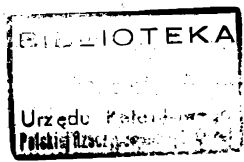
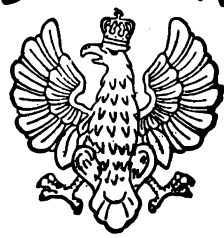


12 marca 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C236, 5/14

Nr 3080.

Max Schlötter
(Berlin, Niemcy).

Kl. 48 a 6.

48a 5/14

Sposób otrzymywania nieporowatych osadów cynowych.

Zgłoszono 9 lipca 1920 r.

Udzielono 29 września 1925 r.

Pierwszeństwo: 7 marca 1917 r. (Niemcy).

Znana jest znaczna ilość alkalicznych elektrolitów do wydzielania cyny, w których metal ten służy jako anjon. Wogóle otrzymuje się je przez strącanie roztworu chloru cynawego alkalicznymi i rozpuszczanie strąconego wodorotlenku cynawego w nadmiarze alkaliczności (Langbein, Handbuch, wydanie V, str. 406 i dalsze).

Wszystkie te kąpiele mają jednak te wspólne cechy, że wykazują skłonność do tworzenia gąbki, oraz że z biegiem czasu, ilość metalu w kąpiele zmniejsza się (Pfanhauser, Metallniederschläge 1910, str. 605).

Powstawanie gąbki cynowej, oprócz warunkowanej tem straty cyny, powoduje jeszcze tę nieprzyjemną okoliczność, że osad cynowy pokrywa podlegającą cynowaniu powierzchnię nie całkowicie, pozostawiając pory. Daje to powód Langbein'owi do twierdzenia, że galwaniczne cynowanie ustępuje pod względem trwałości cynowaniu w ogniowej kąpiele cynowej, bez względu na to, że pierwszym sposobem można otrzymać warstwy tak grube, że nożem daje się ścinać z nich dość duży wiór. Przyczyną tej mniejszej trwałości jest mniejsza gęstość galwanicznych osadów w porównaniu z warstwą, otrzymaną w kąpiele ogniowej (Langbein, str. 408). Mniejsza gęstość czyli, ściślej biorąc, porowatność cynowych osadów galwanicznych przeszkadzała stosowaniu ich w technice. Dotychczas, jak się zdaje, niema sposobu otrzymywania gęstych osadów cynowych, gdyż jeszcze w marcu 1916 r. zakłady Langbein-Pfanhauser w Lipsku odradzały

stosowanie galwanicznego cynowania do naczyń kuchennych (Metall, rok 1916, str. 81).

Jasne jest, że w kąpielach Kleiner'a, Maistrasse'a, Fearn'a, Birghan'a, Beubeck'a i innych nie można otrzymać czystych i gęstych osadów. Skład tych kąpiei umożliwia obecność jonów cynowego i cynawego cynianu obok jonów alkali; na katodzie przy zamknięciu prądu mogą zachodzić wszelkie możliwe reakcje, mianowicie pierwotne i wtórne wydzielanie cyny, wreszcie też czysto chemiczne. Zamiast więc wydzielania metalu otrzymuje się szereg pomieszanych między sobą procesów wydzielania, tak że nie można nawet się spodziewać prawidłowości w osadzaniu metalu, już nie mówiąc o tem, że jednocześnie wydziela się obficie wodór.

W dodatku anodowe rozpuszczanie się cynowej anody nie odbywa się bez przeszkód. Według Foerster'a (Elektrochemie wässriger Lösungen, 2 wydanie, str. 359) na rozpuszczalność anody wpływa ta okoliczność, że z pierwotnie powstającego na anodzie tlenku cynawego tworzy się następnie tlenek cynawo-cynowy, bardzo trudno rozpuszczalny w alkaliach, pokrywając anodę trwałą warstwą. Tworzenie się szaroczarnej powłoki na anodzie, ogólnie używanych alkalicznych cynowych kąpiei, jest objawem zwykłym. Reasumując powyżej powiedziane, można twierdzić, że wszystkie znane dotychczas kąpiele cynowe mają tę wadę, że nie dają gęstych osadów cyny oraz, że wskutek wadliwej anodowej rozpuszczalności anod, podlegają ciągłej zmianie.

Dla katodowej i anodowej wydajności znaleziono następujące wartości:

Katodowa wydajność 50% na Sn
anodowa wydajność 25% na Sn

A więc, z jednej strony występuje obok wydzielania się cyny także znaczne tworzenie się wodoru, co również przeszkadza do-

bre mu pokrywaniu metalowej powierzchni; z drugiej strony musi odbywać się stałe zmniejszanie się ilości cyny z kąpiei, ponieważ anodowe rozpuszczanie się nie idzie w parze z katodowym.

Zostało stwierdzone, że anodowa wydajność staje się równą katodowej przy zastosowaniu elektrolitu, zawierającego obok OH-jonów tylko jony cynianu, to jest przy wyłączeniu całkowitem grup kwasowych. Np., wynosi ona prawie 67% w kąpiei, w której stosunek Sn do Na równa się 11:1 przy gęstości prądu 54 A na m². Jeśli zmieni się stosunek na korzyść wolnej alkali, np., w stosunku Sn:Na = 3 : 1, to można doprowadzić gęstość prądu do 90 A na m², przyczem nie zmniejszają się wydajność katodowa i anodowa. W roztworach, wolnych od grup kwasowych, tworzenie się gąbki nie występuje; osady są zupełnie gęste i pod mikroskopem nie można dojrzeć żadnych gołych miejsc niepokrytych.

Przy stosowaniu elektrolitu, zawierającego całkowicie lub częściowo potas, nawet przy gęstości prądu 100 amperów, wydajność anodowa i katodowa przekracza 90% teoretycznej. Biorąc pod uwagę, iż zwykła dla alkalicznych kąpiei cynowych gęstość prądu dochodzi zaledwie do 25 amperów, powyższe uznać należy za znaczny postęp techniczny.

Fakt ten, zdumiewający sam przez się, znalazł jednak analogię w odkryciu Cohen'a, a mianowicie, że przy anodowym rozpuszczaniu się złota, anodowa wydajność silnie obniża się, jak tylko do roztworu cyjanku potasu dodać jonów Na, gdyż katjon Na wywołuje passywność wskutek tworzenia się powłoki cyjanku podwójnego sodu i złota. Podobnie rzecz się ma i z cyną. Jeszcze przedtem badacze zauważyli, że dodanie cyjanku potasu do alkalicznych kąpiei cynowych wpływa dodatnio na działanie anodowe. Langbein nie uznawał

nigdy tego działania, gdyż nie mógł zrozumieć wpływu grupy cyjanowej na cynę. Z powyżej wyłuszczonego punktu widzenia wpływ ten staje się zrozumiałym.

Szczególnie dodatnie rezultaty otrzymują się przy użyciu następującej kąpeli cynowej:

30 g cynianu potasowego
5 g wodorotlenku potasu
1 l wody.

Wydajność prądu przy gęstości prądu 100 A na m² wynosi:

katodowa 87% na Sn
anodowa 89% na Sn

Z tego wynika, że wspomniana przez Foerster'a powłoka już nie występuje. Rezultat wydajności jest wzięty z doświadczenia, trwającego 14 godzin (Schlötter, Galvanostegie I, str. 179). Efekt techniczny tego sposobu polega nie tylko na moż-

ności utrzymywania kąpeli w stanie niezmiennym przez czas dłuższy, wskutek równomiernej wydajności katodowej i anodowej, lecz także i na możliwości stosowania przy kąpielach alkalicznych prądu o gęstości wyższej, od zwykle dotychczas stosowanej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowania osadów cynowych wolnych od por, znamieny tem, że zastosowane są alkaliczne roztwory cynianu, wolne od grup kwasowych.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że roztwory cynianu zawierają wyłącznie lub też przeważnie wodorotlenek potasu.

Max Schlötter.
Zastępca: S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.