

Cr³⁺ 离子存在形态对其阴极过程的影响^①

李惠东 李惠琪

(山东矿业学院材料工程研究所, 泰安 271019)

段淑贞

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘要 通过吸光度测量和示波极谱等方法研究了不同来源的 Cr³⁺ 在不同介质中的配合离子存在形态。结果表明, 新还原得到的 Cr(III) 主要以 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 形式存在于溶液中, 而普通 CrCl₃·6H₂O 中 Cr(III) 的具体形态为较难还原的 [Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺。当介质 pH 值发生变化时, Cr(III) 的存在形式也随之变化, 由 pH < 3 时的 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 逐渐转变为 pH > 3 时的 [Cr(H₂O)₅OH]²⁺, 还原电位随之负移。因此, 为了保证 Cr(III) 阴极过程的顺利进行, 应尽量保持镀液中的 Cr³⁺ 以 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 的形式存在。

关键词 电镀铬 三价铬 阴极过程 配合物

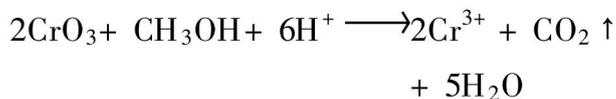
中图法分类号 TQ153.11

用三价铬镀液电镀铬、特别是电镀厚的硬铬镀层存在着相当大的难度, 其主要原因是 Cr(III) 的反应惰性过高。作者曾经从由六价铬还原得到的三价铬化合物所组成的镀液中, 得到了无法从普通三价铬盐所组成的镀液中得到的、厚度超过 50~100 μm 的硬铬镀层^[1], 表明了两种 Cr(III) 化合物在反应活性方面存在的差别。在其他试验中, 人们也同样发现了类似现象的存在^[2-4], 例如用甲基异丁酮萃取 Cr(III) 的二乙基二硫化氨基甲酸配合物, 当用普通 Cr³⁺ 时, 需要 10 min 才能达到萃取平衡, 而用由六价铬新还原得到的活性 Cr³⁺, 即可达到平衡^[4]。这说明不同来源的 Cr(III) 在不同介质中所具有不同的配合离子存在形态。通过吸光度测量和示波极谱测量对上述问题进行研究, 进一步说明 Cr(III) 存在形态对其阴极过程的具体影响, 以期在三价铬镀铬工艺的探索提供有益的指导。

1 实验内容与方法

实验所用三价铬盐为常用的 CrCl₃·6H₂O,

还原的三价铬化合物由铬酐和甲醇反应制得, 反应过程为



具体反应条件见文献[1]。所有试剂均为分析纯, 实验溶液用去离子水配制。

溶液的吸光度曲线用 72 型分光光度计测量。Cr(III) 离子在不同环境下的电极行为及其存在形态用示波极谱方法测定, 在 JP-2 型示波极谱仪上进行。实验时直接记录极谱曲线的导数波, 即 di/dE-E 曲线, 则曲线上的峰电势即为反应物质的半波电势 E_{1/2}; 而峰高与极限扩散电流成正比, 因此, 可根据峰高判断反应物质的浓度^[5]。实验时被测离子的浓度为 10⁻⁴~10⁻⁶ mol/L, 电势变化范围为 0~2V (相对于饱和甘汞电极, 下同)。每次测量前用高纯 N₂ 除氧 5~10 min。

2 实验结果与讨论

2.1 普通三价铬盐和还原得到的三价铬化合物溶液中 Cr(III) 存在形态的差别

① 国家自然科学基金资助项目 59474017 和冶金部腐蚀与磨损与表面技术开放实验室资助项目 95-1

收稿日期: 1997-05-12; 修回日期: 1997-08-20 李惠东, 男, 35 岁, 副教授, 博士

实验已经证实, 在 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子中有 4 个水分子和两个氯离子是与中心离子直接配位的, 此时 $\text{Cr}(\text{III})$ 的具体存在形式为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, 其颜色为暗绿色。该配合离子内界中的 Cl^- 随着环境条件的变化可逐渐被水分子所取代, 依次生成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 它们分别呈淡绿色和紫色^[6]。由于颜色差别明显, 因此可用吸光度测量来检验 $\text{Cr}(\text{III})$ 在不同条件下的具体存在形态。

图 1 是上述三种配合离子的标准吸光度曲线^[7]。图 2 是不同来源、不同介质和经过不同处理的 $\text{Cr}(\text{III})$ 溶液的吸光度曲线。其中从曲线 3 所表示的溶液中, 可以获得令人满意的硬铬镀层^[1], 表明这时的 Cr^{3+} 所处的配合离子状态最有利于其阴极还原。图 1 和图 2 中各曲线上吸收峰处的波长列于表 1 中。

液电镀硬铬时的阴极放电离子主要是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。对新配镀液进行预电解的作用主要是促进 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 向 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 转化。对 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的预电解也促进了 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 向 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 及 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的转化, 从而有利于三价铬镀铬过程的进行。

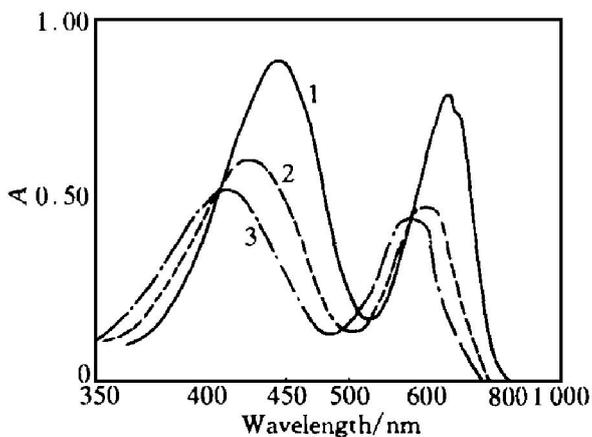


图 1 不同 Cr^{3+} 吸光度

Fig. 1 Standard absorbance (A) of different Cr^{3+} complex ions

1— $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$; 2— $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$;
3— $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

从表 1 中的数据可知, 由还原得到的 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子在溶液中的主要存在形式是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, 与普通三价铬盐中的存在形式 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 不同。而经过预电解后, 吸收峰的位置向短波长方向移动, 从其波长判断, 此时 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子已转化为以水合离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为主。因此可以认为三价铬镀

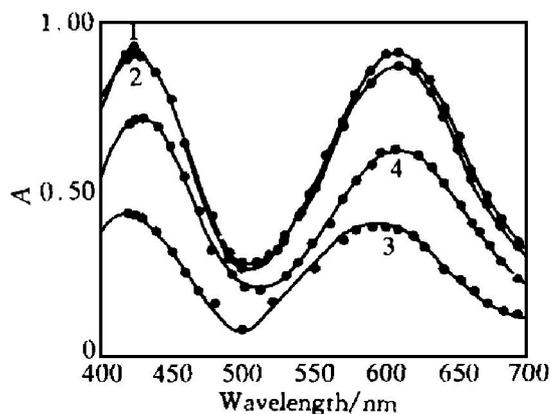


图 2 不同 Cr^{3+} 吸收峰的曲线

Fig. 2 Measured light absorptivity (A) curves of different Cr^{3+} complex ions

1—Reduced Cr^{3+} ;
2—Reduced Cr^{3+} + KCl + NH_4Cl ;
3—Reduced Cr^{3+} + KCl + NH_4Cl ,
by pre electrolyzing;
4— CrCl_3 + KCl + NH_4Cl , by pre electrolyzing

2.2 溶液酸度对 Cr^{3+} 存在形态及其阴极过程的影响

以还原的三价铬化合物为 $\text{Cr}(\text{III})$ 源, 将溶液调整至不同的 pH 值后测定其极谱曲线, 结果如图 3 所示。图 3 中各曲线相对应的峰电势值列于表 2 中。

从表 2 和图 3 中可以明显看到, 改变 pH 值时峰的变化十分显著, 但它们都集中在 1.03 和 1.16V 处, 分别为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 的峰值^[5]。当 pH 改变时, 不仅峰位置和峰的高度发生变化, 而且峰的数目也发生了变化。随着 pH 的升高 $\text{Cr}(\text{III})$ 的羟络化从无到有、从少到多。从 pH 3.45 时开始出现

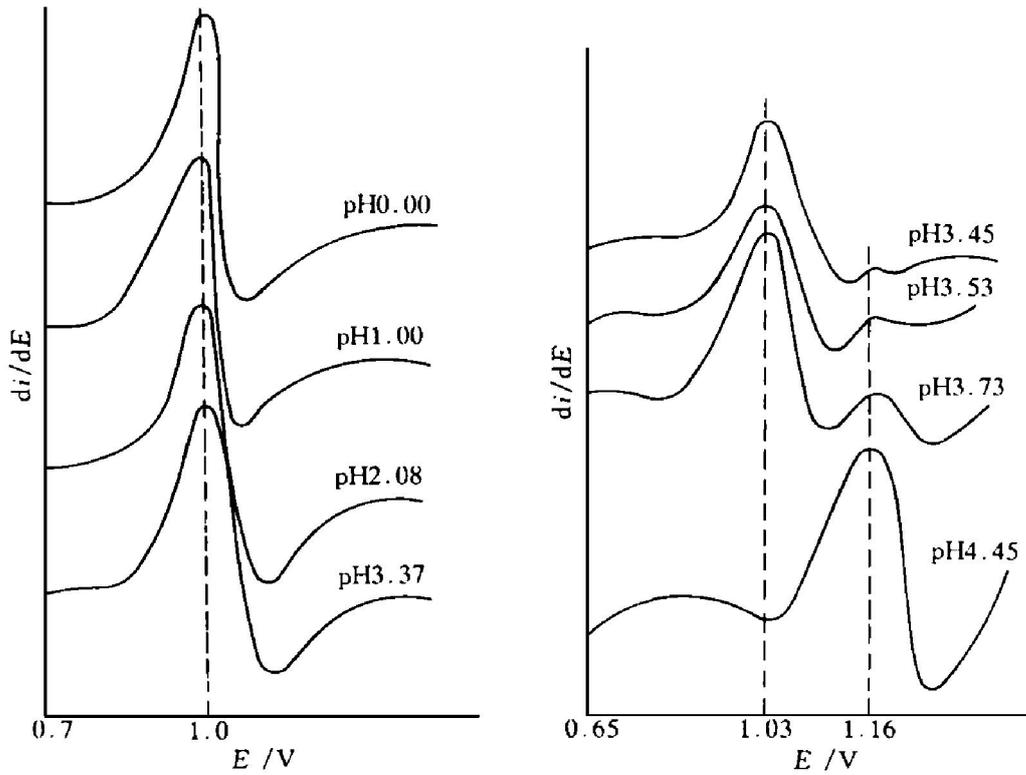


图 3 不同 pH 值的 Cr³⁺ 溶液所对应的极谱曲线

Fig. 3 Polarographic curves corresponding to Cr³⁺ solution with different pH

表 1 不同 Cr³⁺ 配合离子吸收峰的波长

Table 1 Wavelength at absorption peak for different Cr³⁺ complex ions

Varieties of complex ion	Wavelength at absorption peak/nm	
	The first absorption peak	The second absorption peak
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	417	575
[Cr(H ₂ O) ₅ Cl] ²⁺	430	607
[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂] ⁺	440	650
CrCl ₃ + KCl+ NH ₄ Cl, CrCl ₃ + KCl+ NH ₄ Cl	430	610
Reduced Cr ³⁺	425	605
Reduced Cr ³⁺ + KCl+ NH ₄ Cl	425	605
Reduced Cr ³⁺ + KCl+ NH ₄ Cl by pre-electrolyzing	420	590

电镀时, 镀液 pH 值一般不应超过 3.5, 否则会严重影响三价铬的电沉积过程。

表 2 不同 pH 值时所测得的峰电势值

Table 2 Measured peak potential corresponding to different pH

pH	E _p /V	pH	E _p /V
0.00	1.00	3.45	1.03
1.00	1.00	3.53	1.03
			1.16
2.80	1.01	3.73	1.03
			1.16
3.37	1.02	4.45	1.06

羟络化, 即图 3 中的 pH3.45 曲线在 E_p 为 1.16 V 时出现小拐点, pH 为 3.53 时形成的峰逐渐变大, 直到 pH 为 3.73 时图中的曲线已形成明显的两个峰; 而 pH 为 4.45 时 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 的峰在 1.03V 处基本消失, 只剩下在 1.16V 处的 [Cr(H₂O)₅OH]²⁺ 峰。因此在进行三价铬

三价铬电镀过程中, 由于阴极析氢比较激烈, 阴极表面镀液的 pH 值, 随时间增加而迅速升高的趋势非常显著, 在电镀 30~40min 后阴极表面溶液的 pH 值可达到 5 以上^[8]。这时阴极表面很快形成 Cr³⁺ 的水解产物, 致使 Cr³⁺ 电沉积过程无法继续进行。因此在三价铬电镀时需控制溶液的 pH 值不宜太高, 并适当增加搅拌。

REFERENCES

8 Watson A. Trans Inst Fin, 1991, 69(1): 26.

1 Li Huidong(李惠东), Duan Shuzhen(段淑贞) and

EFFECT OF SPECIES OF Cr^{3+} ION ON ITS CATHODIC REDUCTION

Li Huidong and Li Huiqi

Shandong Institute of Mining and Technology, Tai'an 271019, P. R. China

Duan Shuzhen

University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083 P. R. China

ABSTRACT The species of Cr^{3+} complex-ion coming from different source in different media have been investigated by means of measurement of light absorptivity and oscillographic polarography. The results showed that the freshly-reduced $\text{Cr}(\text{III})$ exists mainly as $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in the solution, while the species of $\text{Cr}(\text{III})$ in common $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ reduced more difficultly; when pH value of the medium changes, the species of $\text{Cr}(\text{III})$ changes gradually from $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ at $\text{pH} < 3$ to $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ at $\text{pH} > 3$ and the reducing potential shifts negatively. To ensure cathodic reduction of $\text{Cr}(\text{III})$ to be proceeded smoothly, one should make efforts to keep Cr^{3+} in the bath to exist as $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Key words chromium electroplating trivalent chromium cathodic reduction complex

(编辑 朱忠国)