

亚氨基二磺酸铵 (NS) 镀银

西南师范学院化学系

寻找一种合适的镀银配方,是无氰镀银的难关,为了解决这一问题,我们在重庆市电镀技术交流组焦磷酸盐镀银工作的基础上,寻找到一种 SN 添加剂,以后进一步发展为现今的络合剂 NS,选择了镀银的工艺和配方,提出了镀液的调制和分析方法,经过全国二十多个地区三十多个单位试用,认为本法能满足一般工业生产要求,可以在生产中逐步推广。

一、理论探讨

长期以来,选择稳定性适当的络合剂和适当表面活性剂,一直是无氰电镀的关键。而在无氰镀银方面的关键在于水溶液中银离子的特性。水溶液总是具有一定的 pH 值。因此,我们试从 Ag^+ 特性与水溶液 pH 的关系进行探讨。在 $Ag-H_2O$ 体系中, Ag^+ 的稳定区域随 pH 值增大而变窄。高 pH 的碱性溶液中, Ag^+ 会被氧化成具有强烈氧化性的、胶态的、银的高价氧化物。所以在含有还原性基团 (如 $-SH$, $-OH$, $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ 等基团) 的镀液中,在使用过程中,会因其与银离子发生氧化还原反应而逐渐变黑,造成镀液不稳定,甚至使镀液破坏;同时,因为这种过程在阳极易进行,也就造成了阳极易于钝化。为了抑制在高 pH 溶液中 Ag^+ 被氧化的过程,可采取加入足够量的适当的络合剂,以使 Ag^+ 离子的存在状态发生改变。从这一特性出发,对络合剂的选择进行了一些探讨。

由于 Ag^+ 半径较大,电荷小,且其电子壳层为“钡形结构”,所以在一般情况下,它常生成稳定性稍小的外轨形络合物,而只有那些变形性大,易于被极化的给电子体才有可能与之互相极化,生成具有某种共价性质的络合物。由于给电子体的给电子性与标志着各元素吸引电子倾向大小的相对电负性间存在着一种反向的一致关系,因此,给电子体元素的相对电负性大小顺序,正好提示了它们与银离子形成络合物相对稳定性的近似顺序:

元素	P	As	I	Se	S	Br	N	Cl	O	F
电负性	2.1	2.2	2.5	2.4	2.5	2.8	3.0	3.0	3.5	4.0
PK _酸	18	15	14	13	13	10	7	6	2	—

这与已经发表的 400 多个 Ag^+ 络合物的稳定常数数值及 S. Ahrland 设计的实验结果十分一致。从 PK_酸 的数值看来,要得到稳定的银离子络合物似可先考虑选用含有低价 P、As、Se、I、S 等元素的配位基团,但又考虑到上述各物质的毒性、经济价值及稳定性等,它们作为 Ag^+ 的络合剂在实际应用上还有某些不足。其次,再考虑含有卤素的配位基,因其对光的不稳定性或本身的络合性不够高,均不适用。最后,在含氧和氮的配位基中,对银离子来说,含氮的配位基远比含氧的配位基优越,故可供选择作 Ag^+ 离子配位基的元素以 N 较好。另外,考虑到污水处理等方面,希望这种络合剂应具有本身无毒,在碱性溶液中稳定,在酸性溶液中能迅速分解为无毒物质等性质。经过反复的实践,初步选中了具

有这种性质的亚氨基二磺酸铵 $[\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2]$ 简称 NS。在碱性条件下, NS 失去亚氨基上的 H 以后, 能形成一个共轭体系, 具有一定的络合性; 同时, 它在电极表面有一定吸附作用, 可提高阴极极化。因此, 在某种情况下, NS 同时显示了络合剂和表面活性剂的双重作用。再进一步考虑, 鉴于复合络合物离解过程缓慢的特性, 可提高极化。所以选择了 NH_3 、NS 与 Ag^+ 形成复合络合物 $\left[(\text{NH}_3)\text{AgN} \begin{matrix} \text{SO}_3^- \\ \text{SO}_3^- \end{matrix} \right]^{2-}$ ($\beta_{1,1} = 10^6$, $\beta_{1,2} = 10^8$) 的途径, 满足无氰镀银生产实际的要求。据此, 我们采用了 AgNO_3 、NS 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为 NS 镀银液的主要成分。

二、NS 镀银工艺

1. 配方:

硝酸银(克/升)	30—45
NS (克/升)	100—150
硫酸铵(克/升)	100—120
pH	8.2—8.8
温度 (°C)	15—35
阴极电流密度(安培/分米 ²)	0.2—0.5
阴极面积:阳极面积	1:1—2.0

2. 镀液各成分的作用及工艺范围的选择

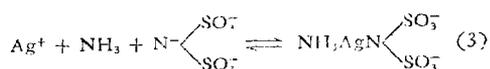
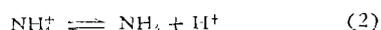
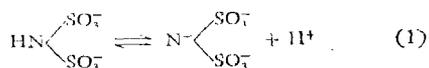
银盐: 银盐是镀液中 Ag^+ 的来源。它在溶液中加入的形式, 我们曾选用 AgNO_3 、 Ag_2CO_3 、 Ag_2SO_4 。通过梯形槽试验和极化曲线的测定来进行优选。试验结果, 极化度 $\text{AgNO}_3 > \text{Ag}_2\text{CO}_3 > \text{Ag}_2\text{SO}_4$; 梯形槽光亮区比较 $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \approx \text{AgNO}_3 > \text{Ag}_2\text{SO}_4$ 。另外, 采用 Ag_2CO_3 时, 阳极在低温时溶解较好, 但极化度比 AgNO_3 小, 而 Ag_2CO_3 不稳定, 槽液配制麻烦且价贵。使用 AgNO_3 只要控制一定阴阳极面积比时, 阳极溶解还是好的。因此, 本配方选用 AgNO_3 。

AgNO_3 含量与 NS 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量有关。在后者含量一定的情况下, AgNO_3 含量

增大时, 阴极极化度减小, 分散能力和深镀能力都变差。但含量较低时梯形槽试片光亮区较小。由正交设计综合考虑, AgNO_3 克/升为 30—45 克/升为宜。

NS: NS 是络合剂, 镀液中有氨存在时形成 $[\text{NH}_3\text{AgNS}]^-$ 复合络离子。由于络离子在阴极上放电缓慢而产生较大的极化作用使之得到光亮的镀层。

溶液中存在下面反应:



为了形成稳定的 $\left[(\text{NH}_3)\text{AgN} \begin{matrix} \text{SO}_3^- \\ \text{SO}_3^- \end{matrix} \right]^{2-}$ 复

合络离子, 溶液中要 $\text{Ag}^+:\text{NS}$ (克分子比) < 1 。在较低 D_k 时随 NS 含量的增大, 阴极极化作用增大, 梯形槽试片的光亮区也随着 NS 含量的增大而增大。但到一定量时其影响不显著。由正交试验选出 NS 为 100—150 克/升。

硫酸铵: 硫酸铵在溶液中也起络合剂的作用, 它主要是提供形成复合络离子所需要的 NH_3 。

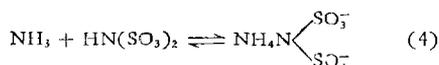
从式 (3) 看到, 溶液中只要 $\text{NH}_3:\text{NS} = 1:1$ (克分子比) 时, 便可形成复合络离子。但考虑到使式 (3) 平衡向右移以使之形成稳定络离子, $\text{NH}_3:\text{NS}$ 要大于 1。

此外, 硫酸铵的加入增加了镀液的导电离子, 因而增大了溶液的导电率, 从而增大了镀液的分散能力和深镀能力。由正交设计试验选出硫酸铵的用量在 100—120 克/升为宜。

$\frac{\text{NS}}{\text{AgNO}_3}$ (重量比) 比值: 从实验得知, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量在 80—120 克/升范围内, pH = 8.5—8.8 之间时, $\text{NS}:\text{AgNO}_3 \geq 2$ (重量比) 时便能得到光亮细致的银镀层, D_k 较大。尽

管 NS 和 AgNO_3 用量在本工艺范围之内, 但 $\text{NS}:\text{AgNO}_3 < 2$ (重量比) 时, D_K 都会受到影响. 因此注意控制 NS 和 AgNO_3 之比值是很重要的.

pH 值: 从 (1) (2) (3) 式可知, 复合络离子的形式与溶液的 pH 值之间有严格的关系, 只要控制在一定 pH 区间才能形成稳定的复合络离子. 如在 25°C 时, 当选用 NS 105 克/升 (0.5M), AgNO_3 30 克/升 ($[\text{Ag}^+]$ 为 0.17N) 来进行电镀时, 只有 pH 为 8.55, 体系中 NH_3 方达到 0.17M, 才能使 (3) 式达到平衡. 但要维持体系中 $\text{NH}_3:[\text{NS}]^{-3} = 1:1$, 则 pH 应为 9.15. 这是因为溶液中还存在下面平衡:



上述平衡虽对游离氮有一定“固定”作用, 但 pH 过高, NH_3 蒸气压大, 易挥发而使镀液 pH 变化大. 因此希望在不影响电镀性能的前提下, 将 pH 控制在尽可能低的范围内. 为此, 在配方中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 即可创造这种条件. 因为增加了 $[\text{NH}_4^+]$. 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量为 100 克/升时, 虽然 pH = 8.2, 而 $[\text{NH}_3]$ 即可达到 0.17M. 再考虑平衡 (4) 的存在, 则在 pH = 8.2—8.5 之间, 可近似看作体系中 NH_3 与 $[\text{NS}]^{-3}$ 的浓度比为 1:1. 在本工艺范围内, 只要控制 pH = 8.2—8.8, 溶液中的 NH_3 含量便可以满足复合络合离子的生成条件. 因此选用 pH = 8.2—8.8, 最佳为 8.5—8.8.

D_K : 从阴极极化曲线和梯形槽试片看来, 在 25°C 时, 本工艺范围内 D_K 可达 0.7A/dm², 但考虑到复杂工件电镀的需要, 本工艺选取 $D_K = 0.2—0.5\text{A}/\text{dm}^2$.

温度: 从梯形槽试验看到试片光亮区随温度的增高而扩大, 并向大电流 D_K 方向移动, 但小 D_K 区半光亮区增大, 当温度高到 41°C 时, 小 D_K 区还产生灰白镀层而有花斑. 从极化曲线观察到随温度升高, 极化作用减

少. 综合考虑, 本工艺选取 $10—40^\circ\text{C}$, 最佳温度 $20—30^\circ\text{C}$.

3. 镀液配制方法 [以 1 升为例]

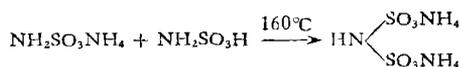
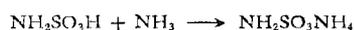
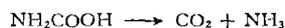
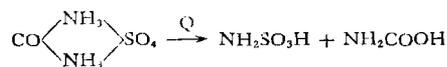
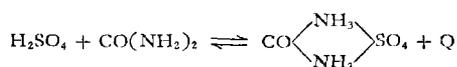
称取约 30 克的 NaOH 溶于约 700 毫升的蒸馏水中, 再按需用量加入 NS、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 搅拌均匀, 在此液中, 在搅拌下加入事先用蒸馏水溶解的 AgNO_3 溶液, 然后用浓 NaOH 调整至所要求的 pH. (为了减少镀液中钠离子, 也可先用浓氨水把 NS 溶液调 pH 至 7 以后再加适量的 NaOH) 稀释至一升.

4. 电镀工艺过程

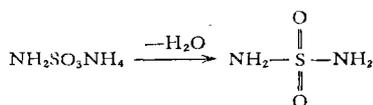
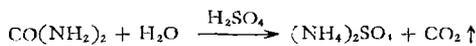
前处理同一般镀银 → 浸 1:1 盐酸 → 浸饱和硫脲银 → 水洗 → 电镀 → 后处理同一般镀银.

三、NS 合成工艺概要

1. 反应原理:



主要的副反应:



2. 合成方法:

取 98% H_2SO_4 133 份置于敞开大体积的容器中, 在冷却搅拌下将 60 份脲素缓缓加入, 注意勿让温度超过 40°C , 然后放在沙浴上缓缓升温至 130°C 左右, 恒温半小时, 迅速升温至 $140—160^\circ\text{C}$, (依所用 H_2SO_4 浓度而异), 此时反应自发进行, 有 CO_2 大量放出; 在数分钟

(下转第 3 页)

例如由于污染严重迫使一时停产的工厂和车间就属于这种情况。

我们同自然界作斗争,向自然开战,认识、利用和改造自然界,总是不断总结经验,有所发现,有所发明,有所创造,有所前进。毛主席指出:“社会主义不仅从旧社会解放了劳动者和生产资料,也解放了旧社会所无法利用的广大的自然界。人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来,向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军,向生产的深度和广度进军,替自己创造日益增多的福利事业。”(第253页)

“四人帮”反党集团妄图篡夺党和国家的最高领导权,推行一条反革命修正主义的极右路线,在环境保护问题上大做文章,借题发挥,把矛头指向毛主席、周总理、华国锋同志和国务院其他负责同志。大叛徒江青狂叫要把建在大庆的化肥厂拆掉,恶毒攻击经周总理、华国锋同志审批、伟大领袖毛主席亲自批准的重要建设项目,真是嚣张到了极点!她的一些谬论又是从帝国主义、修正主义那里捡来的破烂货,把发展与环境对立起来,借口环境保护,取消我国工业发展,妄想用破坏生产来破坏革命。国民党特务分子张春桥在上海一次治汞会议上,竟胡说什么:“向自然斗争避免不了要付出代价,……整个人类发展建设,不管资本主义、社会主义,都要付出必要的牺牲。”接着别有用心地以生产日光灯为例,胡说什么“日光灯工人作出了牺牲(指承受汞的毒害),但为大家带来了光明。”他不仅把发展与环境对立起来,鼓吹发展工业,污染“不可避免”,要“工人作出牺牲”,宣扬“污染难免”的反动观点,而且公然抹煞社会主义与资本主义两种制度的根本区别,为资本主义国家的统治者开脱环境严重污染、人民深受其害的罪责,并恶毒影射攻击我国的社会主义制度。这也暴露了“四人帮”是一伙彻头彻尾的极右派的反革命面目。

我们一定要在华主席为首的党中央领导下,高举毛主席的伟大旗帜,认真学习马列和毛主席著作,深入揭批“四人帮”。我们一定要运用毛主席的哲学思想来指导环境保护工作,正确认识和处理经济发展和环境保护的辩证关系,为在本世纪内把我国建设成为一个伟大的社会主义现代化强国而努力奋斗!

(上接第15页)

内温度上升至300℃左右,体积膨胀近30倍,最后得一疏松多孔的白色固体,即粗NS。将此固体200克溶于500毫升含氨的水中,通入氨气让温度保持在5℃以下,最后可得透明的晶体,抽滤,检查 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 及 $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ 和游离硫。如不合格,按上法重结晶一次。最后在热气流中烘干至无氨味即可。注意烘烤温度不超过60℃。

3. NS性质:

无色针状结晶。但从三氨盐热分解所得的产物是白色粉状物。在260℃左右熔化,同时部分发生分解。由于其水解被 H^+ 强力催化,故其溶解和结晶均需碱性溶液中进行,其钡盐在碱性中沉淀,但易溶于酸,这是

和硫酸盐类不同之点。经药理检验属相对无毒药品。

4. 废水处理:

由于NS在酸性条件下易分解为硫酸氢铵,只要将含NS的废水与电镀废酸混合,即可排放。

主要参考资料

- [1] NS镀银试验总结,《重庆电镀》(总第九期),1977年1月。
- [2] 庄瑞舫:硝酸银与亚氨基二磷酸铵和氨水溶液体系络合物研究,1976年4月。
- [3] NS主要性能验证测试报告,重庆市科技局NS镀银验证测试组,1976年12月。
- [4] NS镀银简介,西南师范学院化学系,1976年6月。
- [5] NS镀银研究报告,西南师范学院化学系,1976年12月。