

U/261

Šal'tene, Ž.P., Petrauskas, A.V.

GEGENSEITIGE BEEINFLUSSUNG EINIGER SCHWEFELHALTIGER AROMATEN
IN NICKELELEKTROLYTEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Materialy XVII respublikanskoj konferencii élektrochimikov
Litovskoj SSR. Vil'njus: 17 (1979), S. 45 - 49.

Russ.: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОСОЕДИНЕНИЙ
ПРИ ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ

Vzaimodejstvie nekotorych aromatičeskich sul'fosoedinenij
pri élektroosaždeniju nikelja

Organische schwefelhaltige Verbindungen werden sehr häufig als Zusätze bei verschiedenen Nickelbädern verwendet [1]. Die Praxis zeigt, daß es notwendig ist, um die gewünschten elektrochemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu erzielen, in die Nickelbäder zwei oder mehr schwefelhaltige Zusätze zu geben. Trotz der großen Anzahl von Arbeiten, die die Reaktion der einzelnen Zusätze behandeln, gibt es kaum Angaben über ihre gegenseitige Beeinflussung an der Nickelkathode [2]. Dies hängt offensichtlich mit großen Schwierigkeiten beim Identifizieren der Schwefelverbindungen zusammen, wenn sie gemischt in Nickelbäder gegeben werden [3]. Deshalb ist die Untersuchung über den Mechanismus der gegenseitigen Beeinflussung von Schwefelverbindungen während der elektrolytischen Nickelabscheidung und ihr Gesamteinfluß auf die Güte der Überzüge gegenwärtig von sehr großem Interesse.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von zwei schwefelhaltigen Aromaten - p-Aminobenzolsulfonamid (p-ABSA) und Benzolsulfonamid - an der Nickelkathode, wenn sie sich gleichzeitig im Nickelbad befinden.

Die Untersuchungen wurden in einem schwefelhaltigen Nickelbad vom Watts-Typ durchgeführt; Gehalt (g/l): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (analysenrein) 280, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chemisch rein) 45, H_3BO_3 (chemisch rein) 30. Als Zusätze wurden p-ABSA (pharmazeutisch) und Benzolsulfonamid (Chemapol) verwendet. Die Versuche wurden galvanostatisch an einer rotierenden Scheibenelektrode und ohne Zwangsdurchmischung durchgeführt. In der Elektrolysezelle waren Kathode und Anode durch eine Membrane aus Schottischem Glas Nr 4 getrennt. Die Geschwindigkeit des Kathodenverbrauchs durch p-ABSA wurde durch direkte spektrofotometrische Messung des Nickelbades vor und nach der Elektrolyse bei $\text{pH} = 3$ bestimmt. Auf dieselbe Weise wurde die Geschwindigkeit des Kathodenverbrauchs von Benzolsulfonamid bestimmt, wo es einziger Zusatz im Nickelbad war. Waren beide Zusätze gleichzeitig vorhanden, störte das p-ABSA die direkte spektrofotometrische Bestimmung des Benzolsulfonamids. In diesen Fällen wurde das Benzolsulfonamid durch Chloroform aus dem Nickelbad mit $\text{pH} = 1$ extrahiert. Die Schwefelein schlüsse in den Überzügen wurden ebenfalls spektrofotometrisch bestimmt [4].

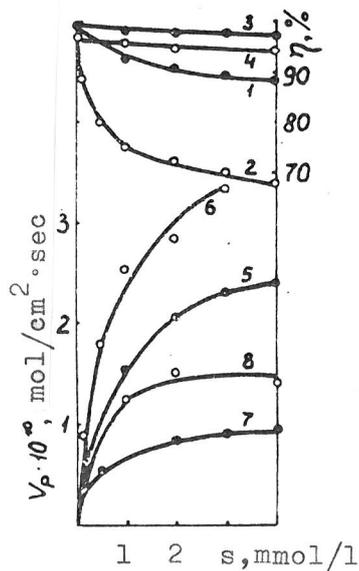


Abb. 1. Abhängigkeit der Stromausbeute an der Nickelkathode (1 - 4) und der Geschwindigkeit des Verbrauchs der Zusätze (5-7) von der Konzentration der Zusätze: 1, 2, 5, 6 p-ABSA, 3, 4, 7, 8 Benzolsulfonamid. Ungerade Zahlen: ohne Vermischung, gerade Zahlen: bei 925 U/min. $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5$, $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

Zuerst wurde das Verhalten der Schwefelverbindungen in Nickelbädern einzeln untersucht. Aus den Angaben in den Abb. 1 und 2 geht hervor, daß das Verhalten von p-ABSA in stärkerem Maße von seiner Konzentration im Nickelbad abhängt als das von Benzolsulfonamid. Dies stimmt mit den Literaturangaben überein, daß nämlich das Benzolsulfonamid ein typischer Zusatz erster Klasse ist, wohingegen p-ABSA die Eigenschaften eines starken Inhibitors besitzt und eher ein Zusatz zweiter Klasse ist [5].

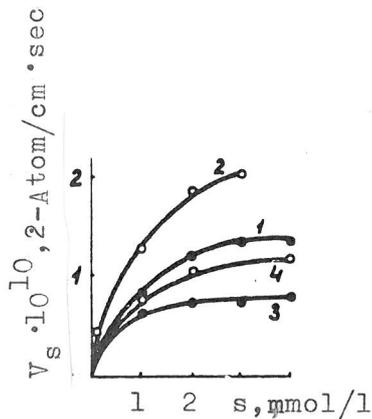


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Schwefeleinschlusses in die Nickelüberzüge von der Konzentration der Zusätze im Nickelbad:

1, 2 p-ABSA,

3, 4 Benzolsulfonamid.

Ungerade Zahlen: ohne Vermischung,

gerade Zahlen: bei 925 U/min.

$i_k = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5$, $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

Die Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung dieser Schwefelverbindungen an der Nickelnkathode zeigt: obwohl das Benzolsulfonamid ein schwächerer Zusatz ist als das p-ABSA, kann es dennoch das p-ABSA von der Kathodenoberfläche verdrängen und somit die Geschwindigkeit des Kathodenverbrauchs um beinahe das 2fache verringern (Abb. 3). Aufgrund dieser gegenseitigen Beeinflussung der schwefelhaltigen Verbindungen nimmt die Stromausbeute an der Nickelnkathode zu, insbesondere bei der rotierenden Scheibenelektrode (Abb. 3). Daraus folgt, daß das Benzolsulfonamid die inhibierende Wirkung des p-ABSA in Nickelbädern vermindert.

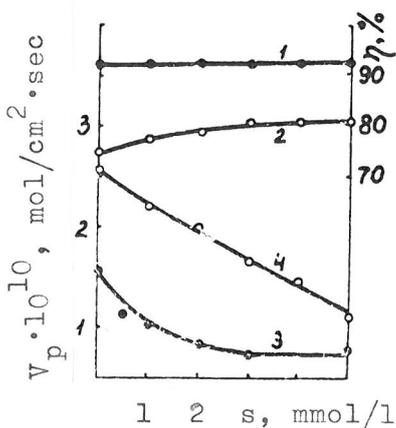


Abb. 3. Abhängigkeit der Stromausbeute an der Nickelnkathode (1, 2) und der Geschwindigkeit des Verbrauchs durch das p-ABSA (3, 4), wenn 1,0 mmol/l davon im Nickelbad vorhanden sind, von der Benzolsulfonamidkonzentration.

Ungerade Zahlen: ohne Vermischung,

gerade Zahlen: bei 925 U/min.

$i_k = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5$, $t^\circ = 20^\circ \text{C}$.

Nach diesen Angaben (Abb. 3) müßte man eigentlich erwarten, daß die Menge der Sulfideinschlüsse in elektrolytischen Überzügen mit p-ABSA bei zunehmender Benzolsulfonamidkonzentration abnehmen muß, und daß die Gesamtmenge infolge Kompensierung der Schwefeleinschlüsse aus dem eingebrachten Benzolsulfonamid auf dem annähernd gleichen Niveau bleiben sollte. Man kann jedoch eine starke Zunahme der Schwefel-Gesamtmenge in Nickel-Galvanoniederschlägen nach Benzolsulfonamidzugabe im Nickelbad feststellen.

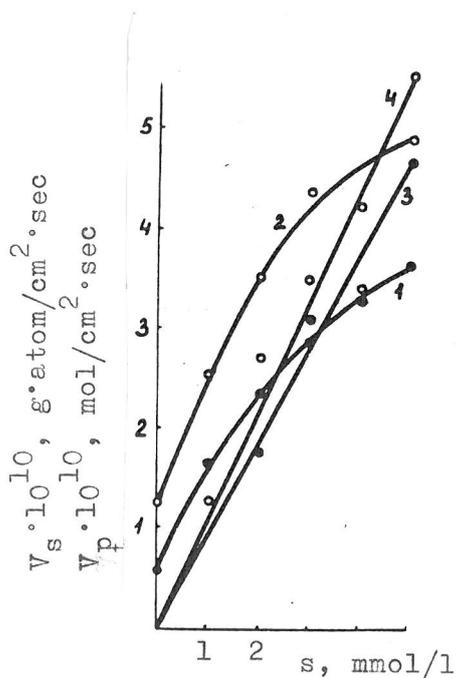


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Schwefeleinschlusses in Nickelüberzügen (1, 2) und des Benzolsulfonamidverbrauchs (3, 4) von seiner Konzentration im Nickelbad im Beisein von 1,0 mmol/l p-ABSA. Ungerade Zahlen: unvermischt, gerade Zahlen: bei 925 U/min. $i_k = 2 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5$, $t = 20^\circ \text{C}$.

Diese Erscheinung läßt sich nur dadurch erklären, daß im Beisein von p-ABSA die Bedingungen für die Adsorption und Entschwefelung des Benzolsulfonamids besser werden. Dies bestätigen die Angaben über die Geschwindigkeit des Benzolsulfonamidverbrauchs im Beisein von p-ABSA. Unter diesen Bedingungen nimmt die Geschwindigkeit des Benzolsulfonamidverbrauchs in einem breiten Konzentrationsbereich im Nickelbad geradlinig zu, was spezifisch ist für Zugaben zweiter Klasse.

Somit ist die Geschwindigkeit des Schwefeleinschlusses (Abb. 4) viel höher als die Geschwindigkeit des p-ABSA-Verbrauchs (Abb. 3). Hauptlieferant der Schwefelinklusionen in Galvanoniederschlägen im Bei-

sein dieser beiden Schwefelverbindungen im Nickelbad ist offensichtlich das Benzolsulfonamid.

Aus dem Dargelegten folgt, daß aufgrund des Zusammenwirkens der genannten Schwefelverbindungen sich ihr Verhalten während der elektrolytischen Nickelabscheidung ändert. Unter den genannten Bedingungen verwandelt p-ABSA das Benzolsulfonamid sozusagen in einen Zuschlag zweiter Klasse, die ihrerseits bezüglich p-ABSA bei der Adsorption an der Nickelkathode konkurrenzfähig wird.

Literatur

1. Гальдикене О.К., Капачаускене Я.П., Патентная литература по электроосаждению никеля за 1964-1970 гг., Вильнюс, 1971, с. 17-18.
Gal'dikene, O.K., Karačauskene, Ja.P. -
In: Patentnaja literatura po elektroosaždeniju nikelja za 1964 - 1970 gg. Vil'njus: 1971, S. 17 - 18.
<nicht ermittelt>
2. Блестящие электролитические покрытия, Под ред. Ю. Матулиса, Вильнюс, 1969, с. 175-247.
Blestjaščie elektrolitičeskie pokrytija.
Pod red. Ju. Matulisa.
Vil'njus: 1969, S. 175 - 247.
<Elektrolytische Glanzüberzüge; russ.>
3. Моцкute Д.В., Вилкайте Р.Ю., Бернотене Г.Ю. - Труды АН Литовской ССР. Сер. Б, 1978, т. 3(106), с. 29-32.
Mockute, D.V., Vilkajte, R.Ju., Bernotene, G.Ju.: Povedenie organičeskich dobavok pri elektroosaždenii metallov (6. prevraščenje sacharina i p-aminobenzolsul'famida v elektrolitach nikelirovanija pri ich sovmestnom prisutstvii).
In: Trudy. Akademija nauk Litovskoj SSR. Serija B. Vil'njus, 3 (106) (1978), S. 29 - 32.
[Behaviour of organic addition agents during electroplating (6. Transformation of saccharine and p-aminobenzenesulphonamide simultaneously present in the Ni electroplating solutions; russ.)]
4. Luke, L.: Photometric determination of Sulfur in metals and alloys.
In: Analytical chemistry. Easton, Pa., 21 (1949), Nr 11, S. 1369 - 1373.

4. Luke L. - *Analytical chem.*, 1949, v. 21, p. 1369-1373.
5. Жеймите О.С., Бодневас А.И., Матулис Ю.Д. - Труды АН
Литовской ССР. Сер. Б, 1968, т. 4(55), с. 49-57.

Žejmite, O.S., Bodnevas, A.I., Matulis, Ju.Ju.: Razloženie
nekotorych aromatičeskich sul'fosoedinenij i vključenie sery
i ugleroda v elektroosadki nikelja.

In: Trudy. Akademija nauk Litovskoj SSR. Serija B. Vil'njus,
4 (55) (1968), s. 49 - 57.

[Incorporation of sulphur and carbon from some aromatic sul-
phonic compounds and decomposition of them in Nickel electro-
deposition; russ.]

Stuttgart, den 22. November 1982

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer