍一切有关基础理论，只能将与电镀最直接有关的化学、电化学、金属腐蚀及电镀等有关基础与理论作扼要阐述，其它方面的知识，读者可参阅有关资料及文献。

第一章 化学基础

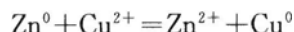
自然界是由物质构成的。研究自然界物质变化规律的科学统称为自然科学。不同的物质具有不同的性质。物质在发生物理变化时表现出来的性质称物理性质。物质变化时，只发生物理性质的变化，没有生成新的物质，这种变化称物理变化。研究物质物理变化的科学称物理学。物质在发生化学变化时表现出来的性质称化学性质，物质变化时伴随着有新物质生成的变化称化学变化。研究化学变化规律的科学称化学。一般而言，物质在发生物理变化时，不一定发生化学变化，但发生化学变化时，一定同时有物理变化的发生。

第一节氧化还原反应

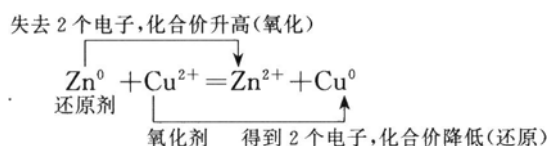
在化学反应中有电子得失与转移，其反应物和生成物在反应前后的化合价发生了变化，这一类反应叫做氧化还原反应。例如金属锌在硫酸铜溶液中所发生的置换反应就是氧化还原反应：



其离子方程式为：



在这个反应中锌原子的化合价从 0 升高到+2，Zn 发生了氧化反应，失去了 2 个电子变成 Zn^{2+} 离子；而铜的化合价从+2 降低到 0， Cu^{2+} 发生了还原反应，得到 2 个电子变成铜原子。在氧化还原中，失去电子的物质叫做还原剂，在反应中被氧化，表现为化合价升高；得到电子的物质叫做氧化剂，在反应中被还原，表现为化合价降低。例如锌与硫酸铜在溶液中的反应。



对于给定的氧化还原反应，氧化和还原必然同时发生，如果没有还原剂，氧化剂就无从得到电子；如果没有氧化剂，还原剂也不失去电子。因此氧化和还原是共存于一个氧化还原反应中。

第二节物质的溶解度

凡是能溶解其它物质的液体叫做溶剂。凡是能溶解在溶剂中物质叫做溶质。溶质溶解在溶剂中得到均匀的澄清透明的液体做溶液。

在一定条件下，某物质能溶解于溶剂中的最大量，称为该物质的溶解度。溶解度常用在一定温度下，每 100g 溶剂中最多能溶解(达到饱和状态)的溶质的克数来表示。例如：在 0

℃，100g 中最多只能溶解 29.79 氯化铵，所以氯化铵在 0℃的溶解度为 29.7g

各种物质在水中的溶解度是不同的(见附录)，这是由溶质的性质决定的。一般把在室温时(20℃)溶解度在 1g 上的，叫做可溶物质；其中 10g 上的，叫做易溶物质；溶解度在 1g 下的，叫做微溶物质；其中小于 0.01g，叫做难溶物质。

固体物质的溶解度还与温度有关，一般是随着温度升高而增大，表 1-1-1 所列为氯化铵在水中的溶解度随温度的变化而增大的情况。

表 1—1—1 温度对氯化铵溶解度的影响

温度/℃	0	10	20	30	40	50
溶解度/g	29.7	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4
温度/℃	60	70	80	90	100	
溶解度/g	55.2	60.2	65.6	71.3	77.3	

第三节溶液的浓度

在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫做溶液的浓度。浓度较大的溶液叫做浓溶液。浓度较小的溶液叫做稀溶液。在电镀溶液中有以下几种常用的溶液浓度表示方法。

一、体积比浓度

用两种液体配制溶液，有时用两种液体的体积比来表示其浓度。例如：除去黑色金属的表面氧化膜有时就采用 1：2 的盐酸溶液，该溶液就是由 1 体积的浓盐酸和 2 体积的水配制而成的。

二、克 / 升浓度 (g / L)

以 1L 溶液中所含溶质的 g 数来表示的浓度，叫做克 / 升浓度，用符号 g / L 表示。例如：250g / L 的硫酸镍溶液，是指在 1L 溶液中含有硫酸镍 250g。这种浓度表示方法在电镀工艺中用得较多。

三、质量百分比浓度 (%)

用溶质的质量占全部溶液质量的百分比来表示溶液的浓度，叫做质量百分比浓度(简称百分浓度)，以 2% 表示，即

$$\begin{aligned}\text{百分浓度}(x\%) &= \frac{\text{溶质的质量(g)}}{\text{溶液的质量(g)}} \times 100\% \\ \text{或} &= \frac{\text{溶质的质量(g)}}{\text{溶剂的质量(g)} + \text{溶质的质量}} \times 100\%\end{aligned}$$

例如：铝阳极氧化处理的溶液是 20% 的硫酸溶液，也就是 100g 的水溶液中，含有 20g 的硫酸。

四、体积摩尔浓度 (mol / L)

以 1L 溶液中所含溶质的摩尔数来表示的浓度，叫做体积摩尔浓度(简称摩尔浓度)，以 mol / L 来表示

$$\text{摩尔浓度(mol/L)} = \frac{\text{溶质的摩尔数}}{\text{溶液体积(L)}}$$

例如：浓度为 0.2mol / L 的氢氧化钠溶液，是指在 1L 溶液中，含有 0.2 摩尔数的氢氧化钠，即含有 0.2X40=8g 的氢氧化钠。

五、波美度 (°Be)

在工厂中常用波美度表示溶液的浓度。波美度是由波美比重计测出的，所以它与密度联系着。测出了某溶液的波美度，并不能知道溶液中含有多少溶质，还必须从表 1—1—2 中查出相应的密度值，并从另外的表中查出溶液的百分浓度(或每 L 溶液中所含溶质的 g 数)。

对于比水重的溶液，波美度是这样定的： 0°Be 相当于比重计浸在纯水深度，即纯水的波美度是 0°Be 。10%的氯化钠是 10°Be ，98%的硫酸(密度 1.84)是 66°Be 。波美度与密度间的关系可表示为(重于水的液体)：

$$\text{波美度} = c - \frac{c}{d}$$

式中 c ——常数，为 144.3；

d ——密度。

根据上式的关系，可得出表 1—1—2 所列值。

表 1—1—2 波美度和密度值的对照表

$^{\circ}\text{Be}$	d	$^{\circ}\text{Be}$	d	$^{\circ}\text{Be}$	d
0	1.000	6	1.045	⋮	⋮
1	1.007	7	1.052	⋮	⋮
2	1.014	8	1.060	66	1.842
3	1.022	9	1.067	67	1.865
4	1.029	10	1.075	68	1.891
5	1.037	11	1.083	69	1.916

波美度的优点就是在工厂中运用方便。如 66°Be 的硫酸就是指密度 1.84 的 98% 的浓硫酸。波美度读起来方便，都是整数，其缺点是不够精确，因此，一般化学计算中不用。

六、ppm 浓度

用溶质质量占全部溶液质量的百万分比来表示的浓度叫 ppm 浓度。当溶液浓度极稀时，用 ppm 浓度来表示比较方便。如某溶液 $1 \times 10^6 \text{g}$ 中含有 1g 溶质，或 1kg 溶液中含有 1mg 溶质，就可用 1ppm 表示。

第四节电解质溶液

在溶解或熔化状态下能导电的物质叫做电解质，而在溶解或熔化状态下都不能导电的物质叫做非电解质。酸类、碱类、盐类等都是电解质，蔗糖、葡萄糖、酒精及甘油等都是非电解质。电解质溶解于水或受热熔化而离解成为能自由移动的离子的过程叫做电离。形成的溶液，叫做电解质溶液。在水溶液中几乎全部发生电离的电解质叫做强电解质，电镀生产中常用的盐酸、硝酸、硫酸、氢氧化钠、氯化钠等都是强电解质；醋酸、氢氧化铵、硼酸等都是弱电解质。

一、水化作用

当离子化合物加入水中后，由于水分子是极性分子，它的一端显正电性，会吸引离子化合物中的阴离子，它的另一端显负电性，会吸引离子化合物中的阳离子。作用的结果使阴、阳离子从固体表面溶入水中，并且使溶入水中的阴、阳离子周围吸引着数目不等的水分子，这个过程叫做水化过程(或称溶剂化作用)，发生水化作用的离子，叫做水化离子，见图 1—1—1。

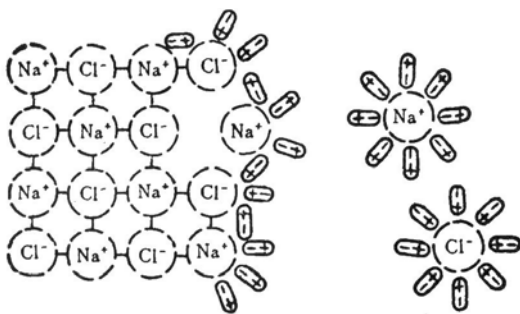


图 1—1—1 氯化钠在水中的电离过程

例如，固体 NaCl 在水中的电离水化过程可表达为：

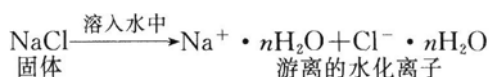


图 1—1—1 所示为氯化钠在水中的电离过程。

二、电离度

弱电解质溶解在水中以后，一方面它的分子电离成离子，另一方面电离后生成的离子会重新结合成分子，当这正反两个过程的速度相等时，这时未电离的分子和已电离生成的离子的浓度保持不变，分子和离子间建立了一种平衡，这种平衡叫做电离平衡。电离度是当电离达到平衡时，已电离的溶质分子数和溶质分子总数之百分比，用符号 α 表示

$$\text{电离度}(\alpha) = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{溶质分子的总数}} \times 100\%$$

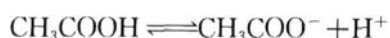
一些酸、碱、盐的电离度，如表 1—1—3 所列。必须注意，电离表 1—1—3 18℃时一些酸、碱、盐在 0.1mol 溶液中的电离度

电解质	分子式	电离度(%)	电解质	分子式	电离度(%)
盐 酸	HCl	92	氢氧化钾	KOH	89
氢溴酸	HBr	93	氢氧化钠	NaOH	84
氢碘酸	HI	95	氯化钾	KCl	86
硝酸	HNO ₃	92	氯化铵	NH ₄ Cl	85
硫酸	*H ₂ SO ₄	58	氯化钠	NaCl	84
醋酸	CH ₃ COOH	1.3	氯化锌	*ZnCl ₂	73
碳酸	*H ₂ CO ₃	0.17	硝酸钾	KNO ₃	83
氢硫酸	*H ₂ S	0.07	硝酸银	AgNO ₃	81
氢氰酸	HCN	0.01	醋酸钠	CH ₃ COONa	79
硼酸	**H ₃ BO ₃	0.01	硫酸锌	*ZnSO ₄	40
氢氧化铵	NH ₄ OH	1.3	硫酸铜	*CuSO ₄	40
注：“*”的溶液的浓度为 0.05mol； “**”的溶液的浓度为 0.033mol。					

度的大小与许多因素有关，它首先取决于电解质和溶剂的本性，此外，与溶液的浓度、温度等也有关系。根据电离度数值的大小，可以衡量各种弱电解质的电离程度。强电解质在水中是全部电离的，不存在电离平衡。它们的电离度似乎应当等于 100%，但事实并不如此，由实验测得的强电解质的电离度小于 100%，这是因为离子是带电荷的粒子，它们受着互相牵制的作用，也就是说溶液中的离子并不是完全自由的，所以由实验测得的强电解质的电离度，或多或少反映在溶液中离子之间牵制作用的程度。为了区别于真正的电离度，由实验测得的强电解质的电离度叫做表观电离度。

三、电离平衡常数

因为弱电解质的电离是可逆的，所以弱电解质在水溶液中的电离，最后必然达到平衡状态。弱电解质溶于水达到电离平衡时，已电离的离子浓度的乘积与未电离的分子浓度的比值，叫做电离平衡常数，用符号 K 表示。以醋酸为例，当其达到电离平衡时，反应式如下：



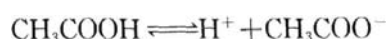
其电离平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

式中 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 表示 CH_3COO^- 和 H^+ 离子的浓度， $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 表示醋酸分子的浓度。由上式可知， K 值越大，离子的浓度越大，也就是电解质电离得越多。强电解质在水中是完全电离的，不存在电离平衡，所以没有电离平衡常数。

第五节同离子效应

在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质，使弱电解质的电离度降低的现象，叫做同离子效应。例如，在弱电解质醋酸溶液中，加入一些强电解质(醋酸钠， CH_3COONa)，醋酸的电离平衡为



因 CH_3COO^- 离子浓度的增加，上述电离平衡即被破坏，而向生成 CH_3COOH 分子的方向移动，即反应向反应方程式的左方进行

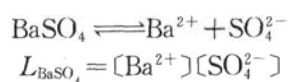


直到重新建立新的平衡为止，其结果使醋酸的电离度降低。

利用同离子效应可以使电离平衡向所需要的方向进行，在电镀中广泛应用这一原理来控制某些离子的浓度，例如在镀镍溶液中为了维持一定的 pH 值，可在溶液中加入硼酸来控制 H^+ 离子的浓度。同离子效应在电镀溶液分析方面也得到广泛应用，缓冲溶液的制备就是具体例子。

第六节溶度积

强电解质的固体与其饱和溶液间的平衡，称为多相平衡(或不均匀系平衡)。如果把固态 BaSO_4 投入水中，束缚在固体中的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 会不断地从固相表面溶入水中，而溶解下来的 Ba^{2+} 及 SO_4^{2-} 也会不断地从液相中固体表面而结晶析出。当溶解及结晶速度相等时，溶液便成为 BaSO_4 的饱和溶液。在一定湿度下，难溶物质的溶液达到饱和状态时，各离子浓度的乘积，叫做该物质在该温度时的溶度积，此乘积是一个常数，又叫做溶度积常数(见附录)，用符号 L 表示。例如：在 BaSO_4 的饱和溶液中，达到溶解平衡时

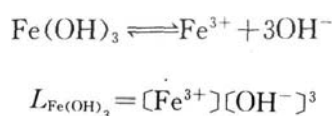


式中 $[\text{Ba}^{2+}]$ ——溶液中 Ba^{2+} 离子的浓度 ($\text{mol}(\text{离子}) / \text{L}$)；

$[\text{SO}_4^{2-}]$ ——溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度 ($\text{mol}(\text{离子}) / \text{L}$)。

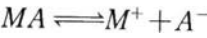
如果上述方程式中各离子的系数不等于 1，则在溶度积的式子中，应该把系数作为离子浓度的指数。

例如：



在一定温度下，溶度积常数值的大小，表示在该温度下某难溶物质溶解度的大小。L 大，溶解度也大。

根据溶度积判断、沉积的生成和溶解的规则，叫做溶度积规则。其规则是，在难溶电解质 MA 的溶液中



$[M][A^{-}] > L_{MA}$ 时，溶液达到饱和状态，有固体沉积出来；

$[M][A^{-}] = L_{MA}$ 时，溶液达到饱和状态；

$[M][A^{-}] < L_{MA}$ 时”，溶液尚未饱和。

在镀铬溶液中加入 $BaCO_3$ ，使过多的 SO_4^{2-} 离子和 Ba^{2+} 离子的浓度乘积超过 L_{BaSO_4} ，生成 $BaSO_4$ 沉淀出来，就是利用了这个溶度积规则。

在 MA 的饱和溶液中，加入一种易溶的含有相同离子 M^{+} 或 A^{-} 的电解质时，则 M^{+} 与 A^{-} 两离子浓度的乘积必大于 L_{MA} 这样，MA 就会从溶液中沉淀出来。也就是说，MA 的溶解度由于 M^{+} 或 A^{-} 的加入而变小了，这也叫做同离子效应。此原理在电镀溶液的化学分析中也获得广泛应用。

第七节 pH 值与缓冲溶液

一、pH 值

根据平衡常数的概念，在温度一定时，任何水溶液中，不论 H^{+} 和 OH^{-} 浓度怎样改变，二者的乘积必为常数，即等于 $K_{水}$ 值

$$K_{水} = [H^{+}][OH^{-}] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

当 $[H^{+}] = [OH^{-}] = 10^{-7} M$ 时，称为中性溶液；

当 $[H^{+}] > 10^{-7} M$ 或 $[OH^{-}] < 10^{-7} M$ 时，称为酸性溶液；

当 $[H^{+}] < 10^{-7} M$ 或 $[OH^{-}] > 10^{-7} M$ 时，称为碱性溶液。

显然，无论在酸性或碱性溶液中必然同时存在 H^{+} 和 OH^{-} 。酸性或碱性不过是指 $[H^{+}]$ 和 $[OH^{-}]$ 相对大小不同而已。用氢离子的

表 1—1—4 pH 值和酸、碱性之间的关系

$[H^{+}]$	1.0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	$[H^{+}]$
$[OH^{-}]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1.0	$[OH^{-}]$
← 酸性增强								中性溶液	碱性增强 →							
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	pH

实际浓度表示溶液的酸、碱性极不方便，通常用氢离子浓度的负对数来表示。这个负对数叫做 pH 值：

$$pH = -\log [H^{+}]$$

pH 值和溶液的酸、碱性之间的关系如表 1—1—4 所列。pH 值与酸和碱的浓度关系，如表 1—1—5 所列。

表 1—1—5 pH 值与酸和碱的浓度关系

pH	酸或碱的摩尔浓度/mol	浓度(%) (质量百分比)	
0	1.0	*硫酸 4.95	盐酸 3.64
1	0.1	0.495	0.364
2	0.01	0.0495	0.0364
3	酸 0.001	0.00495	0.00364
4	0.0001	0.000495	0.000364
5	0.00001	0.0000495	0.0000364
6	0.000001	0.00000495	0.00000364
7	中 性		0.00000364
8	0.000001	氢氧化钠 0.000004	
9	0.00001	0.00004	
10	0.0001	0.0004	
11	碱 0.001	0.004	
12	0.01	0.04	
13	0.1	0.4	
14	1.0	4.0	

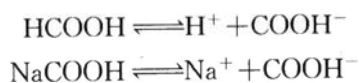
*硫酸的摩尔浓度为 0.5mol。

在电镀生产过程中，对电镀液的控制以及溶液化学分析等方面需经常测定其 pH 值。测定 pH 值的方法很多，这些方法将在第六篇中加以阐述。

二、缓冲溶液

在弱酸中加入它的盐以后，不仅降低了弱酸的电离度和溶液中 H^+ 的浓度，同时这种混合溶液还具有抵抗 H^+ 浓度改变的能力使溶液的 pH 基本保持不变。弱碱和它的盐的混合溶液也有同样情况。这种溶液叫做缓冲溶液。例如硼酸和硼酸钠、柠檬酸和柠檬酸钠、醋酸和醋酸钠或氢氧化铵和氯化铵溶液都是缓冲溶液。

现通过醋酸及醋酸钠混合溶液为例来说明缓冲液的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 为什么较为稳定的原因。在醋酸和醋酸钠的混合液中存在下列平衡：



达到平衡后，溶液中含有大量的未电离的醋酸分子和 $COOH^-$ (主要来自醋酸钠)。当这种溶液中加入少量强酸时，上述平衡会向左移动，故溶液中几乎没有增加 H^+ ，即不会使溶液的 pH 值急剧变小。当加入少量碱时， OH^- 与溶液中的 H^+ 结合成 H_2O 分子。 H^+ 的减少会从醋酸分子的继续电离而获得补充，故溶液中 H^+ 几乎没有减少，即不会使溶液的 pH 值变大。当加入少量水稀释这种混合液时， H^+ 浓度一方面在降低，但另一方面由于醋酸钠浓度的降低而增加了其电离度，从而增加了 H^+ 浓度，因此溶液的 $[H^+]$ 几乎没有改变。

像这样一类能起缓冲作用的物质叫做缓冲剂。缓冲剂在电镀工业中得到广泛的应用，如酸性镀镍溶液中加入硼酸就是典型的例子。

任何缓冲溶液的缓冲作用都有一定的限度，如加入的酸和碱的量超过一定范围时，缓冲作用就会消失。

25℃时各种不同 pH 的缓冲溶液，如表 1—1—6 所列。

表 1—1—6 25℃时各种不同 pH 值的缓冲溶液

A		B		C		D		E	
pH	x	pH	x	pH	x	pH	x	pH	x
1.00	67.0	2.20	49.5	4.10	1.3	5.80	3.6	7.00	46.6
1.10	52.8	2.30	45.8	4.20	3.0	5.90	4.6	7.10	45.7
1.20	42.5	2.40	42.2	4.30	4.7	6.00	5.6	7.20	44.7
1.30	33.6	2.50	38.8	4.40	6.6	6.10	6.8	7.30	43.4
1.40	26.6	2.60	35.4	4.50	8.7	6.20	8.1	7.40	42.0
1.50	20.7	2.70	32.1	4.60	11.1	6.30	9.7	7.50	40.3
1.60	16.2	2.80	28.9	4.70	13.6	6.40	11.6	7.60	38.5
1.70	13.0	2.90	25.7	4.80	16.5	6.50	13.9	7.70	36.6
1.80	10.2	3.00	22.3	4.90	19.4	6.60	16.4	7.80	34.5
1.90	8.1	3.10	18.8	5.00	22.6	6.70	19.3	7.90	32.0
2.00	6.5	3.20	15.7	5.10	25.5	6.80	22.4	8.00	29.2
2.10	5.1	3.30	12.9	5.20	28.8	6.90	25.9	8.10	26.2
2.20	3.9	3.40	10.4	5.30	31.6	7.00	29.1	8.20	22.9
		3.50	8.2	5.40	34.1	7.10	32.1	8.30	19.9
		3.60	6.3	5.50	36.6	7.20	34.7	8.40	17.2
		3.70	4.5	5.60	38.8	7.30	37.0	8.50	14.7
		3.80	2.9	5.70	40.6	7.40	39.1	8.60	12.2
		3.90	1.4	5.80	42.3	7.50	41.1	8.70	10.3
		4.00	0.1	5.90	43.7	7.60	42.8	8.80	8.5
						7.70	44.2	8.90	7.0
						7.80	45.3	9.00	5.7
						7.90	46.1		
						8.00	46.7		
F		G		H		I		J	
pH	x	pH	x	pH	x	pH	x	pH	x
8.00	20.5	9.20	0.9	9.60	5.0	10.90	3.3	12.00	6.0
8.10	19.7	9.30	3.6	9.70	6.2	11.00	4.1	12.10	8.0
8.20	18.8	9.40	6.2	9.80	7.6	11.10	5.1	12.20	10.2

F		G		H		I		J	
pH	x	pH	x	pH	x	pH	x	pH	\bar{x}
8.30	17.7	9.50	8.8	9.90	9.1	11.20	6.3	12.30	12.8
8.40	16.6	9.60	11.1	10.00	10.7	11.30	7.6	12.40	16.2
8.50	15.2	9.70	13.1	10.10	12.2	11.40	9.1	12.50	20.4
8.60	13.5	9.80	15.0	10.20	13.8	11.50	11.1	12.60	25.6
8.70	11.6	9.90	16.7	10.30	15.2	11.60	13.5	12.70	32.2
8.80	9.6	10.00	18.3	10.40	16.5	11.70	16.2	12.80	41.2
8.90	7.1	10.10	19.5	10.50	17.8	11.80	19.4	12.90	53.0
9.00	4.6	10.20	20.5	10.60	19.1	11.90	23.0	13.00	66.0
9.10	2.0	10.30	21.3	10.70	20.2	12.00	26.9		
		10.40	22.1	10.80	21.2				
		10.50	22.7	10.90	22.0				
		10.60	23.3	11.00	22.7				
		10.70	23.8						
		10.80	24.25						

注: A: 25mL 0.2mol/L KCl + x mL 0.2mol/L HCl
 B: 50mL 0.1mol 苯二甲酸氢钾 + x mL 0.1mol/L HCl
 C: 50mL 0.1mol 苯二甲酸氢钾 + x mL 0.1mol/L NaOH
 D: 50mL 0.1mol 磷酸二氢钾 + x mL 0.1mol/L NaOH
 E: 50mL 0.1mol 硼砂(四硼酸钠) + x mL 0.1mol/L HCl
 F: 50mL 0.025mol 硼砂 + x mL 0.1mol/L HCl
 G: 50mL 0.025mol 硼砂 + x mL 0.1mol/L NaOH
 H: 50mL 0.05mol 碳酸氢钠 + x mL 0.1mol/L NaOH
 I: 50mL 0.05mol 磷酸氢二钠 + x mL 0.1mol/L NaOH
 J: 25mL 0.2mol/L KCl + x mL 0.2mol/L NaOH

第八节 胶体溶液

一、悬浊液和乳浊液

如果把一种不溶于水的细粉末(例如粘土)放在水中并加以搅拌,较大的粒子会很快地沉下来,但水中还会悬浮着许多较小的粒子,得到浑浊的液体,这种悬浮着固体粒子的混浊液体叫做悬浊液。

有时悬浮着的是与水互不溶解的微小液滴,这种小液滴是由大量的分子集合而成。因此这种分散着不溶于水的小液滴的液体叫做乳浊液。牛奶就是典型的乳浊液。

悬浊液与乳浊液统称为浊液。浊液和溶液都是分散系。在浊液中物质被分散成较大的粒子,各由很多分子聚集而成;溶液中则溶质被分散成单个分子或离子,远小于浊液中的粒子。

二、胶体溶液

胶体溶液是由溶质和溶剂组成的均匀单相的体系。在胶体溶液中,溶质叫做胶粒(或叫做分散相),溶剂叫做分散介质。由直径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的胶粒和分散介质(即溶剂)组成的体系叫做胶体溶液。由于胶粒的直径较大,溶剂和胶粒之间存在相的界面,因此胶体溶液是属于多相体系。以液体为分散介质组成的胶体溶液又叫做液溶胶,分散介质为水的液溶胶叫做

水溶胶。

在电镀溶液中，加入胶体物质，如骨胶、牛皮胶、阿拉伯树胶、明胶、糊精、蛋白胨、桃胶以及一些高分子量的有机添加剂(如聚乙：醇)等，均可构成胶体溶液。这些不同的胶体物质已广泛用作添加辩来提高电镀溶液的工艺性能和镀层质量。

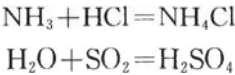
有关溶液、溶胶和浊液的某些特点的比较，列于表 1-1-7

表 1—1—7 溶液、溶胶和浊液 的比较

名 称	分散程度 (分散物质 颗粒的直径)	透 明 程 度	稳 定 程 度	过 滤 情 况		举 例
				滤 纸	半透膜	
浊液	100nm 以上	浑浊	不稳定， 极易自 动沉降	不能透过	不能透过	泥水、牛奶等
溶胶	1~100nm	透明	长期稳 定，不 易沉降	能透过	不能透过	动物胶、 阿拉伯树胶 的水溶液等
溶液	1nm 以下	透明	稳定	能透过	能透过	盐水、糖水等

第九节络合物

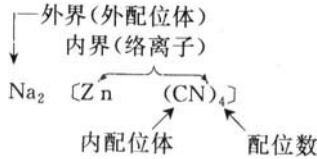
符合化合价理论的化合物，一般称为简单化合物。如 HCl、H₂O、NH₃、SO₂等都是简单化合物。可以单独存在的简单化合物的分子，依一定比率结合而成的化合物，总称为分子间化合物或称加成化合物。例如 NH₄Cl、H₂SO₄等，它们是由简单化合物的分子结合而成：



分子化合物的范围很广，在水中能全部离解成简单离子的分子化合物叫做“复盐”，例如明矾 K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O、光卤石 KCl·MgCl₂·6H₂O 等。还有一类很重要的分子化合物，例如亚铁氰化钾 K₄(Fe(CN)₆)。它溶解在水中，只有极少的 Fe²⁺和 CN 离子电离出来，而大量的的是以络离子的(Fe(CN)₆)⁴⁻形式存在。又如，[Cu(NH₃)₄]SO₄溶解在水中，仅离解为 SO₄²⁻和络离子[Cu(NH₃)₄]²⁺。由一个简单正离子(如 Fe²⁺)和几个它种离子(如 CN⁻)或中性分子结合而成的复杂离子，叫做络离子或络合离子。在任何状态中，凡是由络离子或络合离子所组成的化合物叫做络合物。

在电镀生产中所用的[Zn(CN)₄]²⁻、[Ag(CN)₂]⁻、[Cu(P₂O₇)₂]⁶⁻等，都是络离子。含这些离子的化合物都是络合物。它们共同的特点，是在水溶液中有很高的稳定性仅能部分离解或基本不离解出简单的金属正离子。

以 Na₂[Zn(CN)₄]为例，络合物各组成部分可表示如下：

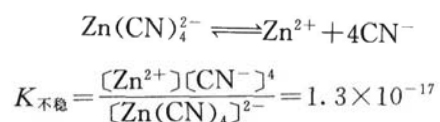


其中 Zn⁺⁺为中心离子(或原子)也称为络合物的形成体，它是络合物的核心部分，位于络离子(或分子)的中心，一般为带正电荷的阳离子。在络离子中同中心离子络合的离子(或分子)叫做配位体，其配位原子的数目叫做该中心离子(或原子)的配位数，配位数一般为 2、4、

6、8，常见的是 4 及 6。中心离子和配位体组成络合物的内界，用方括号表示。方括号以外的部分为外界，故在 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 中 1 个 Zn^{2+} 和 4 个 CN^- 组成内界；2 个 Na^+ 在外界，其配位数为 4。

络离子在水溶液中较难离解，不同的络离子有着不同的离解能力。络离子达到平衡时的平衡常数叫做络离子的不稳定常数，用符号“ $K_{\text{不稳}}$ ”表示。通常可用它来表示络离子的离解能力。

以 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的离解为例，其离解方程式为：



$K_{\text{不稳}}$ 的数值越大，表示这种络离子越不稳定，即越容易在水溶液中离解。例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_{\text{不稳}} = 3.46 \times 10^{-10}$ ，显然 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络离子要比 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 络离子容易离解。

络离子的不稳定常数(见附录)。

为了使用方便，可取 $K_{\text{不稳}}$ 的负对数来代替 $K_{\text{不稳}}$ ，用符号 $\text{p}K$ 表示，即

$$\text{p}K = -\log K_{\text{不稳}}$$

由上式可以看出， $\text{p}K$ 的数值越大，络离子越稳定，越不容易在水溶液中离解。

第十节表面活性剂

在液体和空气的界面上，液体表面的分子受到液体分子内部的引力大于受到空气分子的引力，由此造成液体表面上的收缩作、用叫做表面张力。

表面活性剂是一种在低浓度下能降低水和其它溶液体系的表面张力或界面张力的物质。降低表面张力即是表面活性。极大部分表面活性剂是水溶性的、油溶性的只占极少数。例如十二烷基硫酸钠、平平加、OP 乳化剂、海鸥洗涤剂等等都是水溶性的表面活性剂，它们在金属及溶液界面上都能发生特性吸附现象。

一、表面活性剂的基本性质和作用

表面活性剂分子结构中，能在水溶液中降低表面张力的那部分称为活性部分。分子在水中离解后，活性部分呈各种离子状态或分子状态。表面活性剂的活性部分是由亲水基团与疏水基团(油性活性剂中叫做疏油基和亲水基)构成。疏水基通常含 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ 的各种非极性碳-氢长链基团，它具有排斥水的作用。亲水基是极性基团(如羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸盐、有机胺盐、季铵盐、多元醇及聚氧乙烯长链等)，它具有水分子相互吸引的作用。表面活性剂分子的亲水基与疏水基是构成界面吸附层、分子定向排列等现象，如图 1—1—2 所示。

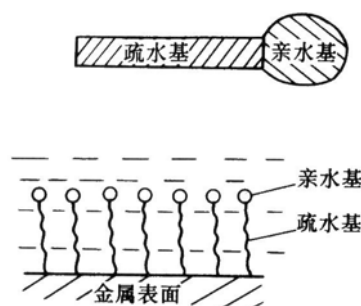


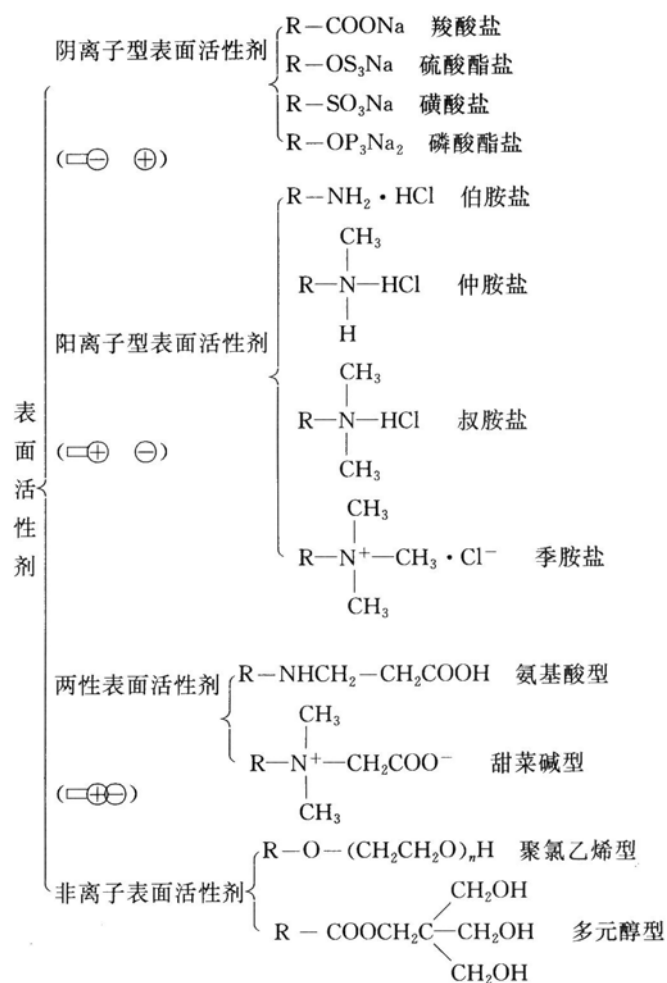
图 1—1—2 水溶性表面活性剂表面吸附示意图

表面活性剂能起到润湿、分散、乳化、渗透、增溶、发泡及洗涤等作用。表面活性剂在电镀工业应用极其广泛。利用其乳化、润湿及增溶作用来提高镀件的除油效率及除油质量；利用其在金属和溶液界面上的定向排列及吸附作用，来改善镀层的结晶组织、提高阴极极化

度从而提高镀层的分散能力；利用其润湿作用，可防止析出的氢气在镀件表面滞留，从而防止镀层出现麻点及针

二、表面活性剂分类

表面活性剂的分类，有多种方法。根据其用途可分为：润湿剂、乳化剂、发泡剂、洗涤剂及增溶剂等等。但最常用和最方便的方法是按离子的类型分类，根据表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的叫做离子型表面活性剂，凡不能电离不生成离子的叫做非离子表面活性剂。而离子型表面活性剂又包括阴离子型、阳离子型及两性等三种类型。表面活性剂的具体分类如下：



目前市售的表面活性剂品种繁多，可根据使用目的及要求予以选择。