

Cupak, T.E., Bud'ko, V.P.,
Mechtiev, M.A., Kudrjavcev, N.T.

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON PUFFERSUBSTANZEN AUF DEN
 pH-WERT IN UNMITTELBARER KATHODENNÄHE BEI DER ELEKTROLYTI-
 SCHEN NICKELABSCHIEDUNG AUS SCHWEFELSAUREN ELEKTROLYTEN

Übersetzung aus:

Trudy. Moskovskij chimiko-technologičeskij institut
 im. Mendeleeva. Moskva, 95 (1977) "Novejšie dostiženija
 v oblasti elektrochimičeskoj obrabotki poverchnosti me-
 tallov", S. 42 - 47.

Russ.: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БУФЕРНЫХ ДОБАВОК
 НА pH ПРИКАТОДНОГО СЛОЯ
 ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ
 ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Issledovanie vlijanija bufernych dobavok na pH
 prikatodnogo sloja pri elektroosaždenii nikelja
 iz sernokislych elektrolitov

Es wird auf die Bedeutung des pH-Wertes hingewiesen, der in-
 folge der Metall- und Wasserstoffabscheidung zur Bildung von
 Nickelhydroxid im Katholyten und „schwarzer“ Flecken auf den
 Überzügen führen kann. Zur Messung dieses pH-Wertes im Ver-
 laufe der Elektrolyse ist eine besondere Einrichtung notwendig,
 die im Artikel sehr eingehend beschrieben ist. Die eigentliche
 Messung wird ohne und mit Pufferzusatz (Bernstein- und Bor-
 säure) durchgeführt. Während ohne Puffersubstanz der pH-
 Wert im Katholyten sehr schnell auf 6 bis 7 ansteigt, sind die
 puffernden Eigenschaften der Bernsteinsäure bei pH 2 bis 2,5
 (im Elektrolyten) optimal. Bei einem durch die verhältnismäßig
 geringe Löslichkeit dieser Säure bedingten Gehalt von 0,5
 Grammäqu./l können gute Ni-Überzüge von 1 bis 60 A/dm² ab-
 geschieden werden. Selbst bei hohen Stromdichten entstehen
 keine Knospen, was für galvanoplastische Zwecke bedeutsam
 ist. Der Pufferungseffekt von Borsäure liegt dagegen bei pH = 5
 bis 6,5 und die erzielbaren Stromdichten sind niedriger. In bei-
 den Fällen verhindert höhere Elektrolytemperatur das schnelle
 Ansteigen des pH-Wertes in unmittelbarer Kathodennähe.

-ek-

Bekanntlich kann der pH-Wert in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s)
 gegenüber dem Gesamtelektrolyt (pH_0) beträchtlich abweichen. In-
 folge gleichzeitiger Ionenentladung des Metalls und des Wasser-
 stoffs kommt es zu einer Protonenverarmung in unmittelbarer Elek-
 trodennähe, wodurch der pH-Wert ansteigt und Nickelhydroxide und

basische Nickelsalze ausfallen können. Letztere wirken sich stark auf die Qualität des Niederschlags, die Struktur und die mechanischen Eigenschaften aus. Deshalb ist es sehr wichtig, nicht nur den pH-Wert im Elektrolyt (pH_0) zu kennen, sondern auch seine Veränderung in unmittelbarer Kathodennähe zu ermitteln. Wenn man die bekannten Methoden zur Bestimmung des Säuregehalts in unmittelbarer Kathodennähe vergleicht, muß man der Methode, bei der Elektrolytvolumen aus dem Kathodenbereich durch Absaugung entnommen wird, und der pH_s -Wert mit einer Mikroglaselektrode gemessen wird, den Vorzug geben.

Unabhängig vom ursprünglichen pH-Wert im Elektrolytvolumen steigt der pH-Wert in unmittelbarer Kathodennähe in Nickelelektrolyten ohne Puffersubstanzen stark an und erreicht Werte von 6 - 7 [1]. Borsäure als Puffersubstanz in unmittelbarer Kathodennähe verzögert den pH-Anstieg an der Kathode [2]. Aus den in den Arbeiten [3, 4] durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß höhere Temperatur und niedrigerer pH-Wert den pH-Anstieg in unmittelbarer Kathodennähe vermindern.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Bernstein- und Borsäure in schwefelsauren Nickelelektrolyten auf die Pufferwirkung in unmittelbarer Kathodennähe untersucht. Die Untersuchungen des pH-Wertes in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s) wurden mittels einer Mikroglaselektrode durchgeführt, wobei ein Meßverstärker U5-6 mit 10^{12} Ohm Eingangswiderstand verwendet wurde. Der Arbeit lag die Mikroglaselektroden-Methode zugrunde, wie sie in der Arbeit [3] beschrieben wurde. Der Widerstand der von uns hergestellten Mikroglaselektroden ist wesentlich größer als der Widerstand üblicher Glaselektroden und entspricht $\sim 10^{10}$ Ohm bei Zimmertemperatur. Dadurch war es auch notwendig, einen Verstärker zum Messen des pH-Wertes in unmittelbarer Kathodennähe zu verwenden. Als Elektrodenglas wurde benutzt: Natriumglas ES-1 (Körnung 015) und Lithiumglas NNT (13) der Zusammensetzung (Mol. %): SiO_2 - 72,2; CaO - 6,4; Na_2O - 21,4 und Li_2O - 31, BaO - 2, Nd_2O_3 - 2, SiO_2 - 65. Die Eichung der Mikroglaselektroden wurde im pH-Intervall von 1,1 bis 9,18 mit Standardpufferlösungen vorgenommen; letztere wurden aus Urtitersubstanzen hergestellt. Die Eichung erfolgte bei der Arbeitstemperatur der zu untersuchenden Elektrolyte.

Die so ermittelten Eichkurven blieben während des gesamten Untersuchungstages unverändert. Die pH-Werte der Arbeitslösungen, die mit der Mikroelektrode gemessen wurden, wurden mit den Anzeigen einer gewöhnlichen Makroglaselektrode auf dem pH-Messer "Universal-OP-204/1" verglichen. Die Differenzen der Anzeigen lagen nicht über $\pm 0,05$ pH. Die Meßzelle wurde in einen geerdeten Luftthermostat eingebaut (Abb. 1).

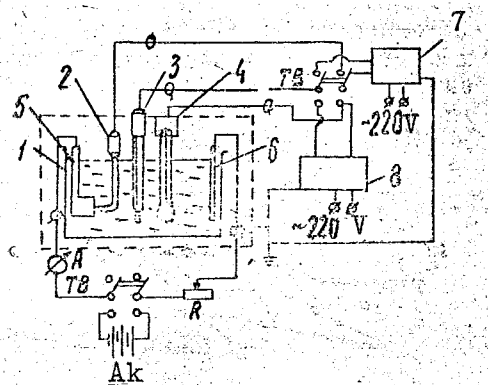


Abb. 1. Elektrisches Schema zur Bestimmung von pH_s nach der Mikroglaselektrodenmethode:

- 1) Temperaturkonstant gehaltene elektrochemische Zelle; 2) Mikroglaselektrode; 3) Silberchloridelektrode; 4) Makroglaselektrode zum pH-Meter OP-204/1; 5) Kathode; 6) Anode; 7) Verstärker U5-6; 8) pH-Meter OP-204/1; R - Rheostat; A - Amperemeter M-104; TB - Kippschalter; Ak - Cd-Ni-Akkumulator.

Die Mikroelektrode wurde an einem Spezialstativ aus Fluorkunststoff befestigt, das an einen vom Mikrohärteprüfer PMT-3 entnommenen Manipulator montiert worden war. Eine Umdrehung der Mikrometerschraube hat ein langsames Vorrücken der Elektrode in horizontaler Ebene zur Folge. Das Schema wurde so aufgebaut, daß der pH-Messer (Makroglaselektrode) und der Verstärker (Mikroglaselektrode) mit derselben Silberchlorid-Vergleichselektrode arbeiteten.

Um eine gleichmäßige Verteilung der Strömung an der Kathodenfläche zu erhalten, wurden die geometrischen Abmessungen der elektrochemischen Zelle und der Elektroden entsprechend gewählt. Die Zelle wurde aus Org. Glas gefertigt und hatte ein Volumen

von 200 ml. Die Temperatur wurde durch einen Wassermantel um die Zelle konstant gehalten. Der Abstand zwischen Anode und Kathode betrug ca. 5 cm. Die Kathode war eine in Fluorkunststoff gepreßte Kupferplatte mit 1 cm^2 Arbeitsfläche. Vor jedem Versuch wurde die Oberfläche der Kupfer-Kathode mit feinem Schleifpapier und Filz poliert. Danach war die vorbereitete Kathodenoberfläche spiegelblank. Vor dem Versuch wurde die Kupferkathode mit Wiener Kalk entfettet und in destilliertem Wasser abgewaschen. Mit der Mikroschraube wurde die Mikroglaselektrode so dicht an die Kathode herangeführt, daß ihr Spiegelbild auf der polierten Kathode die Elektrodenspitze berührte. Der Abstand der Mikroelektrode wurde mit einer Linse mit weitem Brennpunkt (x 7) überprüft. An ein und derselben Kathode wurden alle pH-Werte in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s) bei verschiedenen Stromdichten ermittelt, wobei die Stromdichte bei einer Versuchsserie von geringerer zu höherer Stromdichte gesteigert wurde. Die Versuche wurden so oft wiederholt, bis bei gleichen Versuchsbedingungen die Ergebnisse reproduzierbar waren.

Die Elektrolyse wurde während der Messungen abgeschaltet. Der gesuchte pH_s -Wert wurde ca. 1 - 4 s nach dem Stromabschalten ermittelt. Um eine Beeinflussung vom Wechselstromnetz her zu vermeiden, wurden Mikroglaselektrode und Zelle für die Messungen sorgfältig abgeschirmt. Zum selben Zweck wurde auch der Stromkreis für die Elektrolyse abgeschirmt. Als Stromversorgungsquelle wurden Nickel-Cadmium-Akkumulatoren (15 V) benutzt. Alle zu Schaltung gehörenden Leitungen waren abgeschirmt und geerdet.

Untersucht wurden schwefelsaure Elektrolyte (Nickelammoniumsulfat - 245 g/l, Nickelammoniumchlorid - 30 g/l) mit und ohne Puffersubstanzen bei unterschiedlicher Temperatur, pH_0 -Wert und Kathodenstromdichte. Die Elektrolyse wurde ohne Rührung durchgeführt. Die pH_s -Werte in unmittelbarer Kathodennähe wurden drei Minuten lang nach Beginn der Elektrolyse bei jeder Veränderung der Kathodenstromdichte gemessen.

Im schwefelsauren Elektrolyt ohne Puffersubstanzen verringert eine höhere Temperatur den pH-Anstieg in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s). Bei Verwendung von Puffersubstanzen wird der pH-An-

stieg in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s) verzögert. Besonders stark in einem Elektrolyt mit Bernsteinsäure, was darauf hinweist, daß dessen Puffereigenschaften besser sind als die der Borsäure.

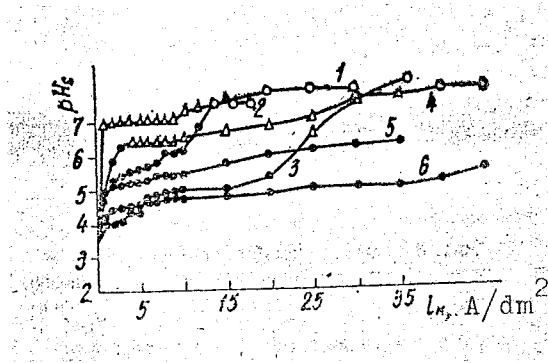


Abb. 2. Einfluß der Stromdichte i_k auf den pH_s -Wert in einem Nickelelektrolyten mit und ohne Zusätze bei $\text{pH}_0 = 3,5$:

- Ausfällen von "schwarzem" Nickel; o - Ausfällen von Nickelhydroxid.

1	ohne Puffersubstanz	25°C
2	30 g/l Borsäure	25°C
3	30 g/l Bernsteinsäure	25°C
4	ohne Puffersubstanz	50°C
5	30 g/l Borsäure	50°C
6	30 g/l Bernsteinsäure	50°C

Der zulässige Stromdichtebereich (Abb. 2) zur Abscheidung guter Nickelschichten ist bei elektrolytischer Nickelabscheidung mit Bernsteinsäure viel größer als in einem Elektrolyt mit Borsäure unter den gleichen Bedingungen. Dies ist auf die bessere Pufferwirkung (geringerer pH-Anstieg) der Bernsteinsäure zurückzuführen.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, kommt die Hydroxidbildung an der Kathode nach der Bildung von "schwarzem" Nickel, was dem entspricht, daß der Diffusionsgrenzstrom erreicht ist. Dunkelgraue und schwarze Nickelabscheidungen bilden sich meistens nicht auf der gesamten Kathodenfläche, sondern in einzelnen Bereichen infolge ungleichmäßiger Strömungsverteilung. Dies bedingt hauptsächlich, daß die Größe des Grenzstromes nicht reproduzierbar ist, und erklärt die geringe Streuung der pH-Werte in unmittelbarer Kathodennähe im Bildungsbereich des "schwarzen" Nickels.

Bei $\text{pH}_0 > 4,0$ verschlechtert sich die Beschaffenheit der Kathodenabscheidung in einem Elektrolyten mit Bernsteinsäure bereits bei geringen Stromdichten (ca. 5 A/dm^2) stark: die Abscheidung wird rissig und es bildet sich "schwarzes" Nickel. Dabei beobachtet man im gesamten Elektrolytvolumen ein Ausfällen einer fein dispersen hellgrünen Phase. Wahrscheinlich bildet sich bei $\text{pH}_0 > 4,0$ ein schwerlösliches basisches Nickelsalz mit Bernsteinsäure, dessen Löslichkeit geringer ist als Ni(OH)_2 . Zur Zusammensetzung dieses Salzes gehören Nickelionen, Bernsteinsäureanionen und Hydroxidionen.

Bei höherer Temperatur (50°C) entsprach der Bereich der guten Nickelabscheidungen im Elektrolyten mit Bernsteinsäure in diesem Fall dem Intervall der Kathodenstromdichten von 1 bis $40 - 50 \text{ A/dm}^2$ (Abb. 3). Je niedriger der pH_0 -Wert im Elektrolyt desto geringer steigt der pH_s -Wert im Kathodenfilm an.

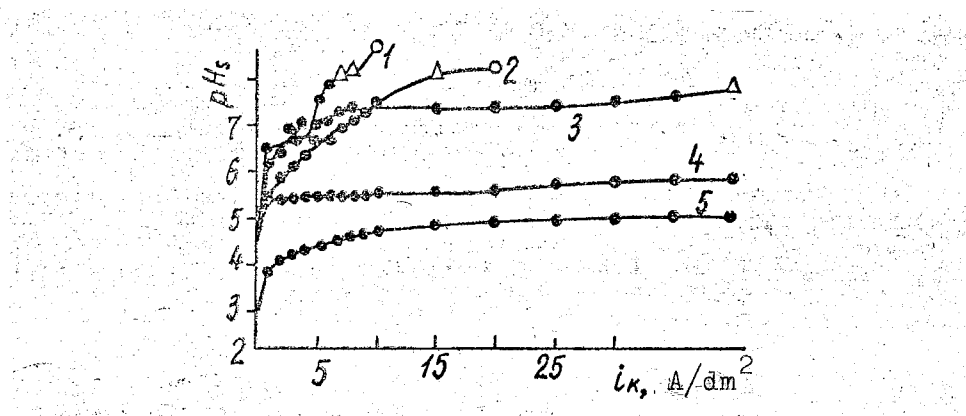


Abb. 3. Einfluß der Stromdichte i_k auf den pH_s -Wert in einem Nickelelektrolyten mit Bernsteinsäurezusätzen; Grammäqu./l:

1	0,1;	25°C ;	$\text{pH}^\circ = 3,5$
2	0,3;	25°C ;	$\text{pH}^\circ = 3,5$
3	0,1;	50°C ;	$\text{pH}^\circ = 3,5$
4	0,3;	50°C ;	$\text{pH}^\circ = 3,5$
5	1,0;	50°C ;	$\text{pH}^\circ = 2,0$

Interessant ist auch die Tatsache, daß sich trotz einer so großen Stromdichte keine porösen Nickelabscheidungen bilden. Allein mit den Puffereigenschaften der Bernsteinsäure ist dies schwer zu er-

klären. Man könnte annehmen, daß die Bernsteinsäure die Wasserstoffüberspannung mindert [5], infolgedessen die Stromausbeute des Nickels fällt, [6, 7] und der Stromanteil für die Wasserstoffabscheidung größer wird. Infolge Vermischung des Elektrolyts in unmittelbarer Kathodennähe durch den abgeschiedenen Wasserstoff wird der Ionentransport zur Kathode erleichtert.

Mit abnehmender Bernsteinsäurekonzentration nimmt der pH-Anstieg in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s) zu, insbesondere bei Temperaturverminderung (siehe Abb. 3).

Bekanntlich [8] beträgt die Löslichkeit der Bernsteinsäure bei 20 °C insgesamt 6,81 g auf 100 g H_2O , und deshalb kann eine Temperatursenkung im Elektrolytbad unter 25 °C bei einer Bernsteinsäurekonzentration über 0,5 n. (30 g/l) dazu führen, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

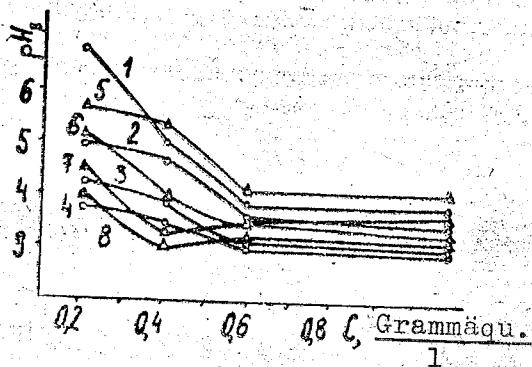


Abb. 4. Einfluß der Bernsteinsäurekonzentration auf den pH_s -Wert bei $pH_0 = 2$ und bei verschiedenen Stromdichten:

1	10;	25° C
2	8;	25° C
3	3;	25° C
4	1;	25° C
5	25;	50° C
6	8;	50° C
7	3;	50° C
8	1;	50° C

In einem Elektrolyt mit 1,0 n . Bernsteinsäurekonzentration bei einer Temperatur von 50° und $pH_0 = 2,0$ tritt auch bei Stromdichten von $i_k = 65 \text{ A/dm}^2$ kein merklicher pH-Anstieg (pH_s) ein, was

ebenfalls durch die Doppelwirkung der Bernsteinsäure erklärt werden kann: sie hält den pH-Wert in unmittelbarer Kathodennähe konstant (pH_s), und der abgeschiedene Wasserstoff bewirkt eine gute Durchmischung des Kathodenfilms.

Der geringste pH-Anstieg in unmittelbarer Kathodennähe (pH_s) bei den gewählten Versuchsparametern wird bei einer Bernsteinsäurekonzentration von 0,5 n. erzielt (Abb. 4). Bei weiter zunehmender Bernsteinsäurekonzentration verändert sich der pH_s -Wert in unmittelbarer Kathodennähe praktisch nicht.

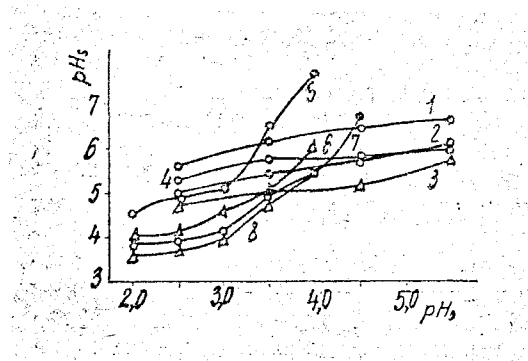


Abb. 5. Einfluß des pH_0 -Wertes des Nickelelektrolyten mit Zusätzen auf die Pufferwirkung in unmittelbarer Kathodennähe. Konzentration der Puffer-substanz:

1	30 g/l;	H_3BO_3 ;	9 A/dm ²
2	30 g/l;	H_3BO_3 ;	20 A/dm ²
3	30 g/l;	H_3BO_3 ;	3 A/dm ²
4	30 g/l;	H_3BO_3 ;	3 A/dm ²
5	30 g/l;	Bernsteinsäure;	25 A/dm ²
6	30 g/l;	Bernsteinsäure;	25 A/dm ²
7	30 g/l;	Bernsteinsäure;	10 A/dm ²
8	30 g/l;	Bernsteinsäure;	10 A/dm ²

Der Bereich der besten Puffereigenschaften (Abb. 5) eines Elektrolyts mit Borsäure liegt innerhalb von pH_s 5 bis 6,5 in dem pH_0 -Bereich von 2,5 bis 5,5 für eine Temperatur von 25 °C. Mit zunehmender Temperatur auf 50 °C nimmt der pH_s -Wert in unmittelbarer Kathodennähe auf 4,8 - 6,1 ab, was sich durch zunehmende Diffusionsgeschwindigkeit und Konvektion erklären läßt.

Durch die Pufferwirkung der Bernsteinsäure erhält man pH_s -Werte zwischen 3,5 - 6,0 für eine Temperatur von 25 °C und 3,5 - 5,8 bei 50 °C. Mit zunehmender Temperatur nimmt der pH-Anstieg in unmittelbarer Kathodennähe ab; dies gilt auch für einen Elektrolyten mit Borsäure als Puffersubstanz.

Schlußfolgerungen

1. Es wurde festgestellt, daß das Pufferungsintervall und der ihm entsprechende Bereich der Kathodenstromdichten zum Abscheiden von Nickelschichten guter Qualität im Nিকেlelektrolyt mit Bernsteinsäure größer ist als im Elektrolyt mit Borsäure.
2. Die zum Abscheiden einwandfreier Nickelschichten maximal zulässigen Stromdichten erhöhen sich durch zunehmende Bernsteinsäurekonzentration.
3. Für die elektrolytische Nickelabscheidung aus einem schwefelsauren Elektrolyten mit Bernsteinsäurezusatz sind bei hohen Kathodenstromdichten folgende Bedingungen notwendig: Bernsteinsäurekonzentration 0,5 Grammäqu./l; pH_0 -Wert 2,0 - 3,5; Elektrolyttemperatur 50 °C.

Literatur

1. Кублановский В. С., Белинский В. Н., Засимович Д. П. «Укр. хим. ж.», 1971, 37, № 7, с. 713—716.
Kublanovskij, V.S., Belinskij, V.N., Zosimovič, D.P.: pH v prikatodnom sloe pri elektrovýdeleniu nikelja.
In: Ukrainskij chimičeskij žurnal. Kiev, 37 (1971), Nr 7, S. 713 - 716.
Engl.: The pH in the Cathode Layer During the Electrodeposition of Nickel.
In: Soviet Progress in Chemistry. New York, 37 (1971), Nr 7, S. 76 - 78.
2. Кудрявцев Н. Т., Ярлыков М. М., Мельникова М. М. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 3, с. 545—554.
Kudrjavcev, N.T., Jarlykov, M.M., Mel'nikova, M.M.: Issledovanie značeniya pH prikatodnogo sloja v elektrolitach pri elektroosaždenii nikelja i železa.
In: Žurnal prikladnoj chimii. Moskva, 38 (1965), Nr 3, S. 545 bis 555.

Engl.: Investigation of the pH of the Catholyte Layer in Electrolytes during Electrodeposition of Nickel and Iron.
In: Journal of Applied Chemistry of the USSR. New York, 38 (1965), Nr 3, S. 554 - 561.

3. Овчинникова Т. М., Ротинян А. Л. Измерение кислотности в прикатодном слое при электролизе водных растворов. Л., изд. Ленинградск. Дома научно-техн. пропаганды, 1964, с. 25.

Ovčinnikova, T.M., Rotinjan, A.L.:

Izmerenie kislotnosti v prikatodnom sloe pri elektrolize vodnyh rastvorov.

Leningrad: Verlag des Leningradskij Dom naučno-techničeskoj propagandy, 1964.

⟨Messung des Säuregehalts in unmittelbarer Kathodennähe bei der Elektrolyse wässriger Lösungen; russ.⟩

4. Овчинникова Т. М., Ротинян А. Л. «Ж. физ. химии», 1963, 37, № 2, с. 443-444.

Ovčinnikova, T.M., Rotinjan, A.L.: K voprosu ob izmerenii kislotnosti v prikatodnom sloe metodom stekljannogo elektroda.

In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 37 (1963), Nr 2, S. 443 bis 444.

Engl.: Acidity Measurements in the Layer Adjacent to the Cathode by Means of a Glass Electrode.

In: Russian Journal of Physical Chemistry. London, 37 (1963), Nr 2, S. 228 - 229.

5. Кудрявцев Н. Т., Цупак Т. Е., Попова Л. И. и др. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева «Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов». 1977, вып. 95, с. 53-60.

Popova, L.I., Kudrjavcev, N.T., Cepak, T.E., Popov, A.N.: Vlijanie antipittingovyh dobavok na process elektroosazhdenija nikelja.

In: Trudy. Moskovskij chimiko-technologičeskij institut im. Mendeleeva. Moskva, 95 (1977) "Novejšie dostiženija v oblasti elektrohimičeskoj obrabotki poverchnosti metallov", S. 53 - 60.

⟨Einfluss der Antipittingzusätze auf die elektrolytische Nickelabscheidung; russ.⟩

6. Цупак Т. Е., Маркина В. В., Лукашова Л. С. и др. В сб. «Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов». Пенза, Приволжск. кн. изд-во, 1976, с. 101-102.

Cepak, T.E., Markina, V.V., Lukašova, L.S., Mechtiev, M.A.: Intensifikacija processa elektrolitičeskogo nikelirovanija.

In Sammelband: Teorija i praktika elektroosazhdenija metallov i splavov. Penza: Privolžskoe knižnoe izdatel'stvo, 1976, S. 101 bis 102.

⟨Erhöhung der Abscheidengeschwindigkeit bei der elektrolytischen Vernickelung; russ.⟩

7. Кудрявцев Н. Т., Цупак Т. Е., Маркина В. В. Авт. свид. № 281986, кл. с 48a5/08. «Бюлл. изобр.», 1970, № 29.

Kudrjavcev, N.T., Cepak, T.E., Markina, V.V.: Sposob elektrolitičeskogo nikelirovanija.

In: Bžulleten' izobretenij. Moskva, 1970, Nr 29, S. 151 - 152, Avtorskoje svidetel'stvo Nr 281986, klass 48a, 5/32.

Engl.: Nickel Electroplating.

In: Soviet Inventions Illustrated. Section I: Chemical. New York, 1971, July, S. 17, Nr 281986.

8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Госхимиздат, 1962, 454 с.

Lur'e, Ju.Ju.:

Spravočnik po analitičeskoj chimii.

Moskva: Goschimizdat, 1962.

<Handbuch der analytischen Chemie; russ.>

Stuttgart, den 9. Oktober 1979

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer