

И. И. ЗАБОЛОТНЫЙ С. В. КРИЧЕВСКАЯ
Доцент Инженер

К ВОПРОСУ РАСХОДОВАНИЯ СОЛЯНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ЦИНКА В ИХ СМЕСИ

Исследуя скорость травления цинка для клише в соляной и азотной кислотах, а также в их смеси мы установили уменьшение скорости травления цинка в соляной кислоте при добавлении к ней азотной кислоты или ее солей. Несмотря на это обстоятельство, в большинстве рецептов производственно-технической инструкции¹ предусмотрено применение смеси соляной и азотной кислот для травления цинкового клише. Известно, что протравленная в азотной кислоте цинковая пластинка не содержит на своей поверхности продуктов коррозии, которые обычно препятствуют определению четкости протравления на клише пробельных мест относительно печатающих элементов. Столь существенное изменение состояния протравленной цинковой поверхности объясняется происшедшим изменением коррозионного процесса. В частности, протравливание цинка в соляной кислоте сопровождается появлением микрогальванических элементов, у которых цинк является микроанодом, растворяющемся в кислоте, а примеси, содержащиеся в нем и представляющие микрокатоды, не подвергаются заметному растворению.

Контакт микрокатодов на травимой поверхности и их частичное экранирование пузырьками водорода в конечном итоге обуславливают накопление на протравливаемой поверхности темного порошкообразного осадка. Вследствие этой электрохимической дифференциации протравленная цинковая поверхность, как это нами было установлено с помощью двойного микроскопа Линника (МИС-11), имеет ярко выраженную микрорельефность с неравномерно чередующимися углублениями и пиками порядка 15—15 микронов. Добавление азотной кислоты в раствор соляной значительно ускоряет процесс растворения катодных составляющих цинка для клише потому, что азотная кислота, с одной стороны, частично (около 65%) окисляет атомарный водород, образуемый в процессе реакции $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2$, и с другой, — способна растворять свинец как преобладающую примесь в цинке для клише. Поэтому на протравленной цинковой поверхности в смеси соляной и азотной кислот не наблюдается столь выраженной шероховатости и не накапливаются продукты коррозии. Вследствие этого неравномерность протравления имеет границы 5—7 микронов.

Травление цинка в смеси соляной и азотной кислот является сложным процессом, и поэтому даже при учете содержащихся в цинке примесей и количества окисленного азотной кислотой водорода не представ-

¹ Травление цинковых штриховых клише (производственно-техническая инструкция), 1948.

ляется возможным теоретически установить действительное расходование азотной и соляной кислот для того, чтобы иметь возможность корректировать травильный раствор. В связи с этим обстоятельством нами было проведено аналитическое исследование расходования соляной и азотной кислот при травлении в их смеси цинка для клише. Это исследование заключалось в том, что при разном объемном соотношении соляной и азотной кислот известных концентраций раствору подвергалась навеска цинка, равная 65—80% расходования соляной кислоты во взятом объеме раствора, после чего раствор заключался в реторту. Затем отверстие реторты вплотную соединялось каучуковой трубкой с холодильником Либиха, продолжением выходного отверстия которого служила стеклянная трубка, погруженная в раствор щелочи известной концентрации. В процессе нагревания раствора через глицериновую ванну производилась отгонка смеси соляной и азотной кислот, которые нейтрализовались в приемнике щелочью. Избыточная щелочь оттитровывалась соляной и азотной кислотой. Предварительные опыты при отгонке из колбы смеси соляной и азотной кислот, не использованных для растворения цинка, свидетельствовали, что в процессе перегонки происходит частичное разложение азотной кислоты, равное 12%. При этом образуется окись азота, не взаимодействующая со щелочью. Пропускание кислорода через тройник у входного отверстия холодильника способствует полному сохранению количества азотной кислоты при перегонке смеси кислот.

Для установления количества перегнанной соляной кислоты в полученном дистилляте определялось содержание хлора по методу Моора. Затем по разности вычислялось содержание азотной кислоты.

Результаты аналитического исследования расходования соляной и азотной кислот при травлении в их смеси цинка для клише представлены в таблице 1.

Таблица 1

Расходование соляной и азотной кислот при травлении и в их смеси цинка

Начальная концентрация кислот в (%)		Объемы растворов кислот (в мл)		Прореагировавшие кислоты с цинком (в %)		Содержание кислот в дистилляте (в %)	
HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
3,14	5,6	100	100	69	40,5	31	59,5
3,14	5,6	150	50	49	32	51	68
6,73	9,2	100	100	64	32,5	36	67,5
11,45	17,6	100	100	58	22	42	73

Из данных таблицы видно, что при травлении цинка в смеси кислот происходит большее расходование соляной кислоты. Наряду с этим следует отметить, что в смеси растворов меньшей концентрации этих кислот при травлении происходит относительно большее расходование азотной кислоты на окисление атомарного водорода.

Приведенные результаты расходования соляной и азотной кислот имеют значение при использовании этой смеси для травления цинкового клише. В частности, в травильный раствор время от времени следует добавлять соляную кислоту большой концентрации. Такое корректиро-

вание травильного раствора становится возможным вследствие того, что накапливающиеся в нем цинковые соли соляной и азотной кислот не влияют на конечное состояние протравливаемого цинкового клише. Наоборот, соли азотной кислоты в дополнение к непрореагировавшей азотной кислоте обуславливают такое протекание коррозионного процесса, при котором происходит необходимое качественное протравливание пробельных мест.

Повторное корректирование травильного раствора крепким раствором соляной кислоты не может привести к положительным результатам, вследствие существенного разбавления соляной кислоты в травильном растворе. Поэтому повторному корректированию должна предшествовать отгонка избыточной воды при температуре до 110°C. Вообще же отработанный травильный раствор может быть использован для регенерации из него соляной и азотной кислот при помощи серной кислоты известным в химии методом.
