

Radiochemische Untersuchungen zum Verhalten von Thioharnstoff bei der Elektrolyse in Kupfersulfatbädern*

Von

K. Schwabe und A. Eckardt

Aus der Sektion Chemie der Techn. Universität Dresden,
Bereich Physikalische Chemie**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juni 1970)

Das Verhalten von ^{35}S -markiertem Thioharnstoff bei der Elektrolyse in Kupfersulfatbädern wird mit Hilfe von Inkorporationsmessungen, dünnstschichtchromatographischen Bestimmungen und Glanzmessungen untersucht. Die Inkorporationsmessungen zeigen, daß auf der Anode immer mehr Schwefelverbindungen eingebaut werden als auf der Kathode. Beim Versetzen des Elektrolyten mit Thioharnstoff bildet sich sofort der bekannte Kupfer—Thioharnstoff-Komplex. Durch dünnstschichtchromatographische Untersuchungen wird festgestellt, daß dieser Komplex während der Elektrolyse zu Formamidinsulfinit und diese zu Formamidinsulfonsäure oxydiert wird. Aus Glanzmessungen ergibt sich, daß nur der Thioharnstoff als Glanzbildner wirkt. Die S-oxydierten Thioharnstoffabkömmlinge liefern nur matte Kupferabzüge.

Radiochemical Investigation of the Behaviour of Thiocarbamide During Electrolysis in Cupric Sulfate Bathes

Behaviour of thiocarbamide labelled with ^{35}S during electrolysis in cupric sulfate bathes is investigated by means of incorporation analysis, thin-layer chromatography, and glossmetering. Incorporation analysis showed that there are always more sulphur compounds imbedded in the anode than in the cathode. Adding thiocarbamide to the electrolyte immediately provokes formation of the well-known copper-thiocarbamide complex. Thin-layer chromatography proves oxidation of this complex during electrolysis to form formamidin sulfinic acid, and to transfer the latter to formamidin sulfonic acid. Glossmetering shows that only thiocarbamide is efficient as a glossing agent. The derivatives of thiocarbamide oxidized with S just supply dull copper surface.

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Anschrift: DDR-8027 Dresden, Bergstr. 66b.

Einleitung

In der Galvanotechnik ist man bestrebt, den Abscheidungsprozeß so zu leiten, daß gut haftende, hochglänzende Metallüberzüge ohne mechanische Nacharbeit erhalten werden können. In sauren Kupfersulfatbädern wird seit langem Thioharnstoff als Glanzbildner eingesetzt. Thioharnstoff hat am Schwefelatom zwei freie Elektronenpaare, die als eine der Voraussetzungen für seine starke Adsorption und Inhibition des Kristallwachstums anzusehen sind¹. Es ist allerdings nicht sicher, ob die starke Inhibitorwirkung allein durch den Thioharnstoff oder auch durch seine Umsetzungsprodukte hervorgerufen wird. Als eine solche Reaktion kann eine kathodische Reduktion zu Sulfid in Betracht kommen. *Elze*² konnte z. B. durch Mikroanalyse bei der Abscheidung von Nickel nachweisen, daß sich der Thioharnstoff an der Nickelkathode unter Bildung von H₂S zersetzt, wobei zugleich NiS entsteht. Auf der Anode kommt es zur Abscheidung von schleimigen Stoffen, die wahrscheinlich aus Oxydations- und Polymerisationsprodukten des Thioharnstoffs bestehen.

Flachowsky und *Heckner*³ konnten durch Verwendung von ³⁵S-markiertem Thioharnstoff die inkorporierte Fremdstoffmenge bei der Kobaltabscheidung durch Messung der Aktivität erfassen. Der inkorporierte Schwefel liegt dabei ausschließlich in Form von CoS vor. In neuester Zeit ist eine Reihe von Untersuchungen zu Reaktionen des Thioharnstoffs im Kupferelektrolyten publiziert worden. *Javet*⁴ stellte fest, daß sich ein Thioharnstoffkomplex des einwertigen Kupfers Cu[CS(NH₂)₂]⁺ bei Zugabe von Thioharnstoff in Kupfersulfatlösung bildet. Dagegen kann Thioharnstoff keine Kupfer(II)-Komplexe bilden⁵, sondern reduziert zunächst Cu⁺⁺ zu Cu⁺ und wird dabei zu Formamidindisulfid oxydiert⁶. Zur Messung der Abbaugeschwindigkeit von Thioharnstoff wurde die spektralphotometrische Bestimmung des Cu[CS(NH₂)₂]⁺ verwendet⁷.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welche Reaktionsprodukte des Thioharnstoffs bzw. des Kupfer—Thioharnstoffkomplexes bei langandauernder Elektrolyse auftreten, weil dies für die Brauchbarkeit des Elektrolyten und seine Regeneration von Bedeutung ist. Ferner ist die eingebaute Fremdstoffmenge auf der Kathode und Anode von

¹ *H. Pirak* und *W. Wenzel*, Korrosion und Metallschutz **10**, 29 (1934).

² *J. Elze*, Dissertation Techn. Hochsch. Berlin 1952.

³ *J. Flachowsky* und *K. H. Heckner*, Z. physik. Chem. **220**, 169 (1962).

⁴ *P. Javet*, Dissertation Universität Neuchâtel 1966.

⁵ *E. J. Onstott* und *H. A. Laitinen*, J. chem. Soc. **72**, 4724 (1950).

⁶ *P. Javet* und *H. E. Hintermann*, Chem. Ing. Techn. **36**, 679 (1964).

⁷ *P. Javet*, *N. Ibl* und *H. E. Hintermann*, Elektrochim. Acta **12**, 781 (1967).

Interesse. Durch Glanzmessungen mit einem Photowiderstand wird schließlich untersucht, welche Oxydationsprodukte des Thioharnstoffs die Glanzbildung beeinflussen.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden in einer Elektrolysezelle durchgeführt, die durch ein PVC-Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum unterteilt ist. Um eine Zementation zu vermeiden, sind die Eisenkathoden stets unter Spannung in den Elektrolyten eingeführt worden. Als Elektrodenmaterial für die Anoden wurde Elektrolytwalzkupfer verwendet. Die Elektrolyse wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Stromdichte 4 A/dm², Zellenspannung 2,6 V, Temperatur 20° C, Elektrodenabstand 10 cm. Der Grundelektrolyt hatte folgende Zusammensetzung: 1 Mol/l CuSO₄ · 5 H₂O, 0,5 Mol/l H₂SO₄ und 2,6 · 10⁻⁴ Mol/l Thioharnstoff. Für einige Untersuchungen wurde der Grundelektrolyt mit 20 mg/l Chloridionen bzw. 28 g/l Ammoniumcitrat versetzt. Bei allen Inkorporationsmessungen wurde der Elektrolyt mit 1 mCi ³⁵S-markiertem Thioharnstoff versetzt. Zur radio-graphischen und autoradiographischen Auswertung der Dünnschichtchromatogramme wurden je 200 ml Kupfersulfatelektrolyt 5 mCi ³⁵S-Thioharnstoff eingesetzt.

Meßergebnisse

Inkorporationsmessungen durch Aktivitätsvergleich

Die Menge des eingelagerten Thioharnstoffs bzw. seiner Oxydations- oder Reduktionsprodukte wurde quantitativ durch Relativmessung der eingebauten Aktivität auf der Kathode und Anode bestimmt. Zur Registrierung der Zählraten kam ein Strahlenmeßplatz (Typ VA-M-15) vom VEB Vakutronic, Dresden, zur Anwendung. Vor und nach der Elektrolyse wurden jeweils 3 ml abpipettiert und die Aktivität des Elektrolyten bestimmt. Der auf der Kathode bzw. Anode inkorporierte ³⁵S-Thioharnstoff wurde durch Auflösen der Kupferschichten in konz. NH₄OH und konz. HNO₃ festgestellt, dabei wurde die Messung der Aktivität mit „unendlich“ dicken Schichten⁸ durchgeführt. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der inkorporierten Fremdstoffmenge, bezogen auf Thioharnstoff, von der Expositionszeit. In Abb. 2 ist die eingebaute Thioharnstoffmenge bei der Untersuchung des Grundelektrolyten mit Elektrolytbewegung im Anodenraum graphisch dargestellt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein mit Gelatine getränktes PVC-Diaphragma in die Elektrolysezelle eingesetzt (Abb. 3). Bei der Abscheidung von Kupferniederschlägen in Gegenwart von Thioharnstoff bildeten sich auf der Anode stets braune, lockere Überzüge. Bemerkenswert ist, daß in der schleimigen, anodischen Abscheidung wenig ³⁵S-Thioharnstoff eingelagert wurde. Der größte Teil der ³⁵S-Aktivität war fest in die Kupferanode eingebaut und nur durch Behandeln mit konz. NH₄OH bzw. HNO₃ zu entfernen. Die verkupferten Eisenkathoden wurden erst mit NH₄OH behandelt. Dabei löste sich der glänzende Kupferüberzug. Über 90% des eingelagerten ³⁵S-Thioharnstoffs verblieben in Form eines schwarzen Überzuges auf der Kathode; dieser feste Niederschlag konnte nur mit konz. HNO₃ abgelöst werden. Die auf der

⁸ K. Schmeiser, Radioaktive Isotope, Heidelberg. 1957.

Kathode verbleibende Restaktivität war dann $< 1\%$ der zugegebenen Gesamtaktivität.

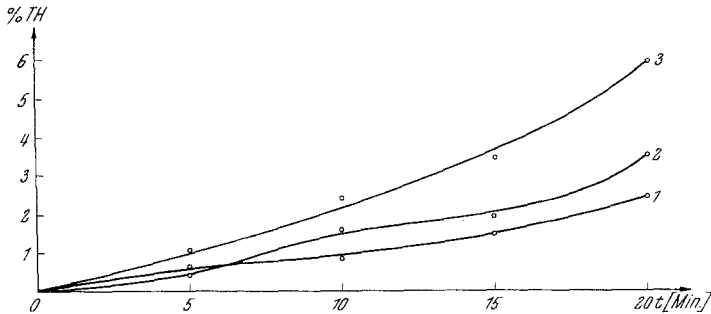


Abb. 1. Abhängigkeit der inkorporierten Fremdstoffmenge von der Expositionszeit; Grundelektrolyt, ohne Elektrolytbewegung, mit Diaphragma, Thioharnstoff-Zusatz in Kathoden- und Anodenraum. Kurve 1: % Th auf Kathode; Kurve 2: % Th auf Anode; Kurve 3: Gesamtverbrauch Th im Elektrolyten in %

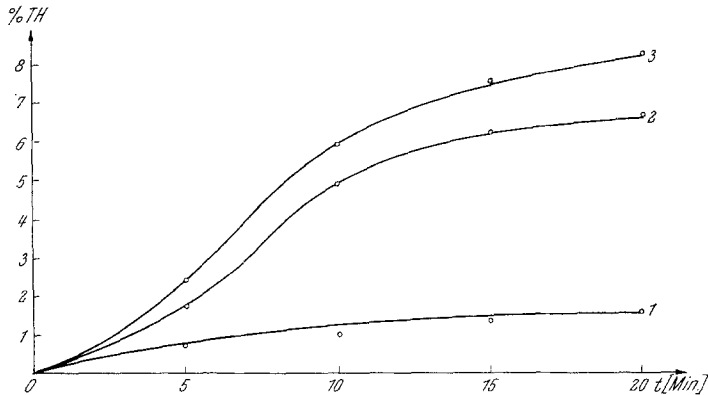


Abb. 2. Abhängigkeit der inkorporierten Fremdstoffmenge von der Expositionszeit; Grundelektrolyt, Elektrolytbewegung im Anodenraum, mit Diaphragma, Th-Zusatz in Kathoden- und Anodenraum (Kurven s. Abb. 1)

Dünnschichtchromatographie des Grundelektrolyten

Das Laufmittel für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen bestand aus einem *n*-Butanol—Äthanol—Wasser-Gemisch im Verhältnis 4 : 1 : 2. Als Trennmittel wurde Kieselgel G verwendet. Da die zu bestimmen Substanzen radioaktiv markiert waren, wurden die direkte Impuls-zählung und die Autoradiographie zum Nachweis verwendet.

Bei der direkten Impuls-zählung wurde ein Strahlenmeßplatz VA-D-53 mit eingebautem synchron laufenden Schreiber und ein Glockenzählrohr

VAZ 310 verwendet. Die Dünnschichtchromatogramme wurden zur Auswertung auf eine automatische Transportvorrichtung gelegt. Die Platten wurden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit an einem Spalt vorbeigeschoben, der die Strahlung durchläßt, die vom darüber stehenden Zählrohr aufgenommen wird. Die Aktivitätsverteilung wurde von einem Schreibgerät

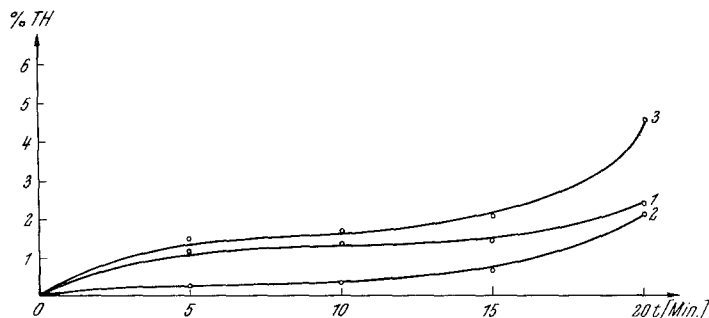


Abb. 3. Abhängigkeit der inkorporierten Fremdstoffmenge von der Expositionszeit; Grundelektrolyt, ohne Elektrolytbewegung, Th-Zusatz nur in Kathodenraum (Kurven s. Abb. 1)

registriert und die R_F -Werte der getrennten Verbindungen aus den Radiogrammen ermittelt⁹. Zur Identifizierung der einzelnen Komponenten des Grundelektrolyten wurden die Oxydationsprodukte des Thioharnstoffs synthetisiert und die R_F -Werte dieser S-oxydierten Thioharnstoffabkömmlinge durch Anfärben mit Joddampf ermittelt. In Tab. 1 sind die R_F -Werte der synthetisch hergestellten Modellsubstanzen und die während der Elektrolyse im Grundelektrolyten entstandenen Produkte angegeben.

Tabelle 1

Modellsubstanz	R_F -Werte	
		im Elektrolyten gefundene Verbindung
Thioharnstoff	0,69	—
Kupfer—Thioharnstoff-Komplex	0,15	0,13—0,17
Formamidindisulfid (zerfällt in Thioharnstoff)	0,69	—
Formamidinsulfinsäure	0,37	0,36—0,40
Formamidinsulfonsäure	0,05	0,08—0,15

Mit Hilfe der radiographischen Auswertung der Dünnschichtchromatogramme konnte nachgewiesen werden, daß während der Elektrolyse im Anoden- und Kathodenraum die gleichen Reaktionsprodukte des Thioharnstoffs entstanden.

⁹ K. H. Heise, Dissertation, Techn. Univ. Dresden 1968.

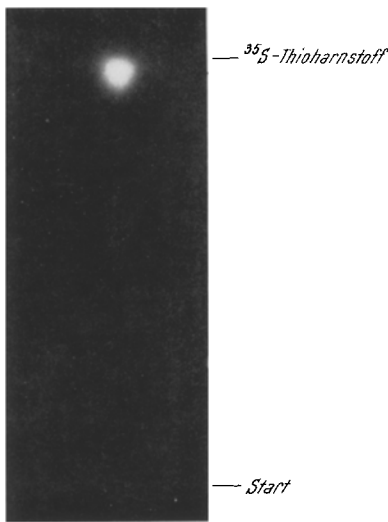


Abb. 4

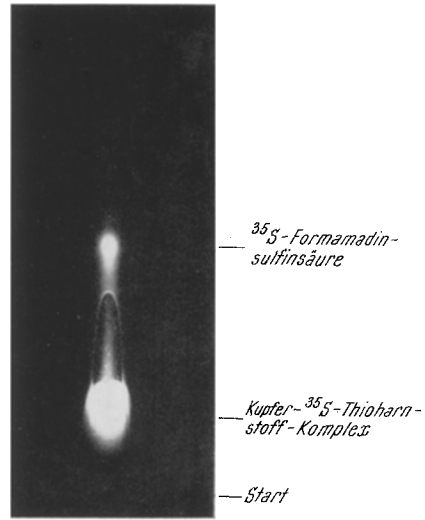


Abb. 5

Abb. 4. Autoradiogramm: ^{35}S -Thioharnstoff

Abb. 5. Autoradiogramm: Grundelektrolyt + ^{35}S -Thioharnstoff

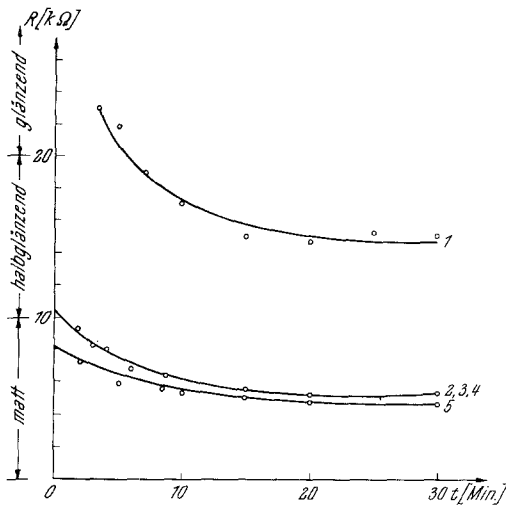


Abb. 6. Glanzmessungen mit einem Photowiderstand. Kurve 1: Grundelektrolyt + Thioharnstoff; Kurve 2: Grundelektrolyt + Formamidindisulfid-sulfat; Kurve 3: Grundelektrolyt + Formamidinsulfinsäure; Kurve 4: Grundelektrolyt + Formamidinsulfonsäure; Kurve 5: Grundelektrolyt ohne Thioharnstoff

Zur autoradiographischen Auswertung wurden die Dünnschichtchromatogramme mit 0,1proz. Polystyrollösung in Benzol besprüht, um die Haftfestigkeit des Kieselgels auf den Glasplatten zu erhöhen. Die so vorbehandelten Chromatogramme wurden in der Dunkelkammer mit der Schichtseite nach unten auf einen Film für Autoradiographie gelegt. Die Dauer der Exposition betrug etwa drei Tage. In Abb. 4 ist das Autoradiogramm von ^{35}S -Thioharnstoff, in Abb. 5 das des mit ^{35}S -Thioharnstoff versetzten Grundelektrolyten dargestellt. Man erkennt gut den entstandenen Kupfer—Thioharnstoff-Komplex und die Formamidinsulfinsäure.

Glanzmessungen

Besondere Schwierigkeiten bereitete die konkrete Festlegung des Glanzbereiches der abgeschiedenen Überzüge aus dem thioharnstoffhaltigen Kupfersulfatbad. Um eine subjektive Beurteilung des Glanzgrades auszu-schalten, wurde eine einfache Versuchsanordnung zur Glanzmessung verwendet. Eine Mikroskopierlampe strahlte auf das glänzende verkupferte Eisenblech. Das reflektierte Licht gelangte auf einen darüber hängenden CdS-Photowiderstand, der mit einer RLC-Meßbrücke gemessen wurde. In Abb. 6 sind die mit einem Photowiderstand ermittelten Werte in Abhängigkeit von der Expositionszeit aufgetragen. Man erkennt gut, daß nur der Thioharnstoff zur Glanzbildung fähig ist. Die ^{35}S -oxydierten Thioharnstoffabkömmlinge Formamidindisulfid, Formamidinsulfid- und Formamidinsulfonsäure wirken nicht als Glanzmittel. Beim Zusatz dieser Verbindungen zum Kupfersulfatelektrolyten wurden auf der Eisenkathode nur matte Überzüge abgeschieden.

Diskussion

Da nicht bekannt ist, was für Reaktionsprodukte des Thioharnstoffs auf der Kathode und Anode eingelagert werden, wurde der inkorporierte Fremdstoff immer auf % Thioharnstoff bezogen. Es ist anzunehmen, daß bei der kathodischen Metallabscheidung der Thioharnstoff bis zum Sulfid reduziert wird. Dafür spricht die Tatsache, daß beim Ablösen des Kupferüberzuges mit konz. NH_4OH auf dem Eisenblech ein schwarzer Überzug zurückbleibt, der wahrscheinlich aus CuS besteht. Auch² und³ zeigten, daß bei der Nickel- bzw. Kobaltabscheidung in Gegenwart von Thioharnstoff auf der Kathode NiS bzw. CoS eingebaut wird.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von⁷ und¹⁰ zeigte sich, daß auf der Anode eine größere Menge Thioharnstoff eingebaut wurde als auf der Kathode. Durch Elektrolytbewegung im Anodenraum wurden auf der Kupferanode noch mehr Thioharnstoff bzw. seine Reaktionsprodukte eingelagert. Aus Abb. 2 erkennt man, daß an der Anode etwa 4mal soviel Thioharnstoff verbraucht wurde wie an der Kathode. Die eingelagerte Thioharnstoffmenge war bei der Elektrolyse mit und ohne Diaphragma fast gleich. Das Diaphragma sollte nur den bei langandauernder Elektrolyse auftretenden Anodenschlamm zurückhalten.

¹⁰ M. Hannemann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule, Ilmenau 1967.

Abb. 3 zeigt die Verteilung der Aktivität bei Thioharnstoffzugabe in den Kathodenraum. Die inkorporierte Fremdstoffmenge auf der Kathode stimmte mit der in Abb. 1 dargestellten Abscheidung ohne gelatinegetränktes Diaphragma überein. Der eingebaute Thioharnstoffgehalt war dagegen auf der Anode etwa 10mal geringer als bei normaler Inhibitorzugabe. Auch der Glanz der Kupferüberzüge veränderte sich bei diesem Versuch nicht. Dieser Versuch zeigt, daß eine Oxydation des Thioharnstoffs an der Anode vermindert werden kann, wenn der Inhibitor in Kathodennähe eingesetzt wird. Dadurch könnte ein Nachdosieren des Elektrolyten mit 5 mg/l Thioharnstoff alle 30 Minuten, wie in¹⁰ angegeben, über einen längeren Zeitraum entfallen. In der Technik ließe sich das Problem der anodischen Thioharnstoffoxydation nur lösen, wenn ein Diaphragma zur Verfügung stände, das die Diffusion des Thioharnstoffs in den Anodenraum weitgehend verhindert. Bei einer Expositionszeit von $t = 10$ Min. wurde etwa 1% Thioharnstoffschwefel in die Kathode eingebaut. Das entspricht bei der untersuchten Konzentration von 4 mg Thioharnstoff pro 200 ml Elektrolyt einer eingelagerten Thioharnstoffmenge von 0,04 mg. Durch die radioaktive Markierung lassen sich also sehr kleine Inhibitormengen in dem galvanischen Niederschlag bestimmen.

Beim Versetzen des Grundelektrolyten mit ³⁵S-Thioharnstoff bildet sich sofort eine neue Verbindung (Abb. 5). Zu ihrer Identifizierung wurde der Grundelektrolyt mit einem Alkohol—Äther-Gemisch mehrmals extrahiert und das Extrakt vom ausgefallenen CuSO₄ abgetrennt. Von dieser Lösung wurde ein neues Dünnschichtchromatogramm hergestellt und Thioharnstoff mit einem R_F -Wert von 0,70 nachgewiesen. Wurde der abgetrennten Lösung wieder CuSO₄ zugegeben, bildete sich sofort die Verbindung zurück. Da der Thioharnstoff chemisch nicht verändert wurde, kann es sich nur um den von *Javet*⁴ nachgewiesenen Kupfer(I)—Thioharnstoff-Komplex handeln.

Die während der Elektrolyse entstandene Formamidinsulfinsäure wurde folgendermaßen nachgewiesen: Im radiographisch ausgewerteten Dünnschichtchromatogramm wurde das Kieselgel an der Stelle abgenommen, wo die Säure vermutet wurde. Das Kieselgel wurde mit wenig Wasser suspendiert und von dieser Lösung ein Dünnschichtchromatogramm hergestellt. Der dabei gefundene R_F -Wert (0,38) bewies eindeutig Formamidinsulfinsäure.

Die Formamidinsulfonsäure konnte nicht exakt nachgewiesen werden, da sie wegen ihrer Unlöslichkeit in einem Alkohol—Äther-Gemisch vom Kupfer—Thioharnstoff-Komplex nicht abgetrennt werden konnte. Der R_F -Wert (0,08—0,15) stimmte annähernd mit dem der synthetisch hergestellten Formamidinsulfonsäure (R_F -Wert = 0,05) überein, so daß sie wahrscheinlich auch im Elektrolyten gebildet wird.

Die erste Oxydationsstufe des Thioharnstoffs, das Formamidin-disulfid, konnte dünn-schichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung zersetzt sich im neutralen Laufmittelgemisch *n*-Butanol—Äthanol—Wasser unter Bildung von Thioharnstoff (R_F -Wert: 0,67).