



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **260 768 A1**4(51) **G 01 N 27/46**
C 25 D 21/12**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 303 920 8

(22) 18.06.87

(44) 05.10.88

(71) Technische Hochschule Ilmenau, PSF 327, Ilmenau, 6300, DD

(72) Löwe, Holger, Dr. rer. nat.; Schmidt, Helge, Dipl.-Ing.; Haag, Uwe, Dr.-Ing.; Schmidt, Cordt, Prof. Dr. sc. techn., DD

(54) Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten

(55) Bestimmung, quantitativ, Disulfidkonzentration, Kupfersulfatelektrolyt, Meßverfahren, mikrorechnergesteuert, Geschwindigkeit, angeströmt, Indikatorelektrode, Potential, Stromantwort

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten. Das Meßverfahren ist durch die mikrorechnergesteuerte Belastung einer, von einem zusätzlich elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthaltenden Elektrolyten, mit definierter Geschwindigkeit zwischen 10 cm/s bis 1000 cm/s angeströmten Indikatorelektrode mit einem zeitlich veränderlichen Potential und einer mikrorechnergestützten Auswertung der Stromantwort gekennzeichnet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten mittels eines, in den Elektrolyten eintauchenden inerten 3-Elektrodensystems, **gekennzeichnet dadurch**, daß einer Probe eines bekannten, Disulfide enthaltenden, Elektrolyten elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe, wie Metallionen oder Metalloxidionen, einzeln oder in Kombinationen in Konzentrationen von 0,01 mol/l bis 0,5 mol/l zugefügt werden und anschließend die Indikatorelektrode, mittels erzwungener Konvektion oder durch Rotation der Indikatorelektrode, vom Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit von 10 cm/s bis 1000 cm/s angeströmt, der Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert das Ruhepotential des Elektrolyten und danach ein, mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s bis 500 mV/s, zeitlich proportionales, veränderliches anodisches Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffentwicklung aufgeprägt und die resultierende instationäre Stromantwort der Indikatorelektrode, die die Konzentration des Disulfides im Elektrolyten repräsentiert, im Mikrorechner digital gewandelt, softwaregesteuert ausgewertet und die Konzentration vom Mikrorechner ausgegeben wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß als elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe vorzugsweise Fe(II)-Ionen verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 1. und 2., **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoffe vorzugsweise in Konzentrationen von 0,02 mol/l bis 0,1 mol/l, zugefügt werden.
4. Verfahren gemäß Punkt 1. bis 3., **gekennzeichnet dadurch**, daß die Indikatorelektrode vorzugsweise mit einer definierten Geschwindigkeit von 200 cm/s bis 700 cm/s angeströmt wird.
5. Verfahren gemäß Punkt 1. bis 4., **gekennzeichnet dadurch**, daß die zeitlich proportionale Änderung des Potentials mit einer Geschwindigkeit von vorzugsweise mit 100 mV/s bis 400 mV/s erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten, insbesondere in galvanotechnischen Anlagen, bei unmittelbarer Kopplung an einen Mikrorechner zur Prozeßüberwachung. Das Meßverfahren ist durch die mikrorechnergesteuerte Belastung einer, von einem zusätzlich elektrochemisch reversibel umsetzbaren Stoffe enthaltenden Elektrolyten, mit definierter Geschwindigkeit angeströmten Indikatorelektrode mit einem zeitlich veränderlichen Potential und einer mikrorechnergestützten Auswertung der Stromantwort gekennzeichnet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß sauren Kupfersulfatelektrolyten bestimmte Zusätze zur Abscheidung von Kupferschichten mit funktionellen Eigenschaften, in der Regel organische Verbindungen, zugefügt werden. Um glatte oder glänzende und duktile Schichten zu erhalten, werden neben anderen Verbindungen organische Disulfide eingesetzt. Diese Disulfide werden aufgrund des technologischen Prozesses aus dem Elektrolyten ausgearbeitet. Zur Aufrechterhaltung der funktionellen Eigenschaften der abgeschiedenen Kupferschichten ist eine kontinuierliche oder periodische Nachdosierung des Disulfids notwendig. In der OS 3404267 ist ein Verfahren beschrieben, das, unter Auswertung der Stromdichte-Potentialkurve der Kupferabscheidung an einer stehenden und rotierenden Scheibenelektrode, eine Dosierung des gesamten Zusatzes ermöglichen soll. Eine quantitative Bestimmung der Konzentration von Disulfiden, die die Abscheidung glänzender Kupferschichten ermöglichen, wird durch das angegebene Verfahren nicht erreicht.

Für die quantitative Bestimmung der Disulfide in sauren Kupfersulfatelektrolyten, deren Konzentration je nach Anwendungsfall im Bereich von 0,1 mg/l bis 100 mg/l liegt, sind bisher nur naßchemische bromatometrische Verfahren bekannt, wie sie z. B. in Houben, Weyl; Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, S. 57 ff.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955 beschrieben sind. In sauren Kupfersulfatelektrolyten, die zusätzlich elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthalten ist eine quantitative Bestimmung der Disulfidkonzentration nicht oder nur nach komplizierter Aufarbeitung des Elektrolyten möglich. Die quantitative Konzentrationsbestimmung von Disulfiden wird technisch dadurch umgangen, indem ein empirischer Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten und der Disulfidkonzentration hergestellt wird. Durch dieses Verfahren kann keine Aussage über die tatsächliche Konzentration bzw. über die dem Elektrolyten erneut zuzufügende Disulfidmenge getroffen werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, zur Überwachung galvanotechnischer Verfahren bei der Abscheidung funktioneller Kupferschichten ein einfaches Prinzip zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten zu entwickeln. Die automatische Erfassung der Meßwerte soll prozeßnah und unmittelbar durch einen Mikrorechner erfolgen. Mit dem Verfahren soll eine wesentliche Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger Einsparung von Energie, Material und Arbeitszeit erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Disulfidkonzentration in sauren Kupfersulfatelektrolyten, insbesondere in galvanotechnischen Anlagen, zu entwickeln. Die Bestimmung soll schnell und mit ausreichender Präzision automatisch erfolgen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß einer Probe eines bekannten, Disulfide enthaltenden Kupfersulfatelektrolyten elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe in Konzentrationsbereichen von 0,01 mol/l bis 0,5 mol/l, vorzugsweise 0,05 mol/l bis 0,1 mol/l zugefügt werden. Als elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe werden alle geeigneten Metallionen oder Metalloxidionen, die unabhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Elektrolytzusammensetzung in Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, einzeln oder in Kombinationen, vorzugsweise Fe^{2+} -Ionen, verwendet. In diese, elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe enthaltende Probe des Elektrolyten wird ein inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Indikatorelektrode eingetaucht. Die Indikatorelektrode wird, mittels erzwungener Konvektion oder durch Rotation der Indikatorelektrode, vom Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit zwischen 10 cm/s bis 1000 cm/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit zwischen 200 cm/s bis 700 cm/s angeströmt. Der Indikatorelektrode wird mikrorechnergesteuert das Ruhepotential des Elektrolyten und anschließend ein zeitlich proportional veränderliches anodisches Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffentwicklung aufgeprägt. Die zeitlich proportionale Änderung des Potentials erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s bis 500 mV/s, vorzugsweise mit 100 mV/s bis 400 mV/s. Die resultierende instationäre Stromantwort der Indikatorelektrode wird im Mikrorechner digital gewandelt und softwaregesteuert ausgewertet. Sie repräsentiert die Konzentration des Disulfides im Elektrolyten und wird vom Mikrorechner ausgegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen Kupfersulfatelektrolyten folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	150 g/l
Schwefelsäure	150 g/l
Chloridionen	15 mg/l
Disulfid	10 mg/l
elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe als Fe(II) -Ionen	0,1 mol/l

wird ein inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Indikatorelektrode eingetaucht. Die Indikatorelektrode wird mittels erzwungener Konvektion vom Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit von 250 cm/s angeströmt. Der Indikatorelektrode wird mikrorechnergesteuert das Ruhepotential des Elektrolyten und anschließend ein zeitlich proportional veränderliches anodisches Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffentwicklung aufgeprägt. Die zeitlich proportionale Änderung des Potentials erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/s. Die resultierende instationäre Stromantwort der Indikatorelektrode wird im Mikrorechner digital gewandelt und softwaregesteuert ausgewertet. Sie repräsentiert die Konzentration des Disulfides im Elektrolyten und wird vom Mikrorechner ausgegeben.

Beispiel 2

In einen Kupfersulfatelektrolyten folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	250 g/l
Schwefelsäure	100 g/l
Chloridionen	35 mg/l
Disulfid	25 mg/l
elektrochemisch reversibel umsetzbare Stoffe als Fe(II) -Ionen	0,01 mol/l

wird ein inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Indikatorelektrode eingetaucht. Durch Rotation der Indikatorelektrode wird diese vom Elektrolyten mit einer definierten Geschwindigkeit von 400 cm/s angeströmt. Der Indikatorelektrode wird mikrorechnergesteuert das Ruhepotential des Elektrolyten und anschließend ein zeitlich proportional veränderliches anodisches Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffentwicklung aufgeprägt. Die zeitlich proportionale Änderung des Potentials erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 300 mV/s. Die resultierende instationäre Stromantwort der Indikatorelektrode wird im Mikrorechner digital gewandelt und softwaregesteuert ausgewertet. Die repräsentiert die Konzentration des Disulfides im Elektrolyten und wird vom Mikrorechner ausgegeben.