

Contribution à la connaissance  
de la cinétique de transport et de  
l'action de la thiourée  
lors de la déposition électrolytique

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel  
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

par

Philippe JAVET

Ingénieur chimiste de l'Université de Neuchâtel (Suisse)

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

---

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs P. DINICHERT, C.G. BOISSONNAS, et N. IBL, et de Monsieur H. E. HINTERMANN, docteur ès sciences, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 18 mars 1966

Le doyen:

W. SÖRRESEN

A MA FEMME

# Contribution à la connaissance de la cinétique de transport et de l'action de la thiourée lors de la déposition électrolytique

par Philippe JAVET (\*), ingénieur chimiste de l'Université de Neuchâtel (Suisse)

## I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

### I.1. Déposition en présence d'additifs

La composition des bains électrolytiques est un des paramètres les plus accessibles parmi ceux qui permettent de modifier les propriétés des dépôts obtenus. Outre le sel métallique, principal partenaire de la réaction électrochimique, il est en général nécessaire d'ajouter d'autres constituants, modifiant par exemple le pH, la conductibilité ou l'état d'association des ions. De plus, on ajoute souvent à l'électrolyte de base ainsi constitué un ou plusieurs additifs, dans le but de modifier ou d'obtenir une propriété particulière du métal électrodéposé. Cette pratique est devenue dans les techniques galvaniques modernes extrêmement répandue, bien que le mécanisme d'action de ces agents d'addition soit encore mal connu, et qu'il ne fasse l'objet d'études approfondies que depuis quelques années (1). La première mention de la thiourée comme additif au bain de cuivrage est due à *Phillips* et *Clifton* (2), qui prennent un brevet à ce sujet, et qui emploient la thiourée pour améliorer le brillant du dépôt, son nivellement, ainsi que sa capacité d'être ultérieurement poli mécaniquement. Depuis une dizaine d'années, les travaux concernant l'action de la thiourée sur le dépôt galvanique de cuivre sont assez nombreux (4) à (15), et peuvent être très sommairement résumés de la façon suivante :

— La présence de petites quantités de thiourée (de 1 à 200 mg/l) dans un bain de cuivrage provoque une profonde modification des propriétés du dépôt de cuivre.

— La thiourée elle-même est décomposée à la cathode, et se retrouve à l'intérieur de la couche métallique, sous forme d'inclusions de ions sulfure (4) (16) (17).

### I.2. Appauvrissement de la solution en additif

La connaissance des relations régissant le transport de l'additif de la solution vers l'électrode constitue un des premiers pas de la compréhension du mécanisme d'action des agents d'addition sur l'électrocristallisation. En effet, la vitesse d'apport de l'additif (que l'on peut calculer dans certains cas par l'application des lois du transfert de masse) détermine la concentration de celui-ci sur l'électrode. De nombreux exemples ont permis de mettre en évidence l'importance de la cinétique de

transport de l'additif, et la détermination des relations décrivant ce transfert de masse peut être envisagée de deux façons :

— Indirecte, par l'étude des inclusions non métalliques du dépôt électrolytique. Ce genre d'études représente la grande majorité des travaux accomplis dans ce domaine (20) (21) (22) (11) (16).

— Directe, par l'étude de l'évolution de la concentration en additif durant la déposition (19).

Cependant, ainsi que l'ont montré *Kardos* et *Foulke* (19), on ne peut guère déduire à partir des résultats obtenus par l'étude des inclusions, des données valables pour la cinétique de transport et de réaction de l'additif à la cathode. La plus grande partie de ce dernier est en effet réduite à l'électrode en un composé moins actif, qui n'est pas incorporé dans le dépôt (23). La méthode directe, consistant à étudier la consommation de l'additif à l'électrode est donc préférable. En bref, les résultats acquis peuvent se résumer dans les deux points suivants :

1. Par une méthode indirecte, discutable, on a pu démontrer que le transport de la thiourée, en tant qu'additif de nivellement se faisait au courant limite de diffusion (22) (15), lors de la déposition du nickel, mais à une valeur inférieure (15), dans le cas du bain de cuivrage.

2. Par une méthode directe, non précisée, *Kardos* et *Foulke* (19) ont pu démontrer dans un cas (butyne-2-diol-1-4 dans un bain de Watts) un transport de l'additif limité par la diffusion. Pour les autres additifs, ces auteurs supposent aussi un contrôle du transport par la diffusion, dans le cadre d'une théorie générale sur le phénomène du nivellement.

## II. ESSAIS PRÉLIMINAIRES

### II.1. Etude au microscope électronique

Dans une cellule à cylindre tournant, permettant l'obtention de surfaces importantes ( $\sim 1 \text{ dm}^2$ ) homogènes, nous avons effectué la série de dépôts détaillée au tableau N° 1 (colonnes I à III). Les conditions communes à tous ces échantillons sont les suivantes : vitesse de rotation = 30 RPM, volume de l'électrolyte dans la

TABLEAU N° 1

| Essai N° | Conc. init. thiourée [mg l <sup>-1</sup> ] | Densité de courant [mA cm <sup>-2</sup> ] | Grosueur du grain [Å] (**) | Densité d'inclusions [cm <sup>-3</sup> ] | Diamètre moyen [Å] |
|----------|--|---|----------------------------|--|--------------------|
| 3        | 0  | 35  | 10 000                     | —  | —                  |
| 5        | 5  | 37  | 3 000                      | 1,0 10 <sup>10</sup>                     | —                  |
| 7        | 10   | 38  | 750                        | 6,0 10 <sup>10</sup>                     | 20                 |
| 10       | 20   | 38  | 350                        | 6,0 10 <sup>10</sup>                     | 20                 |
| 11       | ? (***)                                    | 38  | 3 000                      | 6,2 10 <sup>10</sup>                     | 25                 |

(\*) Travail effectué au Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères à Neuchâtel, institution que nous remercions pour son constant soutien.

(\*\*) Mesurée selon la méthode proposée par *Braun* (26).

(\*\*\*) Les dépôts N° 10 et N° 11 ont été obtenus successivement dans le même volume de bain (450 cm<sup>3</sup>).

cellule = 450 cm<sup>3</sup>, durée calculée de façon à obtenir une épaisseur moyenne de 30 μm, température ambiante. Ces dépôts ont ensuite été amincis électrolytiquement, selon les techniques habituelles (24) (25), et examinés en transmission au microscope électronique (Siemens-Elmiskop I, 80 kV). Deux exemples de clichés obtenus sont donnés aux figures N° 1 et N° 2. L'étude de telles photographies a permis d'obtenir les valeurs données aux colonnes IV à VI du tableau N° 1, valeurs qui appellent les remarques suivantes :



Fig. 1. Dépôt N° 5, 5 mg l<sup>-1</sup> de thiourée.

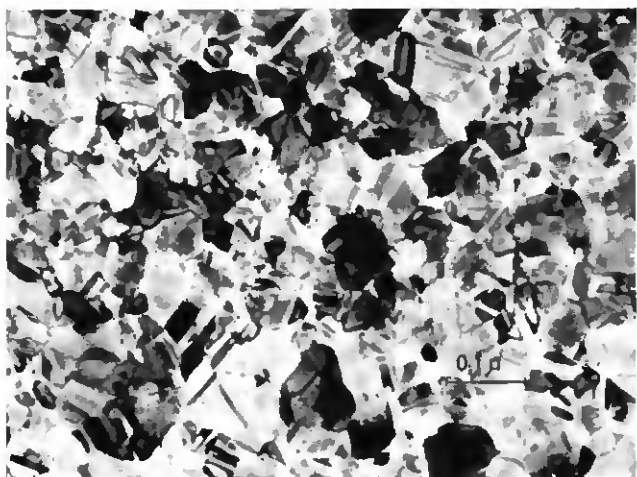


Fig. 2. Dépôt N° 10, 20 mg l<sup>-1</sup> de thiourée.

a) la densité, la répartition ou le diamètre des inclusions ne dépendent pratiquement pas de la concentration en thiourée ;

b) la grosseur du grain dépend fortement de la concentration en thiourée, dans le domaine considéré approximativement selon la relation :

$$\frac{l}{L} = kc$$

où  $L$  = grosseur moyenne du grain, et  
 $c$  = concentration initiale en thiourée.

Les valeurs mesurées révèlent un accord satisfaisant avec les valeurs données par Hofer et Hintermann (17). La grosseur du grain est donc un paramètre sensible qui permet d'estimer l'effet d'un additif sur l'électrodéposition. Nous avons alors comparé les grosseurs de grain des dépôts N° 10 et N° 11, obtenus successivement dans

le même bain, et avons mesuré un diamètre moyen des cristallites très différent. La figure N° 2 montre l'allure générale du dépôt N° 10, la figure N° 3 représente la structure générale du dépôt N° 11.



Fig. 3. Dépôt N° 11, deuxième dépôt obtenu dans le même bain que le N° 10.

Si la grosseur moyenne du grain a tant varié lors de deux dépôts successifs dans le même bain, c'est probablement que la thiourée présente au départ a été presque entièrement consommée lors du premier dépôt.

Dans ce cas, on devrait pouvoir observer une variation du paramètre grosseur du grain, à l'intérieur d'un même dépôt, ce que nous avons pu réaliser grâce à une technique d'amincissement particulière, qui nous a fourni des échantillons dont la structure est représentée à la figure N° 4. On peut constater que dans les premiers microns de la croissance (a), le grain est, de façon significative, plus petit (250 Å), que dans les derniers microns (400 Å). En utilisant les formules développées par Tobias, Eisenberg et Wilke (28) (27) on peut calculer la consommation maximum de thiourée à la cathode durant un dépôt. Dans les conditions que nous avons décrites, cette quantité maximum n'est que de 25% de la quantité initialement présente. Or les micrographies nous montrent que la consommation est en réalité beaucoup plus rapide. Pour lever cette contradiction, et pour obtenir des dépôts homogènes, il s'est donc avéré nécessaire de contrôler la concentration de la thiourée dans le bain.

## II.2. Dosage de la thiourée

Deux méthodes ont été décrites pour le dosage de la thiourée en présence de ions cuivriques en excès.

— La première, due à Sulc et Bahensky (29), consiste à recueillir le complexe insoluble  $Cu(th)_2Cl$  ( $th$  = thiourée), puis, après l'avoir redissous dans un volume connu de solvant, à doser les ions cuivre. Cette méthode s'est avérée insuffisante, tant du point de vue de la reproductibilité que de la sensibilité. De plus elle est longue et délicate, et ne se prête pas de ce fait aux mesures de série que nous désirions entreprendre.

— La seconde, due à Ginzburg (30) (31), est une méthode ampérométrique. On mesure le courant d'oxydation à + 900 mV (référence : électrode à hydrogène normale) sur un disque tournant de platine. Les résultats obtenus sont reportés à la figure N° 5, qui montre qu'au moyen d'une telle courbe d'étalonnage, la détermination de la thiourée est précise (entre 1 et 150

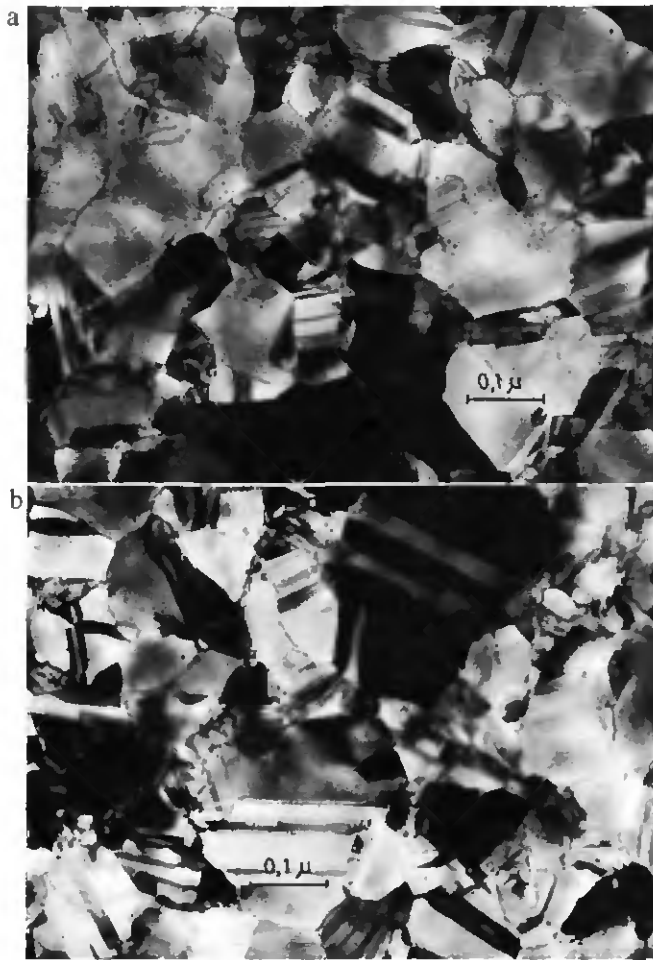


Fig. 4. Comparaison de la grosseur de grain d'un même dépôt, au début et à la fin de la croissance.  
 a) côté base ( $5\mu\text{m}$  après le début de la croissance)  
 b) côté électrolyte ( $5\mu\text{m}$  avant la fin de la croissance).

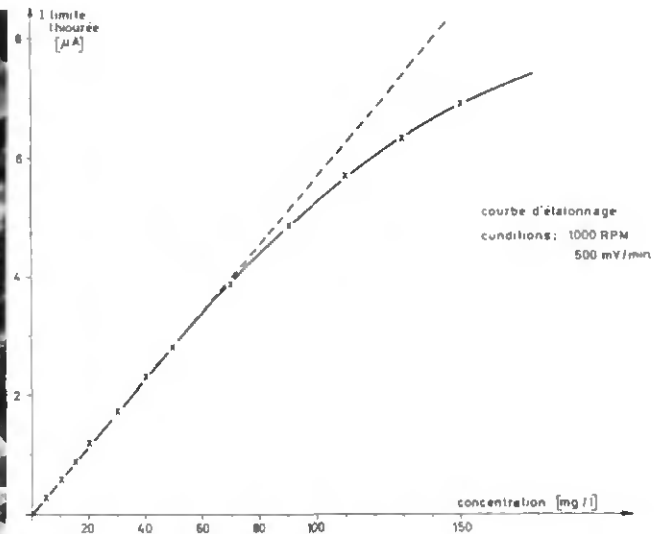


Fig. 5. Dosage ampérométrique de la thiourée: relation entre le courant limite et la concentration.

$\text{mg l}^{-1}$ : erreur  $< 2\%$ ). Deux inconvénients sont cependant à relever. D'une part la complexité de l'appareillage nécessaire: disque tournant, potentiostat, enregistreur; et d'autre part, le fait que la courbe d'étalonnage se modifie avec le temps, et doit être redéterminée avant chaque mesure. Le premier de ces inconvénients a pu être éliminé par l'emploi d'une méthode spectrophotométrique que nous avons mise au point.

La thiourée en solution aqueuse possède à  $237\text{ nm}$  un maximum d'absorption. En solution cuivrique concentrée ce maximum n'est plus visible, du fait de l'absorption des ions métalliques dans ce domaine, mais il apparaît une nouvelle bande d'absorption à  $340\text{ nm}$ . Ces deux spectres d'absorption sont représentés à la figure N° 6.

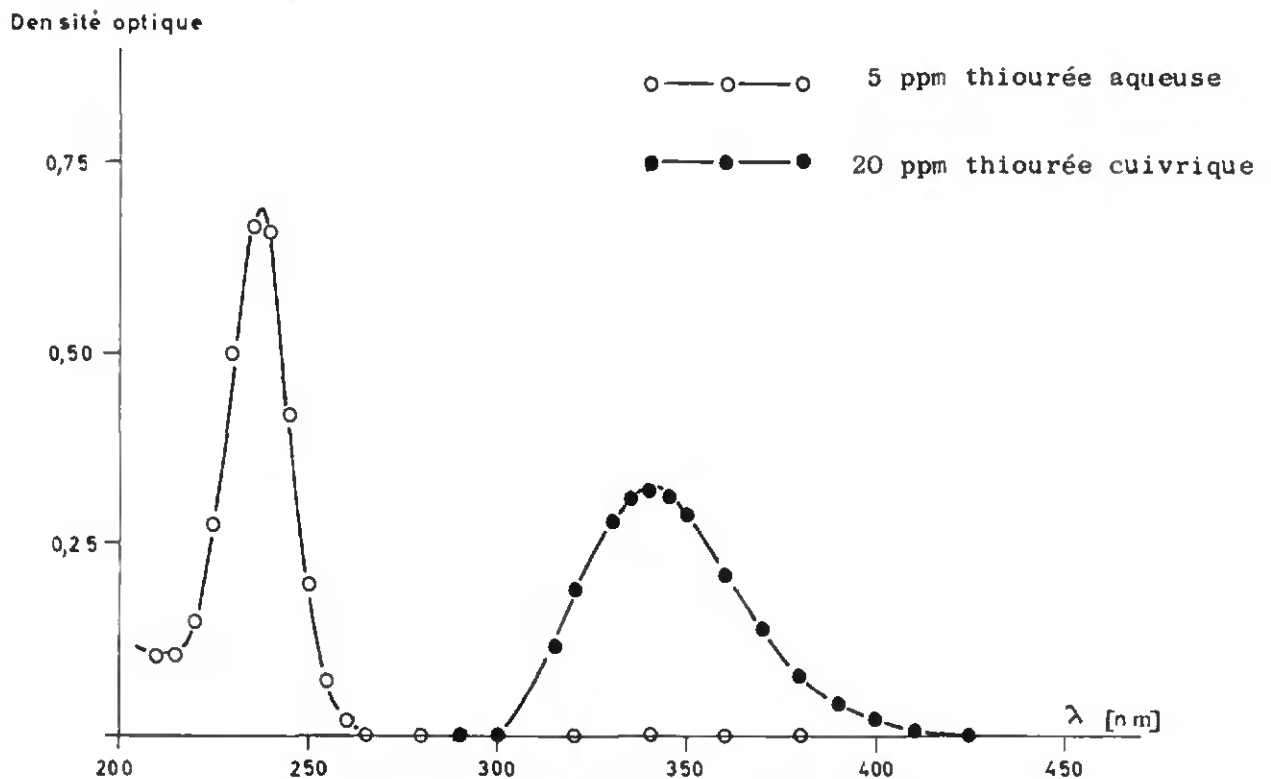


Fig. 6. Spectre UV de solutions cuivrique et aqueuse de thiourée.

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{Cu}^{+2}} = 340\text{ nm.} \quad \lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 237\text{ nm.}$$

La détermination de la densité optique (\*) à 340 nm du bain de cuivrage, permet donc une analyse rapide de sa teneur en thiourée : la limite de sensibilité se situe aux environs de 0,2 mg/l (erreur 5 à 10%), et la reproductibilité est excellente (erreur 2% entre 1 et 200 mg/l). Nous signalerons cependant que pour les concentrations plus élevées que 30 mg/l, il est nécessaire de disposer d'une courbe d'étalonnage établie à partir d'échantillons auxquels la thiourée a été ajoutée au même moment que dans la solution analysée, la loi de Beer n'étant plus respectée du fait de l'apparition d'un phénomène de « vieillissement » que nous analyserons plus loin. La formation d'une nouvelle bande d'absorption dans le spectre UV est caractéristique de la formation d'un complexe, et nous aurons également l'occasion de revenir sur ce fait dans le chapitre suivant.

### II.3. Consommation de thiourée aux électrodes

Nous avons appliqué la méthode de dosage ci-dessus à quelques essais préliminaires de mesure de la consommation de thiourée durant la déposition du cuivre. Ces essais étaient destinés, d'une part à mettre en évidence l'influence des divers paramètres, et d'autre part, à fixer les exigences à remplir pour un appareillage définitif. Les résultats obtenus lors de ces mesures ont confirmé que la thiourée disparaissait rapidement de l'électrolyte, et ont montré que cette consommation avait lieu aussi bien à la cathode qu'à l'anode. Il fallait donc réaliser pour les études systématiques un appareillage à compartiment anodique et cathodique séparé. D'autre part, la vitesse d'agitation a une influence prépondérante sur la vitesse de consommation, et il est nécessaire de prévoir pour l'appareillage définitif un système où l'intensité de l'agitation puisse être contrôlée. La réalisation la plus simple et la mieux étudiée de cette condition est l'électrode à disque, tournant à une vitesse connue (32).

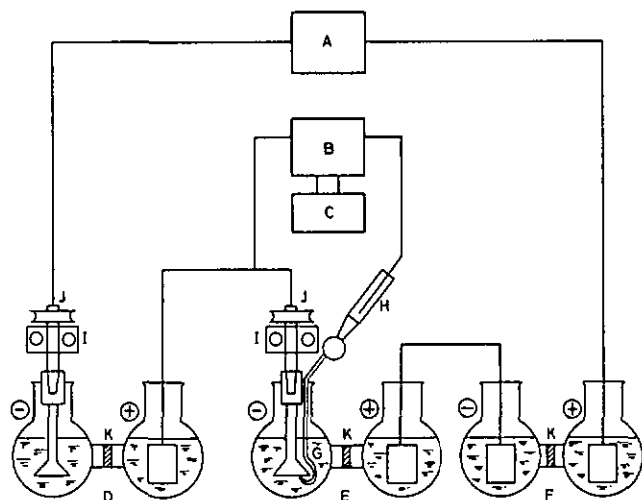


Fig. 7. Appareillage pour mesures d'appauvrissement.

- A. Générateur de courant constant.
- B. Voltmètre électronique  $R_{\text{entrée}} > 10^{12} \Omega$ .
- C. Enregistreur.
- D. Cellule de mesure.
- E. Cellule de mesure.
- F. Cellule de référence.
- G. Capillaire de Luggin.
- H. Electrode de référence.
- I. Poulie d'entraînement.
- J. Contact d'amenée de courant mobile : Au, fixe : Ag + graphite.
- K. Séparation en verre fritté.

(\*) Densité optique :  $D_{op} = -\log \frac{I}{I_0}$ , où  $\frac{I}{I_0}$  = fraction de l'intensité lumineuse absorbée.

L'appareillage adopté est représenté à la figure N° 7. Les électrodes, en acier inoxydable (7,2 cm<sup>2</sup>), sont entraînées par l'intermédiaire d'un moteur à courant continu, alimenté par un redresseur stabilisé. La vitesse de rotation peut être modifiée par un jeu de poulies de 50 à 1500 RPM (\*) avec une dérive inférieure à 5% par heure. Deux des cellules doubles, en verre « Pyrex », permettent les mesures, la troisième, remplie d'électrolyte sans additif, permet de faire la correction de densité optique à 340 nm due à l'appauvrissement en ions Cu<sup>+2</sup> des compartiments de mesure. Johnson et Turner (14) ont montré que le rendement cathodique du bain de cuivrage n'était pas affecté pour la thiourée pour des densités de courant  $i > 1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nous avons essayé cet appareillage, et avons constaté que les courbes de consommation de thiourée ne présentaient pas l'allure que nous nous attendions à trouver. Une telle courbe est reportée à la figure N° 8, qui montre que la consommation en thiourée semble augmenter durant les premières minutes de la déposition. L'allure générale des courbes obtenues est difficilement explicable, et doit correspondre à un phénomène annexe, qui s'ajoute à celui que nous cherchions à analyser. La nature de ce phénomène ne peut être précisée, comme nous le verrons, qu'en étudiant de façon plus complète la méthode d'analyse employée, et en particulier en essayant de préciser la structure du complexe formé entre le cuivre et la thiourée.



Fig. 8. Courbe d'appauvrissement en solution non stabilisée. Allure générale.

## III. PROPRIÉTÉS DU COMPLEXE CUIVRE-THIOURÉE

### III.1. Introduction

a) Bibliographie : La formation d'un complexe entre les solutions de sels de cuivre (à l'état d'oxydation + I ou +II), et la thiourée a été mise en évidence depuis longtemps déjà. Après quelques travaux épars (33) (34), Rathke (35) (36), puis Kohlschütter (37) (38) et Rosenheim (39) tentent de classer les observations en appliquant avec succès les théories de Werner (40). Tous ces auteurs s'accordent à reconnaître le cuivre à l'état cuivreux dans ces composés, et n'ont jamais pu mettre en évidence de complexes contenant le ion cuivrique,

(\*) RPM : unité de vitesse de rotation : révolution par minute.

ni en isoler. La réduction des ions métalliques s'opérait selon le schéma (41) (42) :

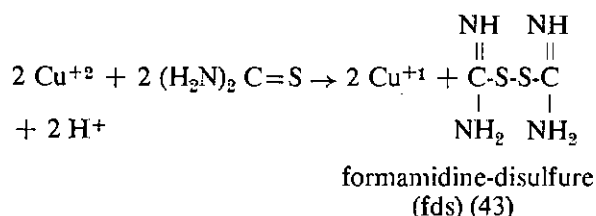


schéma de réaction qui n'est valable qu'en milieu acide, seuls les sels de la fds étant stables (44). Le potentiel normal d'oxydation de la thiourée en fds a été mesuré et vaut (milieu HCl 1 n) : + 420 mV (45) (46). Signalons enfin les travaux de *Nardelli et al* (47), qui ont étudié la préparation et les constantes cristallographiques des complexes solides.

b) Etudes préliminaires : L'intensité de la bande d'absorption à 340 nm, révélatrice de la formation d'un complexe, n'est pas stable, ainsi que le montre la figure N° 9, mais présente un maximum qui permet de conclure à la présence de deux réactions opposées. L'une de formation, prépondérante durant les premières minutes, et l'autre de décomposition. Pour la simplification du langage, nous appellerons ce phénomène de variation de la densité optique avec le temps « vieillissement », et nous reprendrons quantitativement plus loin l'étude de ce phénomène.

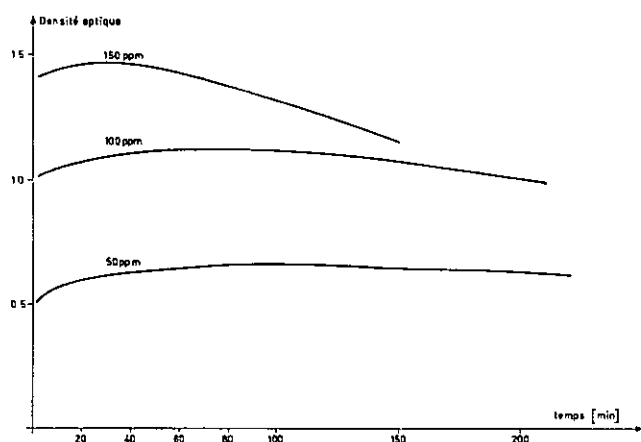
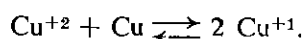


Fig. 9. Evolution de la densité optique du complexe avec le temps.

La température et l'oxygène dissous dans la solution ont une influence négligeable sur l'allure du phénomène de vieillissement, ainsi que sur l'intensité de la bande d'absorption.

L'étude de la bibliographie nous a montré que le ion central des complexes du cuivre et de la thiourée était toujours un ion  $\text{Cu}^{+1}$ . Les solutions cuivriques sont susceptibles de contenir des ions cuivreux selon la réaction d'équilibre :



La valeur de la constante d'équilibre de l'équation ci-dessus a été mesurée par *Abel* (49). Nous avons reporté au Tableau N° 2 les valeurs données par cet auteur, ainsi que les valeurs calculées de  $[\text{Cu}^{+1}]$  si  $[\text{Cu}^{+2}] = 1 \text{ n}$ .

TABLEAU N° 2

| Température [°C] | $K = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+1}]^2}$ [mole l <sup>-1</sup> ] | $[\text{Cu}^{+1}]$ si $[\text{Cu}^{+2}] = 1$ [mole l <sup>-1</sup> ] |
|------------------|---|--|
| 0                | 10,0 · 10 <sup>4</sup>  | 3,16 · 10 <sup>-3</sup>  |
| 25               | 2,5 · 10 <sup>4</sup>   | 6,36 · 10 <sup>-3</sup>  |
| 40               | 1,86 · 10 <sup>4</sup>  | 7,34 · 10 <sup>-3</sup>  |
| 100              | 0,68 · 10 <sup>4</sup>  | 12,1 · 10 <sup>-3</sup>  |

[voir aussi à ce sujet *Luther* (50)]

*Foerster et Coffetti* (51) ont utilisé ces travaux pour mettre en évidence leurs implications dans l'électrochimie du cuivre. Ils relèvent d'une part que l'établissement de l'équilibre n'est possible qu'en présence de ions  $\text{Cu}^{+2}$  et de cuivre métallique, et d'autre part, que lors du passage du courant dans une solution hors équilibre, le premier stade de la réaction à l'électrode sera le retour à l'équilibre (formation de ions  $\text{Cu}^{+1}$ ). Cette dernière remarque permet d'expliquer l'anomalie constatée au début d'électrolyse et signalée au chapitre précédent (II.3.).

Il est en effet fort probable que les solutions de sulfate de cuivre que nous avons employées étaient hors équilibre avant leur utilisation, car pour être sûr d'avoir obtenu l'équilibre cuivreux-cuivrique, il faut avoir simultanément en présence du cuivre métallique et des ions cuivriques, ce qui n'était pas le cas dans nos conditions expérimentales.

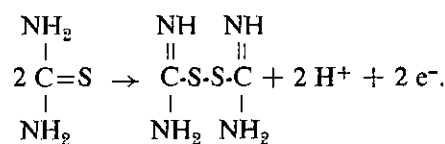
D'autre part, dans le processus de préparation de la solution que nous avons suivi, nous oxydons les traces éventuelles de produit organique présent en ajoutant à la solution une petite quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (52) (53). L'adjonction de cet oxydant (détruit ultérieurement par ébullition) a certainement pour effet de déplacer l'équilibre en faveur des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Au début de l'électrolyse, nous formons donc une certaine quantité de ions  $\text{Cu}^{+1}$ .

Nous avons pu remarquer d'autre part, qu'en ajoutant à une solution cuivrique fraîche de thiourée des ions  $\text{Cu}^{+1}$ , soit sous forme de complexe cuivreux,  $\text{CuCl}_3^{-2}$ , soit par une mise à l'équilibre préalable de la solution par un contact prolongé avec du cuivre métallique, on obtenait une densité optique à 340 nm systématiquement 8 à 10 % plus grande que dans la solution sans adjonction. Lors du début de l'électrolyse, ce sont aussi, ainsi que nous l'avons vu, des ions  $\text{Cu}^{+1}$  que nous ajoutons, et l'intensité de la bande d'absorption augmente.

Pour la suite de nos travaux, nous avons toujours utilisé des solutions cuivriques préalablement mises à l'équilibre par chauffage en présence de cuivre métallique, et stockées en récipients contenant du cuivre.

### III.2. Etude des produits de dégradation de la thiourée

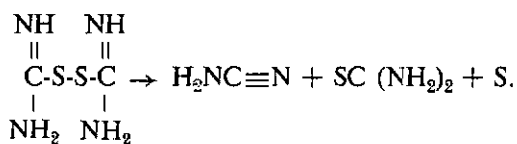
Par oxydation ménagée de la thiourée en milieu acide on obtient :



fds

L'oxydant peut être un halogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  (42), ou l'anode d'une cellule électrolytique (41). La fds, instantanément décomposée en milieu alcalin, est également peu stable en milieu acide, et nous pouvons

écrire, en accord avec la plupart des auteurs (42) (41) (44) (36) :



Outre cette réaction de décomposition, certains auteurs en signalent d'autres, soit secondaires, soit dues à un excès de l'oxydant utilisé à la formation de la fds. Ces réactions conduisent aux sous-produits reportés au tableau N° 3.

TABLEAU N° 3

| Produit                      | Formule   | Référence |
|------------------------------|---|-----------|
| dicyandiamide                | $\text{HN}=\text{C}(\text{NH})-(\text{NH})\text{C}=\text{N}$  | (54)      |
| acide formamidine sulfinique | $  \begin{array}{c}  \text{HN} \quad \text{O} \\  \parallel \quad / \\  \text{C-S} \\    \quad   \\  \text{HNH} \quad \text{OH}  \end{array}  $ | (42)      |
| ammoniaque                   | $\text{NH}_3$   | (41)      |
| oxyde carbonique             | $\text{CO}_2$   | (41)      |

Nous avons vérifié, en photométrant une solution aqueuse et cuivrique de chacun de ces produits, qu'aucun ne présentait de bande à 340 nm.

Dans la figure N° 10, nous avons reporté le spectre UV de la formamidine-disulfure que nous avons déterminé, et nous le comparons au spectre donné pour cette substance dans la littérature (54). On voit que nos résultats sont très différents de ceux de Sörbo et Ljunggren.

Nous avons pu recouper nos résultats en préparant de trois façons différentes la fds, et en obtenant trois spectres identiques. D'autre part, les auteurs cités (54) prétendent ne pas avoir pu séparer par chromatographie sur papier la fds de la thiourée. Or, cette séparation est facile, et tous les solvants que nous avons essayé permettaient de l'accomplir. De ce fait, nous pensons que ces deux auteurs n'ont pas lors de leur étude obtenu la fds, ou en tout cas pas dans un état de pureté suffisant. Cette référence doit donc être considérée comme sujette à quelques restrictions.

Les constantes spectrographiques mesurées sont les suivantes, solvant :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 n :

$$\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ nm} \quad \log \epsilon_{\text{max}} = 4,3 \pm 0,1 (*)$$

Sur couches minces adsorbantes de  $\text{SiO}_2$  (59), et au moyen d'acétate d'éthyle comme éluant, on obtient la fds à  $R_f = 19 (**)$ , souvent accompagnée de ses produits de décomposition : thiourée,  $R_f = 30$  ; et cyanamide,  $R_f = 50$ .

### III.3. Spectres d'absorption UV.

#### Thiourée et dérivés :

Les caractéristiques spectrales de quelques dérivés de la thiourée et de produits voisins en solution aqueuse, sont rassemblées au tableau N° 4, qui appelle les remarques suivantes :

(\*)  $\lambda_{\text{max}}$  = longueur d'onde du maximum d'absorption.  $\epsilon_{\text{max}}$  = densité optique à la valeur  $\lambda_{\text{max}}$  d'une solution 1 n, d'épaisseur unité. Valeur extrapolée à partir de valeurs plus faibles de  $D_{\text{op}}$ , dans le domaine de validité de la loi de Beer.

(\*\*)  $R_f$  = caractéristique chromatographique d'une substance, définie comme le rapport, multiplié par 100, de la distance parcourue par la substance, à la distance parcourue par le solvant.

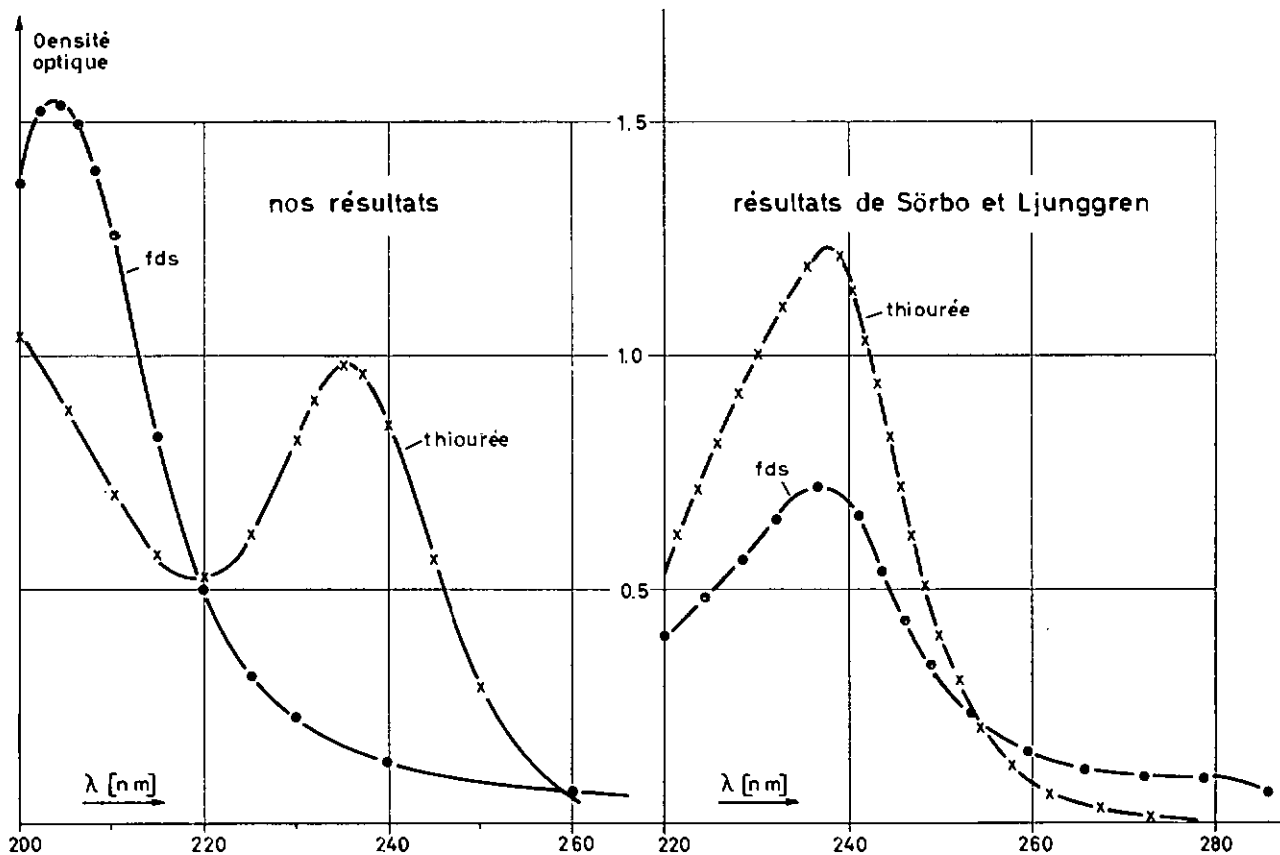
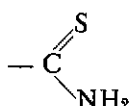


Fig. 10. Spectre d'absorption UV de la formamidine-disulfure (fds) et de la thiourée. Comparaison de nos résultats et de ceux de Sörbo et Ljunggren (54).

— Toutes les molécules à fonction thioamide :



(éventuellement N-substituées) possèdent en solution aqueuse 2 bandes dans l'ultraviolet lointain : l'une au voisinage de 200 nm, parfois non mesurable à son maximum avec l'appareillage utilisé ( $\lambda_{\text{limite}} = 200 \text{ nm}$ ), et dont le  $\log \epsilon$  vaut environ 4. L'autre bande, dont le maximum se trouve à 230-240 nm ( $\log \epsilon = 4$ ) peut être mesurée avec précision, et est la plus caractéristique.

— Seule la tétraméthyle thiourée, avec ses deux atomes d'azote substitués ne possède plus qu'une bande (247 nm).

— Les substances 1 à 8 du tableau N° 4 forment avec les solutions cuivriques des complexes à maximum d'absorption autour de 340 nm ( $\log \epsilon = 3$ ).

Tous ces complexes sont instables.

TABLEAU N° 4

| Substance                       | P.M. | $\lambda_{\text{max}}$<br>H <sub>2</sub> O | $\log \epsilon$ | $\lambda_{\text{max}}$<br>Cu <sup>+2</sup> | $\log \epsilon$ |
|---------------------------------|------|--|-----------------|--|-----------------|
| thiourée                        | 76   | 237  | 4,06            | 340  | 3,00            |
| N-méthyle thiourée              | 90   | 235  | 4,00            | 344  | 3,21            |
| N-N-diméthyle thiourée          | 104  | 206<br>236                                 | 4,12<br>4,11    | 348  | 2,93            |
| N-N'-diméthyle thiourée         | 104  | 207<br>233                                 | 4,03<br>4,14    | 345  | 2,90            |
| N-N-N'-triméthyle thiourée      | 118  | 217<br>230                                 | 4,03<br>3,98    | 354  | 3,09            |
| N-N-N'-N'-tétraméthyle thiourée | 132  | 247  | 4,26            | 361  | 2,76            |
| thiosemicarbazide               | 91   | 233  | 3,57            | 319  | 3,97            |
| thioacétamide                   | 75   | 261<br>209                                 | 4,07<br>3,65    | 340  | 3,08            |
| S-méthyle-iso-thiourée          | 90   | 220  | 3,66            | —  | —               |
| sulfure de carbone              | 76   | 207<br>321                                 | 5,00<br>2,48    | —  | —               |

— le groupement thione :  $> \text{C} = \text{S}$  ne donne pas lieu à la formation d'un complexe, mais possède une bande autour de 320 nm, d'intensité comparable à celle du complexe.

— Une substitution sur l'atome de S coupe toute possibilité de formation d'un complexe.

Les indications fournies dans la bibliographie sur les spectres d'absorption des thiocétone et thioamides sont surtout descriptives, et comportent peu d'éléments théoriques susceptibles d'être discutés.

On peut cependant trouver certaines indications que nous allons relever ci-dessous, et établir certaines relations avec le spectre d'un groupement analogue : la fonction carbonyle.

Le chromophore  $> \text{C} = \text{O}$  possède dans l'ultraviolet deux bandes caractéristiques, qui sont pour le formaldéhyde :

|    | $\lambda_{\text{max}}$ | $\epsilon_{\text{max}}$ |
|----|------------------------|-------------------------|
| I  | 270                    | 20                      |
| II | 185                    | 10 <sup>4</sup>         |

La transition I est une transition interdite par la règle de sélection dite de symétrie, ce qui explique la très faible intensité mesurée. Cette règle s'applique à la symétrie du groupe de points et des orbitales constituant le chromophore  $> \text{C} = \text{O}$  (groupe spatial  $\text{C}_{2v}$ ). La transition II est une transition permise, donc d'intensité élevée.

Le groupement chromophorique  $> \text{C} = \text{S}$  doit posséder les mêmes caractéristiques que  $> \text{C} = \text{O}$ , mais à des longueurs d'onde plus élevées. En effet, l'état fondamental de la couche électronique 3p, dans laquelle se trouvent les deux électrons isolés du soufre, est à un niveau énergétique notablement plus élevé que le niveau 2p de l'oxygène, en particulier du fait de l'effet d'écran des autres électrons. Le niveau excité n'est dès lors pas très élevé, ce qui rend compte de l'absorption à des longueurs d'onde plus élevées.

Dans le spectre en milieu aqueux des thiourées étudiées, nous pensons que la bande à 235-240 nm correspond à la transition permise.

Lors de la formation du complexe cuivreux entre la thiourée et le ion  $\text{Cu}^{+2}$  hydraté, on a modification de la symétrie des orbitales du groupement chromophorique, avec abaissement du caractère de symétrie (probablement passage du groupe  $\text{C}_{2v}$  au groupe  $\text{C}_s$ ). La transition interdite deviendrait alors permise. Cette supposition est encore renforcée par l'étude des deux bandes d'absorption du sulfure de carbone. Cette substance possède également le groupement chromophorique  $> \text{C} = \text{S}$ , mais la règle de sélection ne saurait lui être appliquée sous la même forme, la symétrie étant dans ce cas plus élevée. Dans ce cas, la transition I n'est pas interdite, et on retrouve dans le spectre d'absorption du sulfure de carbone les deux bandes, à des longueurs d'onde légèrement plus faibles, du fait de l'absence de substituants. Malheureusement on ne peut déduire de l'intensité de l'effet bathochromique une énergie de stabilisation du chromophore, car l'énergie des deux niveaux entre lesquels se déroule la transition est modifiée lors de la complexation.

L'influence des substituants sur les atomes de N est conforme à ce qu'une analogie avec les spectres des amides N-substitués laisserait attendre :

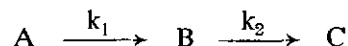
— effet bathochromique d'autant plus poussé, que la substitution est plus avancée,

— effet hyperchromique des substituants symétriques.

#### III.4. Etude de la cinétique de vieillissement

Comme nous l'avons signalé plus haut, le complexe photométré est sujet à un vieillissement (voir III.2.a et figure N° 9) dont l'allure générale laisse supposer l'existence de deux réactions opposées. Il était dès lors intéressant de chercher à caractériser ces deux réactions dans la mesure du possible. En admettant que la réaction de formation et celle de décomposition soient du premier ordre, nous avons pu établir une relation permettant le calcul des constantes de vitesse des deux réactions.

Soit la suite de réactions chimiques du premier ordre :



On a (voir l'établissement de ces relations dans l'appendice N° 1) :

$$1 \quad \frac{D_{max}}{D_1} = \frac{1-\lambda}{\lambda(\lambda^{-t_1/t_{max}} - 1)} \cdot \lambda \cdot \frac{t_1/t_{max} - 1}{\lambda - 1}$$

$$2 \quad k_2 = \frac{1}{t_{max}} \cdot \frac{1}{\lambda - 1} \ln \lambda$$

$$3 \quad k_1 = \lambda k_2.$$

Système de trois équations, dont deux transcendentes, pour 3 inconnues, et qui peut être résolu commodément de façon graphique, en représentant  $D_{max}/D_1$  comme fonction de  $\lambda$  (équation 1), en déterminant sur la courbe représentative obtenue le  $\lambda$  qui correspond au rapport  $D_{max}/D_1$  mesuré, puis en introduisant ce  $\lambda$  dans les équations 2 et 3, et en résolvant par rapport à  $k_1$  et  $k_2$ . Les résultats obtenus par ce calcul sont exprimés dans le tableau N° 5.

TABLEAU N° 5

| Concentration [mg l <sup>-1</sup> ] | 10 <sup>4</sup> · k <sub>1</sub> [sec <sup>-1</sup> ] | 10 <sup>5</sup> · k <sub>2</sub> [sec <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------------|---|---|
| 40                                  | 6,32  | 0,84  |
| 50                                  | 7,14  | 1,05  |
| 60                                  | 6,57  | 1,4   |
| 80                                  | 6,46  | 2,2   |
| 100                                 | 7,9   | 1,5   |
| 120                                 | 11,8  | 1,8   |
| 140                                 | 19,2  | 1,9   |
| 150                                 | 14,1  | 2,1   |

Il est difficile d'établir pour un tel calcul une estimation rigoureuse de l'erreur commise. Une estimation basée sur les fluctuations des mesures individuelles conduit à un écart de 15 à 20%.

Les valeurs reportées dans ce tableau appellent les remarques suivantes :

— Pour toutes les valeurs de la concentration, la constante de vitesse de formation,  $k_1$ , est plus élevée que la vitesse de décomposition  $k_2$ . Le rapport  $k_1/k_2$  oscille en effet entre 50 et 100.

— La valeur  $k_2$  augmente avec la concentration (sans lui être toutefois proportionnelle). Cette constatation infirme la supposition que nous avons faite à la base de notre calcul, et permet d'affirmer que les deux réactions considérées ne sont apparemment pas du premier ordre.

— Le calcul ne fournit donc une valeur des vitesses de réaction qu'aux seules valeurs de la concentration auxquelles il a été effectué.

### III.5. Détermination de la stœchiométrie du complexe par la méthode de Job

a) Principe de la mesure : Soit deux corps A et B formant en solution réciproque le complexe AB<sub>n</sub>, dont on sait mesurer la concentration. Si on mélange des solutions équimolaires de A et de B dans le rapport :

$$\text{volume de A} = 1 - x$$

$$\text{volume de B} = x,$$

on trouvera un maximum de la concentration en complexe pour une valeur  $x_1$ , pour laquelle on peut écrire :

$$n = \frac{x_1}{1-x_1} \quad (\text{voir l'établissement de cette relation dans l'appendice II}).$$

Dans le cas où le complexe formé serait du type A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>, la méthode permettrait de trouver le rapport

$$n = \frac{q}{p} = \frac{x_1}{1-x_1}.$$

b) Mesures effectuées : Des solutions équimolaires en thiourée et en ions cuivreux ont été mélangées dans différents rapports. Pour chacune des solutions la densité optique à 340 nm est mesurée, et reportée en fonction de la composition de la solution.

c) Résultats obtenus : Les courbes obtenues sont reportées à la figure N° 11, pour les trois concentrations envisagées. Elles présentent toutes un maximum au voisinage immédiat du rapport de composition 1/1, ce qui permet d'admettre un complexe correspondant à la formule : Cu(th)<sup>+</sup>.

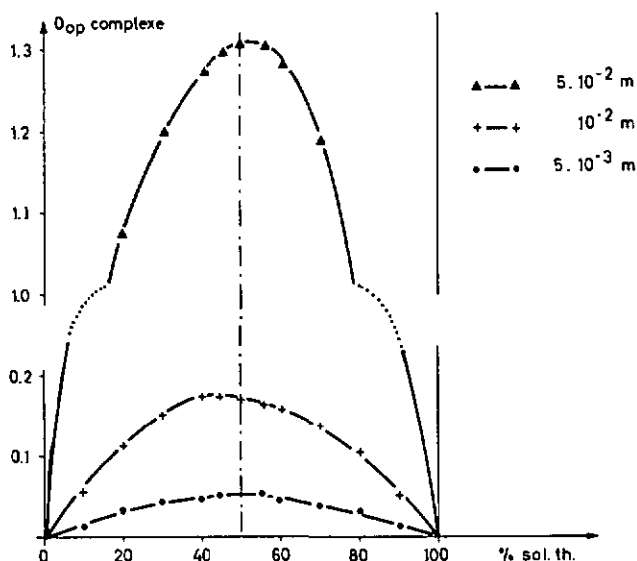


Fig. 11. Application de la méthode de Job : densité optique à 340 nm en fonction de la composition de la solution.

L'application de la méthode de Job à la détermination de la stœchiométrie du complexe considéré, doit s'assortir de quelques restrictions que nous allons discuter.

1. La méthode de Job suppose la formation d'un complexe stable, unique. Or, si le système sulfate de cuivre-thiourée semble bien former un seul complexe dans le domaine de concentration étudié, celui-ci est instable, ainsi que nous l'avons relevé plus haut (III.4.). Cependant la constante de vitesse de décomposition reste faible vis-à-vis de la constante de formation. Aussi avons-nous admis que dans les premières minutes après le mélange des solutions, la décomposition peut être négligée.

2. Le domaine de concentration dans lequel nous avons appliqué la méthode de Job, est assez éloigné de la concentration 1 n que nous avons choisi pour les autres mesures (voir par exemple III.6. et IV.). Il est possible que nous n'ayons pas les mêmes phénomènes qui se déroulent dans les deux domaines de concentration. Cependant, la présence d'une bande d'absorption à maximum accusé à 340 nm et ceci aussi bien aux faibles concentrations employées dans cette détermination, qu'aux concentrations plus élevées, prouve que c'est toujours le même complexe qui se forme, et donc que la détermination de sa stœchiométrie peut être faite sans être perturbée.

En résumé, la méthode de *Job* semble pouvoir être employée de la façon dont nous l'avons fait, bien que les conditions ne soient pas excellentes, et elle conduit à la formule :  $\text{Cu}(\text{th})^+$ .

### III.6. Etude de la charge du complexe

Ayant en main une formule stœchiométrique du complexe, il était nécessaire de voir s'il était chargé en solution, c'est-à-dire dissocié, ou s'il s'associait avec un anion, pour donner une molécule neutre. D'autre part, nous verrons plus loin, qu'il était également intéressant pour les études systématiques de consommation de thiourée aux électrodes, de savoir quelle pouvait être la contribution de la migration au transport total. Dans ce but, nous avons réalisé une cellule de *Hittorf*, légèrement modifiée, et représentée à la *figure N° 12*. Deux électrodes en Pt plongent dans les compartiments A, contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte. Les compartiments B et C sont remplis d'électrolyte cuivrique :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 n,  $\text{CuSO}_4$  1 n, contenant de la thiourée (deux séries de mesures à 100 et 200 mg/l). La cellule entière est plongée dans un thermostat à eau, réglé à  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ .

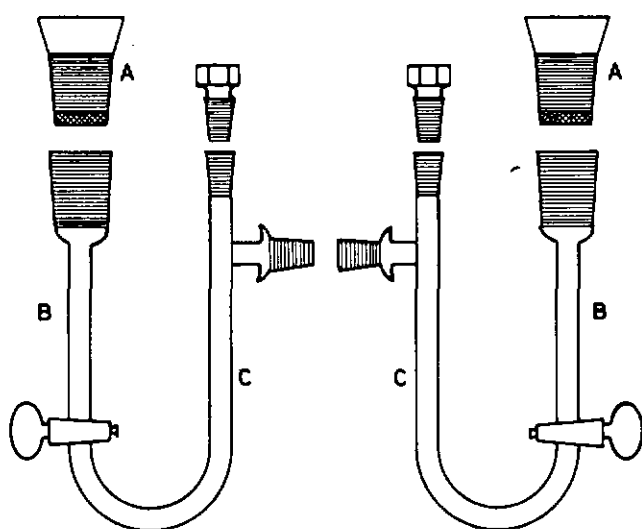


Fig. 12. Cellule de *Hittorf* modifiée :

- A. Compartiment de l'électrode. Séparé du compartiment de mesure par un bouchon d'agar-agar, et un diaphragme en verre fritté.
- B. Compartiment de mesure (Volume = 4,3 cm<sup>3</sup>).
- C. Compartiment médian. Ne doit pas changer de concentration pour que la mesure soit valable.

On branche en série avec la cellule un coulomètre à cuivre, contenant une solution de *Oettel* : 150 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., 50 cm<sup>3</sup> éthanol,  $\text{H}_2\text{O}$  pour amener à 1 litre. L'appareillage ci-dessus a tout d'abord été essayé à la détermination du nombre de transport du ion  $\text{H}^+$  dans une solution de HCl. Cette mesure préliminaire a donné des résultats différant de moins de 5% de la valeur donnée par divers auteurs. A la fin de chaque mesure avec l'électrolyte cuivrique, les compartiments cathodique, anodique et médian sont analysés d'une part par leur densité optique à 340 nm, comparée à celle d'un échantillon ayant subi le même vieillissement, d'autre part, par complexométrie, pour leur teneur en ions  $\text{Cu}^{+2}$  (titration volumétrique par l'EDTA ; indicateur murexide (60)). Nous avons déterminé d'autre part la relation entre la teneur en ions  $\text{Cu}^{+2}$  et l'intensité de l'absorption à 340 nm, et l'on peut grâce à cette relation, et connaissant la densité optique et la concentration en ions  $\text{Cu}^{+2}$ , obtenir la concentration en thiourée. Le calcul permettant d'arriver au nombre de transport est le suivant : soit  $m$ , le nombre de grammes du Cu métallique déposé dans le coulomètre, on peut obtenir le produit  $It$ , nombre de coulombs ayant traversé le circuit, grâce à la loi de Faraday :

$$(I) \quad It = \frac{2m}{63,5} 96.500$$

D'autre part, soit  $\Delta c$ , la variation de la concentration en moles cm<sup>-3</sup> de la thiourée dans le compartiment anodique, la quantité d'électricité transportée par la thiourée est donnée par :

$$(II) \quad \Delta c V 96.500$$

où  $V$  = volume ayant la concentration  $c$ .

Le nombre de transport est par définition égal au rapport

$$\frac{II}{I} = n_c = \frac{\Delta c V 63,5}{2m}$$

Les résultats obtenus sont reportés au tableau N° 6. L'erreur commise dans cette mesure est importante. En effet la différence des concentrations finales et initiales donne un nombre petit  $\Delta c$ , entaché d'une erreur de 40 à 50%, qui se reporte sur la valeur de  $n_c$  calculée, aucune des autres grandeurs intervenant dans le calcul n'étant affectée d'une erreur aussi importante. Seul l'ordre de grandeur du nombre de transport peut donc

TABLEAU N° 6

| $c^{\text{init.}}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ]<br>I | $c^{\text{fin cath}}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ]<br>II | $c^{\text{fin anod}}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ]<br>III | $c^{\text{fin médian}}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ]<br>IV | $c^{\text{fin util}}(*)$<br>[mg l <sup>-1</sup> ]<br>I-III | $It$<br>[A s] | $n_c$                 |
|--|--|---|--|--|---------------|-----------------------|
| 100  | 107  | 94  | 101  | 6  | 1687          | 21,0 10 <sup>-6</sup> |
| 100  | 106  | 93  | 102  | 7  | 3040          | 13,6 10 <sup>-6</sup> |
| 100  | 106  | 94  | 99   | 6  | 3701          | 8,8 10 <sup>-6</sup>  |
| 200  | 214  | 189   | 204  | 11   | 3689          | 16,2 10 <sup>-6</sup> |
| 200  | 212  | 192   | 202  | 8  | 2462          | 18,5 10 <sup>-6</sup> |
| 200  | 208  | 189   | 199  | 11   | 3019          | 20,0 10 <sup>-6</sup> |
| Valeur moyenne : $n_c = 16,3 \cdot 10^{-6}$      |  |   |  |  |               |                       |

(\*) On remarquera que le compartiment cathodique s'est enrichi à peu près dans la mesure où le compartiment anodique s'est appauvri. Cette constatation met en évidence le fait que le « bouchon » d'agar-agar ne laisse passer que les « petits » ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ) et qu'il empêche le passage du complexe, plus volumineux.

être donné, ce qui permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le complexe photométré est cationique.
- La fraction du courant total qu'il transporte est de quelques unités  $10^{-5}$ .

### III.7. Conclusions

Les essais retracés dans ce chapitre ont permis de caractériser, tout au moins partiellement, un nouveau complexe de la thiourée et du ion cuivreux. La méthode de *Job* appliquée à la bande d'absorption à 340 nm, qui caractérise ce complexe, permet de lui attribuer la formule stœchiométrique probable :  $\text{Cu}(\text{th})^+$ . Les conditions d'application de la méthode de *Job* n'étant pas idéales dans ce cas, la formule proposée ne peut pas être considérée comme certaine, mais comme probable. La migration, mise en évidence par la méthode de *Hittorf*, a permis de prouver la dissociation de ce composé en solution aqueuse.

Il nous semble que les renseignements que nous avons obtenus sont suffisants pour le but que nous nous proposons. Pour nous résumer, nous pouvons décrire les réactions de la thiourée avec une solution cuivrique de la façon suivante :

— Une solution cuivrique contient toujours, lorsqu'elle est à l'équilibre avec du cuivre métallique, des ions  $\text{Cu}^{+1}$ . Ceux-ci forment avec la thiourée un complexe instable (probablement  $\text{Cu}(\text{th})^+$ ), qui peut être décelé par son maximum d'absorption dans l'UV à 340 nm.

— Lorsque la quantité de ions  $\text{Cu}^{+1}$  présente est inférieure à celle qu'exigerait la complexation (solution hors équilibre ou concentration de thiourée élevée), une partie de la thiourée est oxydée en dithioformamidine par les ions  $\text{Cu}^{+2}$ , qui donnent ainsi les ions  $\text{Cu}^{+1}$  nécessaires à la complexation.

## IV. MESURE DE LA CONSOMMATION DE THIOURÉE AUX ÉLECTRODES

### IV.1. Introduction

Nous avons déjà relevé que la cinétique d'incorporation du ou des additifs exerçait une influence importante sur une vaste gamme de propriétés du dépôt métallique obtenu. Depuis *Fuseya* et *Murata* (61) (62) on sait que « toute substance influençant les propriétés ou la formation du dépôt cathodique est incluse dans celui-ci, en général sous forme de produits de décomposition ». L'additif disparaît donc du bain lors du passage du courant, et la mesure de cette vitesse de disparition permet d'accéder, comme nous allons le voir, à la connaissance de quelques paramètres importants pour la connaissance de la cinétique d'incorporation.

Par l'étude quantitative des relations entre le potentiel de l'électrode et le courant, d'une part, et entre la surtension et la concentration de l'additif d'autre part, on peut arriver à déterminer la vitesse de disparition,  $\frac{dc}{dt}$ . C'est ce qu'ont fait *Kruglikov et al* (15), pour la cou-

marine dans un bain de Watts. Cette méthode, bien que particulièrement élégante, nous semble sujette à quelques restrictions, et nous verrons que dans un des cas étudiés ici, elle conduit à des conclusions différentes des nôtres. Une autre méthode de détermination de la vitesse de disparition de l'additif consiste à étudier le taux de codéposition de celui-ci dans le métal. Nous avons déjà relevé (I.2.) que cette méthode était également entachée d'incertitude. La méthode la plus sûre

est certainement la détermination directe de la vitesse de disparition de l'additif, rendue possible, dans certains cas, par l'analyse photométrique que nous avons décrite. La connaissance de la relation  $c(t)$  permet le calcul de  $j$ , flux d'additif à l'électrode, et la connaissance des variations de ce flux en fonction des divers paramètres de l'électrodéposition permet de décrire la cinétique de la consommation cathodique.

### IV.2. Mode opératoire et traitement des résultats

Au moyen de l'appareillage représenté à la figure N° 7, on peut procéder à des mesures de consommation de la thiourée durant l'électrolyse, suivant le mode opératoire suivant :

a) *Mode opératoire* : Préparer 250 cm<sup>3</sup> de solution stabilisée (voir III.1.) et y ajouter la thiourée préalablement dissoute dans l'eau, goutte à goutte, en agitant. On obtient une solution de concentration en thiourée  $c_{in}$ . Remplir les compartiments de mesure (chacun 70 cm<sup>3</sup>) avec cette solution. Les compartiments des contre-électrodes sont remplis de solution sans thiourée. Mettre en route le moteur, régler sa vitesse, brancher le potentiomètre-enregistreur, puis enclencher le courant d'électrolyse. D'autre part, diluer avec la solution de départ sans additif dans des rapports connus la solution de thiourée de concentration  $c_{in}$ , de façon à obtenir des échantillons de concentration échelonnés entre 0 et  $c_{in}$  (nous avons choisi :  $c_{in}$ ,  $0,8c_{in}$ ,  $0,6c_{in}$ ,  $0,4c_{in}$ ,  $0,2c_{in}$ , et  $0,1c_{in}$ ; nous appellerons ces solutions : étalons de concentration). Les électrolyses sont conduites à température ambiante ( $22 \pm 2^\circ \text{C}$ ), au contact de l'air. A temps connus, prélever dans les compartiments de mesure les trois cm<sup>3</sup> nécessaires à une mesure photométrique, l'électrolyte du compartiment correspondant de la cellule de référence servant d'étalon de densité optique :  $D_{op} = 0$ . Photométrer à 340 nm, et comparer les densités optiques obtenues à celles des étalons de concentration (solution de départ sans additif :  $D_{op} = 0$ ). Remettre l'électrolyte prélevé dans les cellules de mesure. Poursuivre les déterminations comme ci-dessus, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une valeur finale  $c_f \leq \frac{c_{in}}{10}$ . Dresser le graphique  $\log c = f(t)$ .

b) *Traitement des résultats obtenus* : Les théories classiques du transport de masse lors d'une électrolyse permettent d'écrire pour le flux de particules à une électrode si la migration peut être négligée (63) :

$$j = D \frac{(c_0 - c_e)}{\delta_N} \quad j \sim \frac{1}{\delta_N}$$

où  $D$  = coefficient de diffusion  
 $c_0$  = concentration au sein de la solution  
 $c_e$  = concentration à l'électrode  
 $\delta_N$  = épaisseur de la couche de diffusion de Nernst

ceci pour des conditions de convection forcée. Il est possible de démontrer (63) que  $\delta_N$  est indépendant de  $c_0 - c_e$ , et de la densité de courant sur l'électrode,  $i$ . Par conséquent  $j$  sera indépendant de  $i$ . D'autre part, la présence de convection (agitation de l'électrolyte) a pour conséquence de diminuer l'épaisseur  $\delta_N$  de la couche de diffusion. L'avantage d'une cellule à disque tournant réside dans le fait que la relation liant  $\delta$  à la vitesse de rotation est connue :

$$\delta_N = k \omega^{-1/2} \nu^{1/4} D^{1/4}$$

où  $\nu$  = viscosité cinématique  
 $\omega$  = vitesse angulaire  
 $k$  = constante = 1,75, voir également (65) (66) (67).

Une expérience conduite selon le mode opératoire ci-dessus nous permet de tracer une courbe  $c(t)$ , qui devient une droite, si l'on reporte  $\log c = f(t)$ . Kardos et Foulke (32) calculent au moyen des deux points extrêmes de cette courbe :  $t = 0, c = c_{in}$  et  $t = \tau, c = c_{fin}$  un flux moyen  $j^*$  grâce à une approximation linéaire :

$$j^* = \frac{V}{\tau S} (c_{in} - c_{fin})$$

où  $V$  = volume de l'électrolyte

$c_{in}$  = concentration initiale ( $t = 0$ )

$c_{fin}$  = concentration finale ( $t = \tau$ )

$S$  = surface géométrique de l'électrode [ $cm^2$ ],

relation qui implique une proportionnalité directe entre  $t$  et  $c$ .  $j^*$  représente donc une valeur moyenne de la fonction  $j(t)$  où l'on a non pas  $c \sim t$  mais  $\log c \sim t$ . On peut traiter de façon rigoureuse le transfert de masse en introduisant, comme on le fait très souvent en génie chimique pour ce genre de problème, le coefficient de transfert  $k$ , défini comme le facteur de proportionnalité entre  $j(t)$  et  $c(t)$  :

$$j = -k \cdot c = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{V}{S}$$

On peut intégrer l'équation fournie par les 2 derniers termes de cette relation, en imposant les conditions aux limites suivantes : à  $t = 0, c = c_{in}$ , et à  $t = \tau, c = c_{fin}$ . On obtient alors :

$$\ln \frac{c_{in}}{c_{fin}} = k \cdot \frac{S \cdot \tau}{V}$$

$$\text{ou } k = \frac{V}{S \cdot \tau} \ln \frac{c_{in}}{c_{fin}} \quad [k] = cm \text{ sec}^{-1}.$$

Dans les expériences que nous allons retracer, nous avons calculé les valeurs du flux  $j^*$ , tel que l'ont défini de façon peu rigoureuse Kardos et Foulke, mais qui peut être comparé aux valeurs données par ces auteurs, ainsi que la grandeur  $k$ .

En résumé, si le flux de l'additif à l'électrode est contrôlé par son transfert de masse, nous pouvons nous attendre aux 3 manifestations suivantes :

- 1)  $k$  indépendant de  $i$
- 2)  $k$  proportionnel à  $\omega^{1/2}$
- 3)  $k = \text{constante}$ .

c) Exemple d'une mesure : les différentes valeurs mesurées au cours d'une expérience type sont groupées dans le tableau N° 7. Les conditions communes étaient les suivantes :

vitesse de l'électrode : 1000 RPM

concentration de départ :  $20 \text{ mg/l} = 0,263 \cdot 10^{-6} \text{ moles cm}^{-3}$

surface :  $7,21 \text{ cm}^2$

densité de courant :  $13,85 \text{ mA/cm}^2$ .

Dans la colonne I nous avons reporté le temps écoulé en minutes du début de la mesure jusqu'au prélèvement. Les 5 colonnes suivantes (II à VI) donnent les valeurs de la densité optique mesurée sur les étalons de concentration, au temps  $t$ . La colonne VII donne la densité optique de la cellule de mesure, et la colonne VIII, la valeur correspondante en  $mg/l$ , obtenue par interpolation linéaire entre les valeurs des concentrations de référence.

Les valeurs caractéristiques du tableau ont été reportées à la figure N° 13 qui représente le logarithme de la concentration en fonction du temps, et où l'on a également tracé l'allure de la courbe de surtension en-

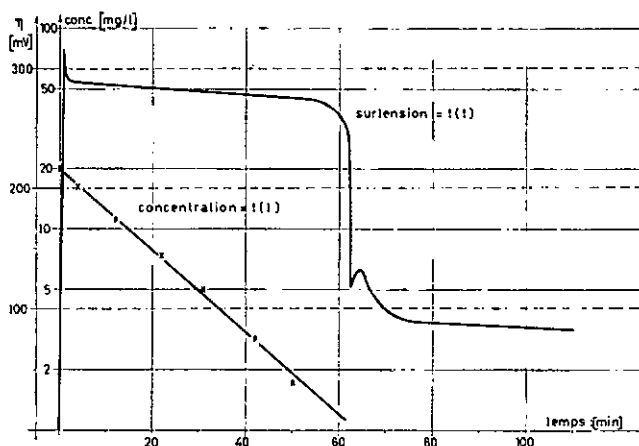


Fig. 13. Représentation graphique de  $c(t)$  et  $\eta(t)$  pour une expérience type de consommation de thiourée. Conditions : 1000 RPM,  $i = 13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ .

TABLEAU N° 7

| I                             | II       | III      | IV       | V        | VI       | VII               | VIII                    |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|-------------------------|
| t [min]                       | $0,8c_0$ | $0,6c_0$ | $0,4c_0$ | $0,2c_0$ | $0,1c_0$ | $D_{op}^{mesur.}$ | c [mg l <sup>-1</sup> ] |
| 4 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> | 231      | 170      | 117      | —        | —        | 230               | 16,1                    |
| 12                            | 229      | 168      | 117      | —        | —        | 161               | 12,0                    |
| 22                            | 228      | 168      | 116      | 62       | —        | 108               | 7,45                    |
| 31                            | —        | —        | 116      | 61       | 31       | 74                | 5,10                    |
| 42                            | —        | —        | 117      | 62       | 31       | 43                | 2,90                    |
| 50                            | —        | —        | 118      | 61       | 31       | 25                | 1,70                    |

registrée durant la même mesure (\*). Sur la courbe  $c(t)$ , on peut mesurer le temps  $\tau$  auquel  $c = \frac{c_{in}}{10} = c_{fin} = 2 \text{ mg/l}$ . Ici :  $\tau = 49$  minutes soit 2940 secondes, et on peut calculer d'une part  $j^*$ , d'autre part  $k$  :

$$j^* = \frac{V}{\tau \cdot S} (c_{in} - c_{fin}) = \frac{70 \cdot 0,237 \cdot 10^{-6}}{2940 \cdot 7,21} =$$

$$7,83 \cdot 10^{-10}; \text{ moles cm}^{-2} \text{ sec}^{-1},$$

$$k = \frac{V}{S \cdot \tau} \ln \frac{c_{in}}{c_{fin}} = \frac{70}{2940 \cdot 7,21} \cdot \ln \frac{c_{in}}{c_{fin}} =$$

$$\frac{70 \cdot 2,303}{2940 \cdot 7,21} \cdot \log \frac{20}{2} = 7,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm sec}^{-1}.$$

(\* L'allure générale de cette courbe de surtension constitue une justification de la méthode de mesure. Le brusque saut de la surtension cathodique qui tombe, lorsque la concentration photométrée de thiourée atteint une valeur négligeable à la valeur  $\eta_{final}$  que l'on a lors d'un dépôt sans thiourée, prouve que le complexe photométré constitue la substance active lors du dépôt, ou tout au moins une substance en équilibre rapide avec le composé actif. En général, les valeurs de  $\eta_{final}$  sont systématiquement de 10 à 15% supérieures aux valeurs enregistrées au même temps  $t$  pour un dépôt sans thiourée. Mais il faut tenir compte du fait que, en raison des propriétés nivelantes de la thiourée, la surface réelle du dépôt sous-jacent est plus grande dans le cas d'une électrolyse effectuée sans thiourée. La densité de courant réelle est donc dans ce cas plus basse, et la surtension plus faible.

### IV.3. Consommation de thiourée lors de la déposition du cuivre

Nous avons étudié successivement dans ce cas, l'influence sur  $j^*$  et  $k$  des trois paramètres :

- $\omega$  = vitesse de rotation,
- $c_{in}$  = concentration de départ,
- $i$  = densité de courant.

#### a) Influence de la vitesse de rotation de l'électrode :

Les mesures effectuées sont résumées au tableau N° 8 où les  $j^*$  ont été obtenus par moyenne d'au moins 5 mesures identiques indépendantes, et ceci pour quatre densités de courant différentes :

- $i_1 = 6,93 \text{ mA cm}^{-2}$ ,
- $i_2 = 13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ,
- $i_3 = 27,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ,
- $i_4 = 41,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

TABLEAU N° 8

| RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $c_0$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | $i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[moles cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^3$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|---|
| 0                                 | 20                             | 13,8                          | 0,77   | 0,75                                      |
| 100                               | 20                             | 13,8                          | 2,24   | 2,18                                      |
| 200                               | 20                             | 13,8                          | 3,34   | 3,24                                      |
| 300                               | 20                             | 13,8                          | 3,87   | 3,75                                      |
| 400                               | 20                             | 13,8                          | 4,70   | 4,57                                      |
| 500                               | 20                             | 13,8                          | 4,82   | 4,70                                      |
| 600                               | 20                             | 13,8                          | 5,51   | 5,37                                      |
| 700                               | 20                             | 13,8                          | 5,75   | 5,60                                      |
| 800                               | 20                             | 13,8                          | 6,22   | 6,05                                      |
| 900                               | 20                             | 13,8                          | 7,02   | 6,82                                      |
| 1000                              | 20                             | 13,8                          | 7,33   | 7,12                                      |
| <hr/>                             |                                |                               |  |   |
| 100                               | 20                             | 6,93                          | 1,73   | 1,68                                      |
| 200                               | 20                             | 6,93                          | 2,43   | 2,17                                      |
| 400                               | 20                             | 6,93                          | 3,62   | 3,52                                      |
| 600                               | 20                             | 6,93                          | 4,41   | 4,29                                      |
| 900                               | 20                             | 6,93                          | 5,33   | 5,19                                      |
| <hr/>                             |                                |                               |  |   |
| 100                               | 20                             | 27,7                          | 2,53   | 2,46                                      |
| 400                               | 20                             | 27,7                          | 5,05   | 4,91                                      |
| 900                               | 20                             | 27,7                          | 7,70   | 7,48                                      |
| <hr/>                             |                                |                               |  |   |
| 100                               | 20                             | 41,5                          | 2,58   | 2,51                                      |
| 400                               | 20                             | 41,5                          | 5,17   | 5,02                                      |
| 900                               | 20                             | 41,5                          | 7,90   | 7,69                                      |

Les résultats du tableau N° 8 sont d'autre part représentés graphiquement sur les figures N° 14 (13,8 mA cm<sup>-2</sup>) et N° 15. Les domaines d'erreur de la figure N° 14 représentent les écarts moyens des mesures indépendantes. Les figures mettent clairement en évidence la relation linéaire entre  $k$  et  $\omega^{1/2}$ , ce qui correspond à une réaction contrôlée par le transfert de masse, et ceci pour tout le domaine considéré, sauf à la limite de  $\omega = 0$ . Mais la divergence constatée à ce point s'explique facilement par les remarques suivantes : la convection à une électrode tournante est décrite par la somme de deux termes :

— l'un dû à la rotation de l'électrode (convection forcée),

— l'autre dû à la variation de masse spécifique de la solution au voisinage de l'électrode, variation causée par l'appauvrissement de la couche cathodique en ions métalliques (convection naturelle). Or, l'une des suppositions à la base de l'établissement de la relation de Levich est que le terme de convection naturelle est

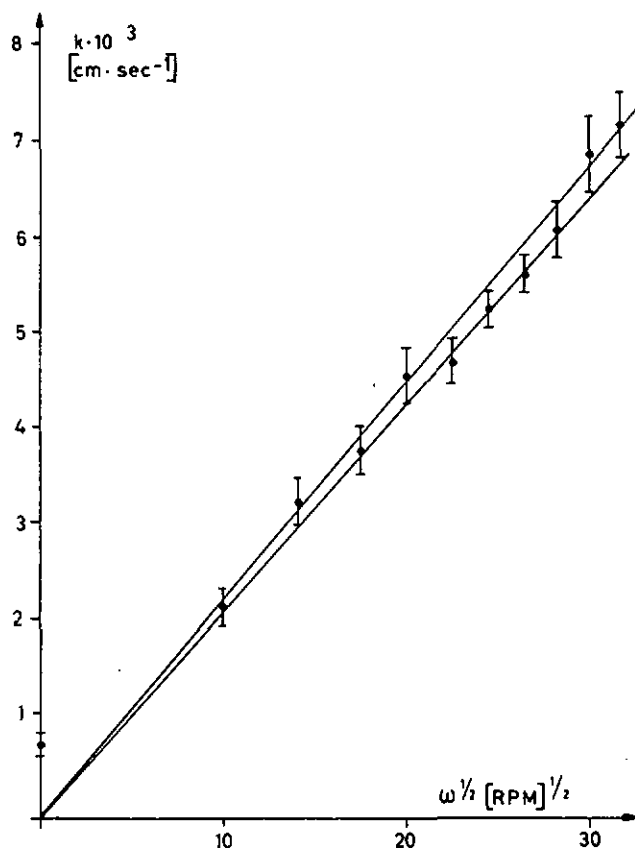


Fig. 14. Flux de thiourée sur une cathode de cuivre en fonction de la racine du nombre de tours par minute, à 13,8 mA cm<sup>-2</sup>.

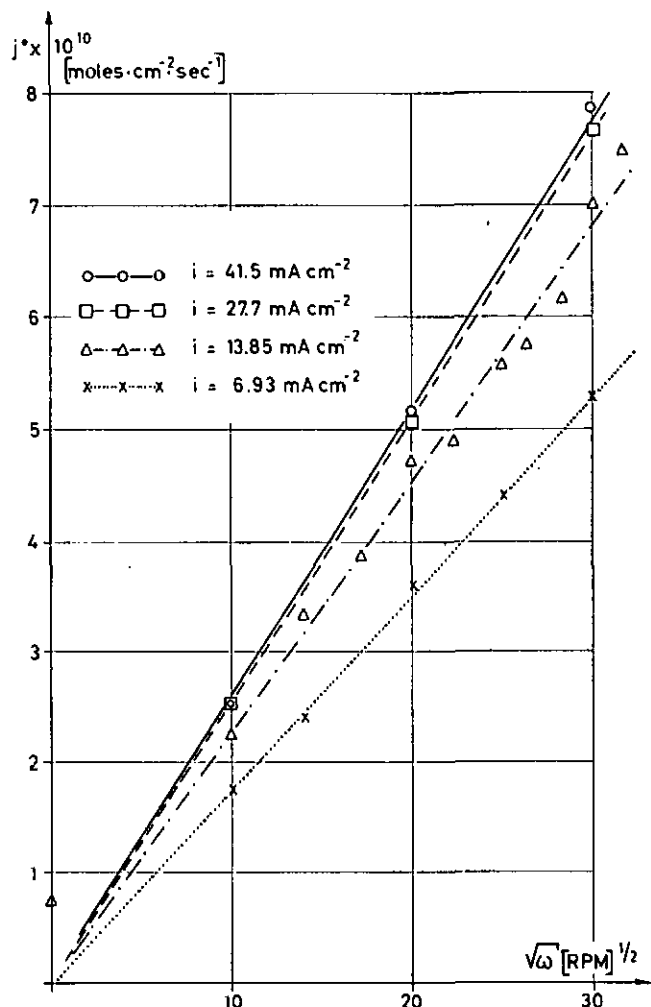


Fig. 15. Récapitulatif des résultats obtenus pour l'influence de l'agitation sur le flux de thiourée à une cathode de cuivre.

négligeable par rapport à celui de convection forcée, ce qui n'est évidemment pas le cas ici. Cette relation ne s'applique donc pas au point d'abscisse  $\omega = 0$ .

Si l'on exprime les vitesses de rotation en radian par seconde — ce qui revient à multiplier l'échelle des abscisses par 0,324 — on obtient pour la pente des droites représentatives les valeurs données au tableau N° 9.

TABLEAU N° 9

| i    | $\alpha_{\min} \cdot 10^3$ | $\alpha_{\max} \cdot 10^3$ | $\alpha_{\text{moyen}} \cdot 10^3$ |
|------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 6,9  | 0,51                       | 0,55                       | 0,53                               |
| 13,8 | 0,67                       | 0,69                       | 0,68                               |
| 27,7 | 0,76                       | 0,78                       | 0,77                               |
| 41,5 | 0,76                       | 0,80                       | 0,78                               |

$$[\alpha] = \text{rad}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2} \cdot \text{cm}$$

L'influence de la convection forcée sur la consommation de thiourée à une cathode de cuivre est donc décrite par la relation :

$$k = \alpha \cdot \Omega^{1/2}$$

b) Influence de la concentration initiale : Les valeurs moyennes des mesures effectuées sont reportées au tableau N° 10.

TABLEAU N° 10

| $c_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | i<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^3$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|---|
| 10                                | 400                               | 13,8                        | 2,10  | 4,07                                      |
| 20                                | 400                               | 13,8                        | 4,37  | 4,25                                      |
| 50                                | 400                               | 13,8                        | 10,2  | 3,98                                      |
| 100                               | 400                               | 13,8                        | 20,4  | 3,98                                      |
| 200                               | 400                               | 13,8                        | 42,0  | 4,10                                      |

On peut constater que dans les limites des erreurs expérimentales (la valeur de k est donnée à  $\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$  cm sec<sup>-1</sup>), le coefficient de transfert de masse est constant dans le domaine considéré. Cette constatation permet d'accroître le domaine de validité de l'équation d'appauvrissement établie dans le précédent alinéa

pour la concentration unique  $c_{in} = 20\text{mg/l}$  :  $k = \alpha \Omega^{1/2}$ , au domaine :  $1 < c_{in} < 200 \text{ mg/l}$ .

c) Influence de la densité de courant : Les moyennes des valeurs mesurées sont reportées au tableau N° 11 pour 4 valeurs de la vitesse de rotation. Ces valeurs ont été regroupées dans la figure N° 16, qui montre que sur un assez large domaine (de 15 à 40 mA cm<sup>-2</sup>) le flux de thiourée à l'électrode ne dépend pratiquement pas de la densité de courant. Par contre, à faibles densités ( $i < 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ce flux diminue de façon significative.

INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT

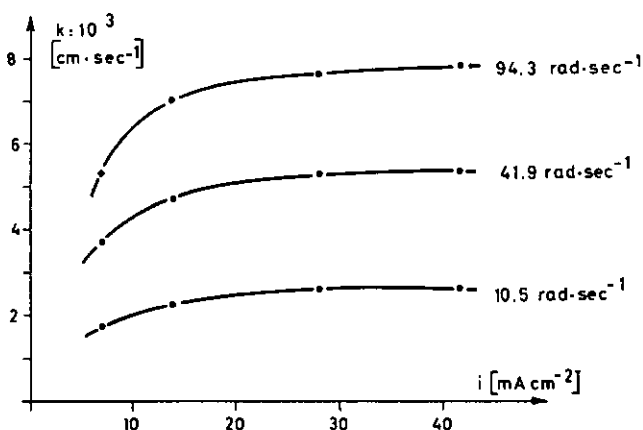


Fig. 16. Influence de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée à une cathode de cuivre.

Cette dépendance de i et de k a été mise en évidence par plusieurs auteurs jusqu'ici. Exprimons la relation entre i et k sous la forme suivante :

$$k \sim i^a$$

On aura selon cette notation les relations suivantes :

- a = 0 k indépendant de i,
- a ≠ 0 k dépendant de i,
- a = 1 k proportionnel à i.

TABLEAU N° 11

| i<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | $c_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^{-3}$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| 7,0                         | 20                                | 100                               | 1,75  | 1,70   |
| 13,8                        | 20                                | 100                               | 2,24  | 2,18   |
| 27,6                        | 20                                | 100                               | 2,53  | 2,46   |
| 41,5                        | 20                                | 100                               | 2,56  | 2,49   |
| 7,0                         | 20                                | 400                               | 3,61  | 3,51   |
| 13,8                        | 20                                | 400                               | 4,70  | 4,57   |
| 27,6                        | 20                                | 400                               | 5,13  | 4,99   |
| 41,5                        | 20                                | 400                               | 5,19  | 5,05   |
| 7,0                         | 20                                | 900                               | 5,31  | 5,17   |
| 13,8                        | 20                                | 900                               | 7,02  | 6,82   |
| 27,6                        | 20                                | 900                               | 7,71  | 7,50   |
| 41,5                        | 20                                | 900                               | 7,84  | 7,62   |

Des indications fournies par la littérature, on peut tirer les indications suivantes concernant les valeurs de  $a$  : *Foulke et Kardos* (19) trouvent, pour un additif acétylénique dans un bain de Watts, et entre les limites 2 et 9 A dm<sup>-2</sup> une courbe qualitativement très semblable à celles que nous avons obtenues (*figure N° 16*), caractérisée par les valeurs extrêmes de  $a$  :  $0,18 < a < 0,25$ . *Beacom et Riley* (21) obtiennent par dosage d'additifs tracés dans un dépôt de nickel les deux valeurs suivantes :

soufre de l'allyle-sulfonate de sodium  $a = 0,6$ ,  
carbone du bromure de N-allyle quinaldinium  $a = 0,35$ ,  
pour des densités de courant de  $1 < i < 9$  A dm<sup>-2</sup>.

Par la même méthode, *Edwards* (22) obtient pour la thiourée dans un bain de Watts un exposant  $a$  plus près de la valeur théorique de zéro :  $a = 0,08$ , alors que pour la saccharine ou la p-toluènesulfonamide, il obtient un  $a \neq 0$ .

On voit donc, qu'à part *Edwards* (22) dans un cas particulier, les auteurs n'ont pas obtenu la valeur  $a = 0$  qui correspondrait à l'hypothèse d'une réaction contrôlée par le transfert de masse. Nos résultats reflètent eux aussi cette anomalie : si l'on reporte les courbes de la *figure N° 16* en échelle doublement logarithmique, on n'obtient pas des droites, mais des courbes semblables à celle reportée à la *figure N° 17* pour le cas de  $\omega = 400$  RPM. La pente de cette courbe est identique à l'exposant  $a$ , et l'on voit que sa valeur passe progressivement de  $a = 0,5$  à  $a = 0$ , lorsqu'on augmente la densité de courant.

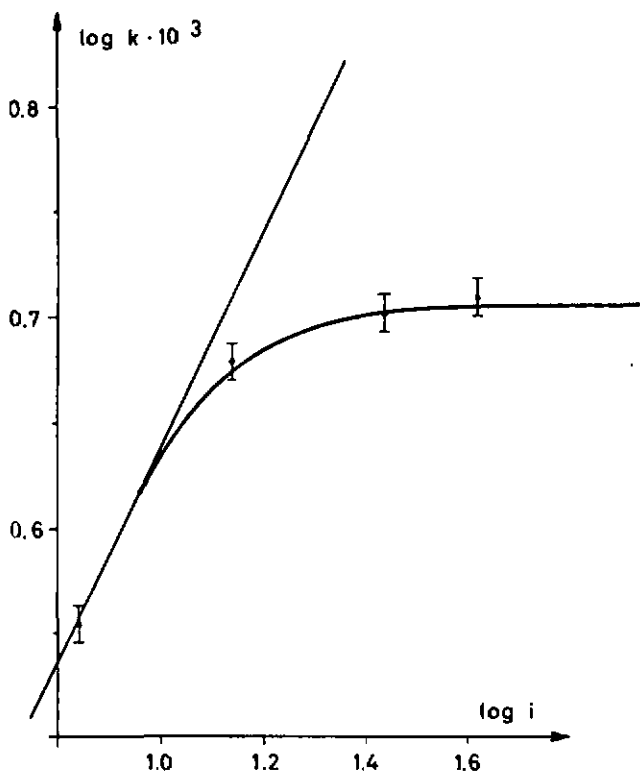


Fig. 17. Influence de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée à une cathode de cuivre. Echelle logarithmique.

En résumé, nos mesures ont montré que le flux de thiourée à la cathode de cuivre  $j^*$ , était indépendant de la densité de courant aux valeurs élevées ( $i > 15$  mA cm<sup>-2</sup>), mais qu'aux valeurs inférieures il existait une dépendance entre  $i$  et  $j^*$ , non conforme à l'hypothèse d'un contrôle par le transfert de masse, mais retrouvée par la plupart des auteurs.

Seul *Edwards* (22) a discuté cette dépendance de  $i$  et de  $j$ . Il l'attribue à la variation de viscosité de la couche de diffusion, qui est plus pauvre en constituants métalliques à hautes densités de courant, ce qui favoriserait le transfert de la molécule d'additif. Cet effet peut être estimé, dans notre cas, en calculant, au moyen des formules développées par *Fenech et Tobias* (68), quelle est la variation de la viscosité et du coefficient de diffusion  $D$  (\*) dus à un appauvrissement donné de la couche de diffusion, puis en introduisant ces valeurs dans la relation de *Levich*, donnant le courant limite de diffusion. En effectuant ce calcul, on s'aperçoit que non seulement cet effet est négligeable, mais que de plus, il irait dans l'autre sens. En supposant les valeurs suivantes :

à faibles densités de courant  $c_0 = c_e = 1$  n,  
à hautes densités de courant  $c_0 = 1$  n,  $c_e = 0,1$  n,

le courant est de 2% supérieur à faibles densités de courant. Cette explication n'est donc pas satisfaisante dans notre cas. On peut avancer à notre sens deux hypothèses pour expliquer la dépendance constatée entre  $i$  et  $k$ . Ce sont :

- Le courant limite n'est pas atteint aux faibles valeurs de  $i$ .
- La contribution de la migration n'est pas négligeable.

Nous allons développer chacun de ces deux points.

a) Si aux faibles valeurs de la densité de courant, le courant limite de diffusion n'est pas atteint, on doit s'attendre à ce que  $k$  dépende de  $i$ .

L'observation reportée plus haut, que même à basse densité de courant,  $k$  reste proportionnel à  $\omega^{1/2}$ , n'est pas suffisante pour démontrer que le courant limite est atteint. En effet, cette proportionnalité implique que  $j^*$  ne dépend que de  $\frac{1}{\delta_N}$  dans la relation :

$$j^* = D \frac{c_0 - c_e}{\delta_N}$$

Or cette condition peut être remplie si  $c_0$  est différent de 0 mais constant. Pour savoir si le flux mesuré correspond à la valeur limite, il est nécessaire d'examiner aussi la constance du coefficient  $k$ , tel que nous l'avons défini plus haut (IV.2.b.). Nous avons effectué une série de mesures à faibles densités de courant pour déterminer la valeur de ce coefficient, et nous avons été conduit aux valeurs reportées dans le tableau N° 12. Les mesures de ce tableau, comparées à celles données pour  $k$  dans le tableau N° 10, laissent apparaître une diminution lente du coefficient  $k$  avec l'augmentation de la concentration  $c_{in}$ . Il est donc probable que la valeur du courant limite de diffusion ne soit pas atteinte aux faibles densités de courant. Remarquons cependant que, si l'augmentation de  $k$  semble être statistiquement signi-

TABLEAU N° 12

| $c_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | $i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^{-3}$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| 10                                | 6,9                           | 400                               | 1,88  | $3,7 \pm 0,3$                                |
| 20                                | 6,9                           | 400                               | 3,61  | $3,5 \pm 0,3$                                |
| 100                               | 6,9                           | 400                               | 16,7  | $3,3 \pm 0,3$                                |
| 200                               | 6,9                           | 400                               | 31,8  | $3,1 \pm 0,3$                                |

\* Nous supposons dans cette estimation que la variation du coefficient de diffusion du Cu<sup>+2</sup> avec la concentration est la même que celle de la thiourée.

ficative, elle n'est que peu supérieure aux limites d'erreur, et les conclusions sont entachées d'incertitude.

b) La contribution de la migration peut être estimée à partir du nombre de transport du complexe que nous avons déterminé plus haut (III. 6 et tableau N° 6). Le flux de migration (moles/cm<sup>2</sup>sec) est donné en première approximation par l'expression  $i_n/zF$  où  $F$  est la constante de Faraday et  $z$  le nombre de charges élémentaires du complexe que nous supposons égal à un. En admettant que  $n_c$  est proportionnel à la concentration de la thiourée on obtient ainsi que le flux de migration représente moins de 1% du flux  $j^*$  pour toutes les expériences de la figure 16 et du tableau 11. Cependant, cette estimation est quelque peu incertaine du fait que le nombre de transport a été déterminé dans un domaine de concentrations de thiourée fort différent de celui des mesures de la figure 16 et du tableau 11. C'est pourquoi nous avons entrepris des mesures d'appauvrissement en thiourée dans un bain 5 n en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 1 n en CuSO<sub>4</sub>, c'est-à-dire un bain ayant une conductivité beaucoup plus élevée que le bain normal, pour lequel le nombre de transport du complexe (et par conséquent la contribution de la migration au flux total) devrait être 4 à 5 fois plus petite que pour le bain normal. Les valeurs obtenues dans ces conditions sont reportées au tableau N° 13 ainsi qu'à la figure 18, où nous comparons les résultats pour le bain de haute

TABLEAU N° 13

| $i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | $c_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^3$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| 6,93                          | 20                                | 400                               | 5,31  | 5,2 ± 0,3                                 |
| 13,8                          | 20                                | 400                               | 5,27  | 5,1 ± 0,3                                 |
| 20,8                          | 20                                | 400                               | 5,02  | 4,9 ± 0,3                                 |
| 27,7                          | 20                                | 400                               | 4,87  | 4,8 ± 0,3                                 |

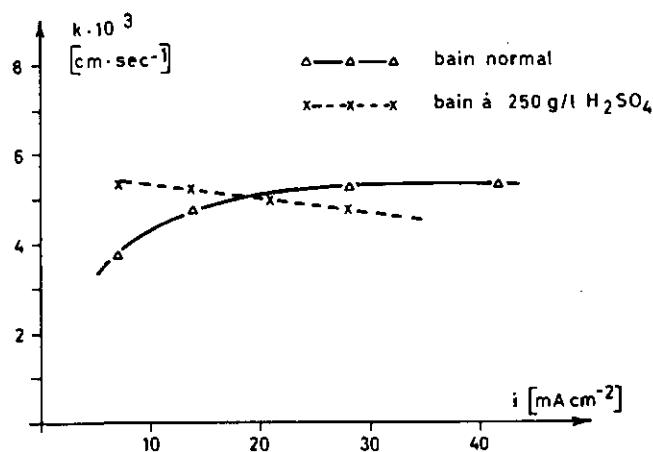


Fig. 18. Influence de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée à une cathode de cuivre. Comparaison de deux bains de conductivité différente : trait plein : bain normal, trait pointillé : bain à 250 g l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

conductivité avec ceux pour le bain normal. Il apparaît clairement que la « constance » de  $k$  a été améliorée par rapport au bain normal. Ceci pourrait nous inciter à penser que l'influence de la migration n'est peut-être malgré tout pas négligeable. Cependant, comme nous le verrons plus loin (p. 22), on peut aussi expliquer d'une autre manière (à savoir par une influence de l'acide sulfurique sur la surtension de dépôt du cuivre) la différence entre le comportement de la solution à haute conductivité et celui du bain normal. Il ressort de la discussion ci-dessus que deux effets (contribution de la migration,  $c_e$  différent de zéro) pourraient contribuer à rendre  $k$  indépendant de  $i$ .

Les quelques mesures effectuées ainsi que le domaine d'erreur relativement important de chacune d'elles ne permettent pas de préciser de quelle manière ces deux effets se combinent pour rendre compte du phénomène tel qu'il est représenté aux figures N° 16 et N° 17.. Il semble d'ailleurs que chacun des deux effets décrits, ou leur combinaison ne permettent pas de rendre compte, même qualitativement, de l'allure générale de la dépendance liant  $k$  et  $i$ . Nous énoncerons au prochain paragraphe une hypothèse permettant une explication qualitative; mais relevons cependant dès maintenant les deux points suivants :

a) Sur un large domaine de densités de courant élevées,  $k$  est indépendant de  $i$ , ainsi que le prévoient les théories simples.

b) Il est connu des praticiens que l'effet recherché lors de l'adjonction d'un additif ne se marque que dans des limites assez étroites et de densités de courant et de concentration (69) (70) (71). Or, pour la thiourée, nous avons pu observer que l'effet sur le dépôt se marque surtout entre 20 et 50 mA cm<sup>-2</sup> (dépôt brillant), c'est-à-dire dans le domaine où  $k$  est indépendant de  $i$ .

#### IV.4. Consommation de thiourée à une anode de cuivre

L'appauvrissement d'un bain galvanique en additif par oxydation anodique, n'est pas en rapport direct avec les problèmes que nous nous proposons de traiter. Cependant, afin de mieux connaître le système que nous désirions étudier (cuivre-thiourée) nous avons

TABLEAU N° 14

| $c_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^{-3}$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| 20                                | 100                               | 13,8                          | 3,58  | 3,48   |
| 20                                | 200                               | 13,8                          | 6,15  | 5,98   |
| 20                                | 400                               | 13,8                          | 9,1   | 8,9  |
| 20                                | 600                               | 13,8                          | 10,8  | 10,5   |
| 20                                | 900                               | 13,8                          | 12,9  | 12,6   |

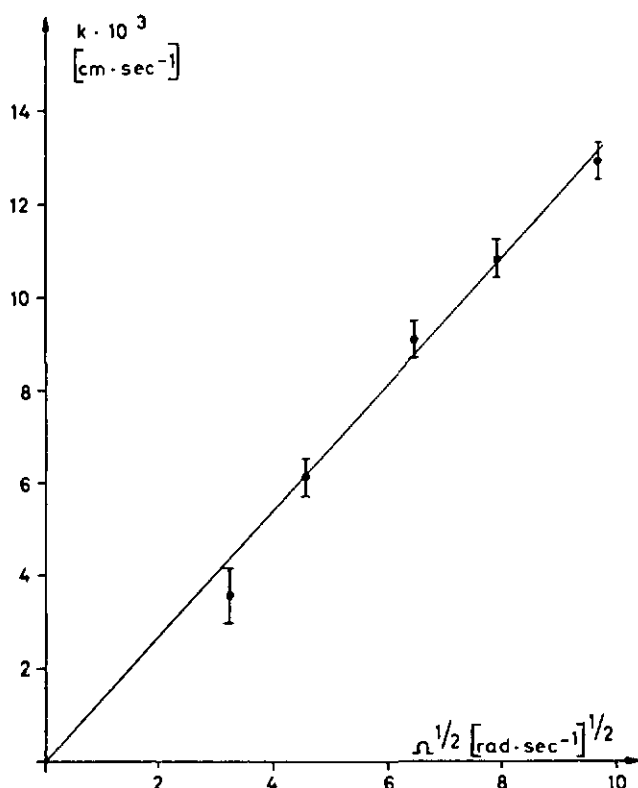


Fig. 19. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée à une anode de cuivre.

trouvé intéressant d'effectuer quelques mesures concernant cet aspect du problème.

a) *Influence de la vitesse de rotation de l'électrode :*

Les valeurs mesurées sont regroupées au tableau N° 14, et à la figure N° 19, qui montre que dans ce cas également, on trouve une relation linéaire entre  $\omega^{1/2}$  et  $k$ . La pente de la droite, après conversion des échelles, ( $\Omega$  en rad sec<sup>-1</sup>, ordonnée :  $k$  en cm sec<sup>-1</sup>) est de

$$\alpha = 1,29 \cdot 10^{-3} \quad [\alpha] = \text{rad}^{1/2} \text{sec}^{-1/2} \text{cm}.$$

Le phénomène de consommation anodique de thiourée est donc décrit, comme la consommation cathodique par une équation du type :

$$k = \alpha \Omega^{1/2}.$$

b) *Influence de la concentration de départ :*

Les valeurs mesurées sont consignées dans le tableau N° 15, qui montre que dans les limites d'erreur, le coefficient  $k$  est constant, permettant ainsi de conclure à une consommation de la thiourée limitée par la diffusion. Nous n'avons pas entrepris, dans ce cas, d'étude de l'influence de la densité de courant sur le flux d'additif à l'électrode.

TABLEAU N° 15

| $C_{in}$<br>[mg l <sup>-1</sup> ] | $i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | $j^* \cdot 10^{10}$<br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k \cdot 10^{-3}$<br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| 5                                 | 13,8                          | 400                               | 2,26  | 8,8  |
| 20                                | 13,8                          | 400                               | 9,10  | 8,8  |
| 200                               | 13,8                          | 400                               | 89,4  | 8,7  |

Il convient de relever ici une anomalie dans les coefficients de transport de masse mesurés. Aussi bien dans le cas du transport de la thiourée vers la cathode, que dans celui du transport vers l'anode, les vitesses de disparition mesurées, et l'influence des divers paramètres sur celles-ci indiquent que la vitesse à laquelle l'additif est consommé est contrôlée par la diffusion. Les coefficients  $k$  devraient donc être les mêmes pour ces deux «directions» de transport (\*). Or, nous avons mesuré les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} k_{\text{cathodique}} &= 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm sec}^{-1} \\ k_{\text{anodique}} &= 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm sec}^{-1} \end{aligned}$$

(valeurs pour 400 RPM, 20 mg l<sup>-1</sup>, 13,8 mA cm<sup>-2</sup>), soit une valeur de 47% inférieure pour le cas cathodique. Dans le cadre des connaissances acquises jusqu'ici, et des différentes hypothèses avancées dans l'étude du système cuivre-thiourée, cette divergence ne peut pas être expliquée. Nous allons cependant essayer d'en rendre compte, en avançant une hypothèse vraisemblable, bien que non confirmée.

La thiourée, sous forme de complexe, est consommée à une vitesse contrôlée par la diffusion, aussi bien à la cathode qu'à l'anode. Sur cette dernière, la thiourée est oxydée, probablement en fds, et elle disparaît de la solution. A la cathode par contre, la thiourée n'est pas entièrement réduite, au fur et à mesure de son arrivée sur l'électrode, en un produit ne possédant pas le groupe chromophorique caractéristique ( $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ), mais est partiellement régénérée, soit sous forme de thiourée, soit sous forme d'un produit réduit, mais possédant des caractéristiques spectrales analogues. Ce produit se complexe à nouveau avec un ion  $\text{Cu}^{+1}$ , et est ainsi

(\*) Le coefficient de transfert de masse cathodique devrait être, ainsi que nous l'avons vu, être supérieur, du fait de la contribution de la migration.

« recyclé ». On aurait donc, selon cette hypothèse, deux réactions cathodiques, la proportion de chacune d'entre elles étant fixée par le potentiel. La réaction conduisant à une régénération de la thiourée serait plus importante à faible surtension cathodique.

Cette hypothèse permet d'expliquer les différentes anomalies constatées dans le système étudié :

— Le coefficient de transfert cathodique est apparemment plus faible que l'anodique, puisqu'une partie de la thiourée transportée vers la cathode est « recyclée ».

— A faible densité de courant, donc à faible surtension cathodique, la réaction de « recyclage » est importante, et le coefficient de transfert de masse apparent dépend du potentiel. A surtension cathodique plus élevée (correspondant à des densités de courant  $i > 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ), cette réaction de recyclage atteint un taux qui ne varie plus.

— Il est connu depuis longtemps (72) (73) que l'adjonction d'un excès d'acide sulfurique dans un électrolyte à base de sulfate de cuivre, augmente la surtension. Dans les mesures en électrolyte à haute conductivité ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 n), non seulement nous avons diminué la contribution de la migration, mais aussi, du fait du potentiel plus négatif auquel s'est produit le dépôt, nous avons rendu la réaction de « recyclage » constante.

L'hypothèse énoncée ci-dessus possède les deux avantages suivants :

— Elle est vraisemblable et cohérente avec les éléments que nous a fournis l'étude du transfert de la thiourée.

— Elle rend compte des diverses anomalies constatées dans l'étude de ce système.

Elle possède par contre l'inconvénient de ne pas pouvoir être confirmée par les éléments expérimentaux que nous avons réunis jusqu'ici, et d'être donc, pour l'instant, relativement arbitraire.

**IV.5. Consommation de thiourée lors de la déposition du nickel**

Nous avons étudié avec la méthode proposée un autre système que la déposition du cuivre en présence de thiourée, problème qui nous intéressait au premier chef, et ceci pour les raisons suivantes :

1. Il convenait de montrer que notre méthode était assez souple pour pouvoir s'appliquer à d'autres cas que celui pour lequel elle avait été développée.

2. Du fait, d'une part de l'importance commerciale des dépôts de nickel, d'autre part de l'emploi fréquent de la thiourée dans les bains de nickelage, le problème de la cinétique de transport de cet additif vers une cathode de nickel, a fait l'objet de quelques travaux parus, et que nous avons mentionnés plus haut. Successivement Rogers et al (74), Edwards (22) et Kruglikov et al (15) démontrent que le transport de la thiourée est, dans ce système, limité par la diffusion. De ce fait, l'étude de la consommation de la thiourée dans un bain de Watts revêtait pour nous la forme d'un contrôle de notre méthode.

La détermination de la thiourée dans un bain de Watts se différencie de la méthode que nous avons décrite pour le bain de cuivrage par les deux points suivants :

— La thiourée ne semble pas faire avec les ions  $\text{Ni}^{+2}$  de complexes à absorption caractéristique, dans le domaine de longueurs d'onde envisagé.

— Le bain de Watts, transparent dans l'UV, se prête facilement à une étude directe de la bande propre de la thiourée à 237 nm (voir tableau N° 4). Ce domaine assez large de transparence à l'UV lointain, permet d'ailleurs d'étendre notablement le champ d'application

de la méthode photométrique de détermination des additifs dans le bain de *Watts*. Nombreux sont en effet les additifs organiques qui possèdent dans l'UV lointain une bande d'absorption caractéristique. Le bain de *Watts* que nous avons utilisé pour les mesures, effectuées à la température ambiante, que nous reporterons plus loin avait la composition suivante :

NiSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O 200 g l<sup>-1</sup>  
 NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 60 g l<sup>-1</sup>  
 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40 g l<sup>-1</sup>  
 pH 3,53.

a) *Influence de l'agitation* : Les mesures effectuées sont groupées au tableau N° 16, et représentées graphiquement à la figure N° 20, qui montre que dans ce cas

TABLEAU N° 16

| RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | c <sub>in</sub><br>[mg l <sup>-1</sup> ] | i<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | j* · 10 <sup>10</sup><br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | k · 10 <sup>3</sup><br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------|--|-----------------------------|---|--|
| 100                               | 5  | 8,3                         | 0,422   | 1,64   |
| 250                               | 5  | 8,3                         | 0,661   | 2,58   |
| 400                               | 5  | 8,3                         | 0,836   | 3,26   |
| 600                               | 5  | 8,3                         | 1,01  | 3,94   |
| 900                               | 5  | 8,3                         | 1,26  | 4,90   |

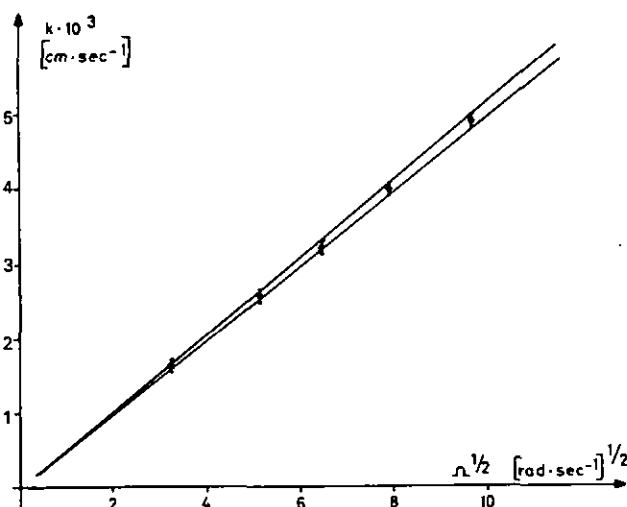


Fig. 20. Influence de la vitesse de rotation d'une cathode de nickel sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée.

également, on obtient entre  $k$  et  $\omega^{1/2}$  une relation linéaire. En exprimant, comme ci-dessus les vitesses de rotation en rad sec<sup>-1</sup>, et en prenant le coefficient de transfert de masse  $k$  [cm sec<sup>-1</sup>] comme mesure de la décroissance exponentielle de la concentration, on est conduit aux valeurs suivantes de la pente de la droite :

$$\alpha_{\max} = 0,525 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{\alpha} = 0,515 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^{-1/2} \text{ sec}^{-1/2} \text{ cm}$$

$$\alpha_{\min} = 0,505 \cdot 10^{-3}$$

le phénomène d'appauvrissement est décrit par la relation :

$$k = \alpha \Omega^{1/2}$$

b) *Influence de la concentration de départ* : Nos mesures sont données dans le tableau N° 17, qui montre que les coefficients  $k$  sont constants, sauf peut-être à  $c_{in} = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , mais cette valeur nous surprend, et nous n'excluons pas la possibilité qu'il s'agisse d'une mesure perturbée.

TABLEAU N° 17

| c <sub>in</sub><br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | i<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | j* · 10 <sup>10</sup><br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | k · 10 <sup>3</sup><br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|---|--|
| 2  | 400                               | 4,15                        | 0,329   | 3,19   |
| 5  | 400                               | 4,15                        | 0,816   | 3,18   |
| 10                                       | 400                               | 4,15                        | 1,63  | 3,18   |
| 20                                       | 400                               | 4,15                        | 3,21  | 3,12   |
| 40                                       | 400                               | 4,15                        | 6,28  | 3,08   |
| 50                                       | 400                               | 4,15                        | 7,32  | 2,85   |

La constance du coefficient  $k$  indique donc, dans ce cas également un transport de masse contrôlé par la diffusion.

c) *Influence de la densité de courant* : Nous avons groupé les mesures effectuées dans le tableau N° 18 et sur la figure N° 21. On remarquera ici, que dans le cas

TABLEAU N° 18

| i<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] | c <sub>in</sub><br>[mg l <sup>-1</sup> ] | RPM<br>[tours min <sup>-1</sup> ] | j* · 10 <sup>10</sup><br>[mole cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] | k · 10 <sup>3</sup><br>[cm sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------|--|-----------------------------------|---|--|
| 4,15                        | 5  | 400                               | 0,816   | 3,18   |
| 8,3                         | 5  | 400                               | 0,836   | 3,26   |
| 10,9                        | 5  | 400                               | 0,849   | 3,30   |
| 13,8                        | 5  | 400                               | 0,861   | 3,35   |

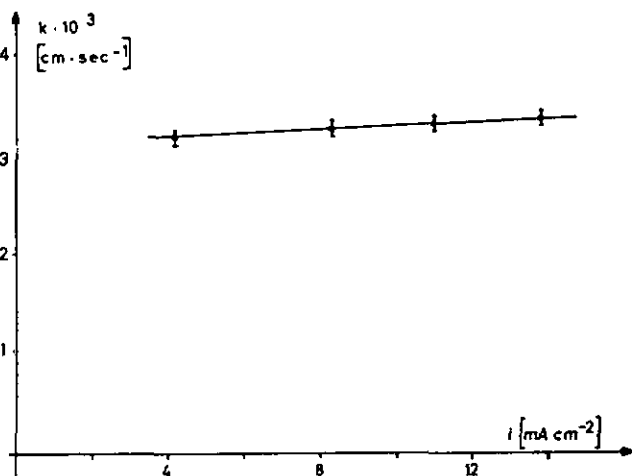


Fig. 21. Influence de la densité de courant sur le coefficient de transfert de masse de la thiourée à une cathode de nickel.

du nickel également, le flux de thiourée n'est pas absolument indépendant de la densité de courant. Nous avons discuté plus haut, à propos de la déposition du cuivre (voir IV.3.c.), les éléments qui pouvaient contribuer à expliquer cette dépendance. Pour ce qui est de la contribution de la migration, il n'est pas exclu qu'elle intervienne aussi, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un complexe cationique, ce qui rend l'influence de ce phénomène peu probable. La variation de la viscosité et du coefficient de diffusion dû à l'appauvrissement en constituants métalliques de la couche de diffusion, peut également intervenir, la dépendance mesurée entre  $k$  et  $i$ , étant très faible. Quoiqu'il en soit, dans le cas du nickel comme dans celui du cuivre, le nombre restreint de mesures ne per-

met pas une estimation quantitative des divers phénomènes pouvant entrer en ligne de compte, mais permet seulement de mettre en évidence leur existence.

Pour le cas de la thiourée dans un bain de *Watts*, nous avons relevé plus haut (IV.3.c.) qu'*Edwards* (22) a déterminé une certaine influence de la densité de courant sur le flux de la thiourée, qui, exprimée par l'exposant  $a$  de la relation  $k \sim i^a$ , conduit à la valeur  $a = 0,08$ . Les valeurs données au tableau N° 18 permettent de calculer pour nos mesures :  $a = + 0,04$ . Vu les méthodes très différentes employées pour son obtention, le résultat peut être considéré comme révélant un accord satisfaisant entre nos mesures et celles d'*Edwards*.

#### IV.6. Discussion et conclusions

Les expériences décrites dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence trois cas de transport d'un additif organique, la thiourée, au courant limite de diffusion. Deux des grandeurs accessibles par nos mesures s'accordent bien à cette hypothèse. Ce sont d'une part la relation linéaire entre  $k$  et  $\Omega^{1/2}$ , et d'autre part la constance du coefficient  $k$ , dans des conditions données. La conjugaison de ces deux critères constitue, pensons-nous, un moyen rapide et univoque pour déterminer si le flux de diffusion mesuré atteint sa valeur limite  $j_{lim}$ . L'existence du courant limite de diffusion devrait, selon la théorie, impliquer un troisième critère : l'indépendance de  $k$  et de  $i$ . Dans nos mesures, nous avons constaté que la valeur de ce critère était nettement moins bonne. La dépendance constatée entre  $i$  et  $k$  ne peut s'expliquer que par une hypothèse (réaction cathodique double), qui bien que simple, ne peut pas être vérifiée. Dans les trois cas que nous avons étudié, la vitesse de consommation de la thiourée vers une électrode tournante, peut être décrite par une seule équation :

$$k = \alpha \Omega^{1/2},$$

avec les valeurs suivantes du coefficient  $\alpha$  :

$$\begin{aligned} \text{Cu}_{\text{cathodique}} &: \alpha = 0,76 \cdot 10^{-3} \\ \text{Cu}_{\text{anodique}} &: \alpha = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad [\alpha] = \text{rad}^{-1/2} \text{sec}^{-1/2} \text{cm} \\ \text{Ni}_{\text{cathodique}} &: \alpha = 0,51 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Pour le cas du  $\text{Cu}_{\text{cathodique}}$ , où la densité de courant joue, aux faibles valeurs tout au moins, un rôle non négligeable, le facteur  $\alpha$  n'est une constante qu'aux valeurs  $i > 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pour le  $\text{Cu}_{\text{anodique}}$ , le coefficient  $\alpha$  n'a été déterminé qu'à la seule valeur  $i = 13,8 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Si la constatation qu'un additif est transporté au courant limite de diffusion possède en soi quelque intérêt, c'est particulièrement dans le cadre de la théorie du nivellement (leveling (\*)) qu'elle devient importante. Le nivellement est une propriété que peuvent avoir certains bains galvaniques, et qui permet d'obtenir des dépôts plus épais sur les parties en retrait d'une surface, que sur les aspérités de celle-ci, ceci sur une échelle microscopique. Les bains nivelants possèdent dans la pratique une importance et une valeur considérables, car ils permettent de diminuer dans une large mesure les frais de production. D'un point de vue phénoménologique, on peut résumer brièvement les

résultats expérimentaux par les trois constatations suivantes :

— Le nivellement vrai est causé par des additifs au bain galvanique (additif de nivellement = leveling agent).

— Tous les additifs de nivellement diminuent la polarisation cathodique (\*).

— Les additifs de nivellement sont incorporés dans le dépôt (codéposition), et ceci à un taux plus élevé sur les aspérités que dans les creux.

La théorie généralement admise actuellement, qui permet de rendre compte du nivellement lui-même, et des phénomènes annexes qui l'accompagnent, est due indépendamment à *Watson et Edwards* (75) d'une part, et à *Kardos et Foulke* (19) (76) d'autre part, qui arrivent au même résultat, mais par des voies sensiblement différentes. Du fait du support théorique, et de la rigueur qu'ont apporté *Kardos et Foulke* à leur exposé, la théorie du nivellement a pris leur nom (15) (\*\*).

Selon ces auteurs, la couche de diffusion est plus épaisse au-dessus des micro-creux qu'au-dessus des micro-aspérités. L'additif, par la surtension cathodique qu'il provoque, peut bloquer la croissance du dépôt à certains endroits (aspérités), tant qu'il existe sur la surface d'autres endroits où sa concentration est moins élevée (creux). C'est donc la vitesse de diffusion de l'additif qui contrôle la réaction (diffusion controlled reaction), et le transport de l'additif au courant limite de diffusion devient une condition nécessaire de l'apparition du nivellement. Jusqu'ici, comme nous l'avons relevé plus haut, les preuves que le courant de diffusion de l'additif atteignait sa valeur limite existaient, bien que peu nombreuses, mais étaient sujettes à certaines réserves. Nous pensons que pour les cas que nous avons étudiés ici (déposition du cuivre et du nickel en présence de thiourée), notre travail apporte une preuve directe et quantitative du bien-fondé d'une des implications de la théorie du nivellement : le contrôle de la vitesse d'incorporation de l'additif par le transport de masse.

*Kruglikov et al* (15), dans une étude sur le nivellement des dépôts de Ni et de Cu en présence de divers additifs, ont conclu, par étude des courbes de surtension du bain de cuivrage acide en présence de thiourée, que la réaction de cet additif à l'électrode n'était pas contrôlée par la diffusion. Nos mesures infirment cette conclusion, et nous pouvons au contraire affirmer qu'à partir de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , l'incorporation de la thiourée est contrôlée par sa vitesse de diffusion. Aux densités de courant plus faibles, nos conclusions, bien qu'un peu moins assurées, permettent cependant de conclure que la diffusion, si elle n'est pas le seul phénomène qui contrôle la réaction, reste cependant le phénomène principal, ainsi que le montrent d'une part la linéarité entre  $k$  et  $\Omega^{1/2}$ , et d'autre part, la constance du coefficient  $k$ , qui reste acceptable dans les limites d'erreur expérimentales, même aux faibles densités de courant. Une autre conclusion des mêmes auteurs, et qui concerne le transport de la thiourée au courant limite de

(\*) Les travaux et les théories existants sur le problème du nivellement sont surtout l'œuvre de chercheurs anglo-saxons, qui ont introduit une terminologie particulière, pour laquelle il est souvent délicat de trouver des équivalents. C'est pourquoi nous pensons utile de citer parfois entre parenthèses le terme anglais correspondant au mot français employé. Pour la définition rigoureuse des termes anglais, on se reportera à l'article de *Kardos et Foulke* (19).

(\*) Il est préférable d'employer le terme de diminution du potentiel cathodique, lorsqu'il change vers des valeurs plus négatives. On a dans ce cas une diminution de la polarisation et du potentiel, mais une augmentation de la surtension. Cette convention simple n'est pas toujours observée.

(\*\*) Rappelons ici qu'il existe une autre théorie du nivellement, due à *Thomas* (77), développée et complétée par *Beacom et Riley* (21). Cette théorie est généralement considérée comme dépassée, bien qu'aucune expérience décisive ne permette de l'affirmer.

diffusion lors de l'électrodéposition du nickel, conclusion identique à celle de *Edwards* (22), a été pleinement confirmée par nos résultats.

Les expériences retracées dans ce chapitre nous ont d'autre part permis de montrer qu'un des critères couramment employé pour déceler si un flux mesuré correspond au courant limite, à savoir l'indépendance de  $i$  et de  $k$ , est souvent insuffisant, le flux de l'additif pouvant être affecté par plusieurs paramètres dépendant de la densité de courant. Parmi ceux-ci, nous avons montré que la migration devait être prise en considération chaque fois que l'on avait des raisons de penser que l'additif forme un complexe dissocié avec les ions métalliques.

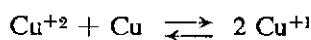
Pour terminer, nous aimerions encore relever que la seule grandeur satisfaisante pour caractériser la consommation de l'additif est le coefficient de transfert de masse  $k$ . Les grandeurs utilisées dans les travaux précédents :  $j^*$  et  $j^*/c$  ne sont pas rigoureuses, et devraient être abandonnées.

## V. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RÉSUMÉ

### V.1. Conclusions générales

On peut tirer un certain nombre d'enseignements des diverses expériences accumulées dans ce travail. Comme la plupart de ceux que nous allons donner ici ont un caractère plus technique que scientifique, nous nous contenterons de les mentionner brièvement, pour montrer par quelles voies les problèmes abordés peuvent déboucher dans la pratique.

— Le nombre de paramètres intervenant simultanément lors de la déposition galvanique est si élevé, que bien souvent certains d'entre eux ne sont ni connus, ni contrôlés, ce qui conduit dans la pratique à des résultats non reproductibles, apparemment inexplicables. Nous ne pensons pas avoir simplifié la situation par notre étude. Tout au plus avons nous contribué à mettre en évidence certains paramètres qui n'étaient pas connus, ou qui l'étaient insuffisamment, tels la complexation de l'additif avec les composants du bain, l'importance de l'établissement de l'équilibre :



qui conditionne la formation du complexe avec la thiou-

rée, la contribution inattendue de la migration électrique de l'agent d'addition, ou la consommation anodique de l'additif.

— La mise en évidence de ces causes de non-reproductibilité ainsi que les expériences acquises par les études de structure au moyen des rayons X (17), ou du microscope électronique, ont permis de préciser les conditions à remplir pour l'obtention de couches métalliques homogènes, propres à une étude structurale.

— Dans le cas du dépôt de cuivre en présence de thiourée, il est indispensable de séparer le compartiment anodique, pour éviter une oxydation rapide de l'additif (utilisation d'un diaphragme).

— La consommation de l'additif aux électrodes étant rapide, il est nécessaire d'en tenir compte pour obtenir des dépôts dans des conditions connues. *Hofer* et *Hintermann* (17) ont étudié l'évolution des propriétés de quelques dépôts de cuivre, en fonction de la teneur du bain en thiourée. Du fait de l'appauvrissement du bain en additif, qui n'était pas négligeable dans les conditions choisies, nous pensons que les concentrations données ne sont pas représentatives de la concentration réelle en additif durant la formation du dépôt. Certes les tendances mises en évidence sont caractéristiques de la variation de la concentration, mais les valeurs données demandent à être corrigées.

— Dans la pratique, il est souvent avantageux d'éviter une consommation trop élevée d'additif. C'est en choisissant la densité de courant la plus élevée possible, et l'agitation la plus faible, que le rendement en additif (rapport du nombre de grammes de métal déposé au nombre de grammes d'additif consommé), sera le plus favorable. Comme nous l'avons vu, un additif n'est actif que dans un domaine restreint de densités de courant, par contre, il semble que l'intensité de l'agitation influence peu les propriétés particulières conférées au dépôt par adjonction d'additif (nivellement ou brillance par exemple). Les travaux concernant l'influence de l'agitation sur une propriété particulière du dépôt sont d'ailleurs assez rares, et il conviendrait de mettre en lumière certains aspects de ce problème, pour définir exactement les conditions les meilleures d'utilisation d'un bain avec additif.

### V.2. Résumé

*Les bains galvaniques utilisés dans la pratique contiennent souvent des additifs, pour la plupart organiques, ajoutés au bain en vue de modifier les propriétés du dépôt métallique. Si ces adjonctions sont courantes, leur mode d'action est peu connu. La thiourée ajoutée en faible quantité au bain de cuivrage acide ( $\text{CuSO}_4$  1 n,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 n), est connue pour diminuer la grosseur des cristaux métalliques, et pour produire des dépôts nivelés et brillants. C'est ce système que nous avons étudié. Quelques expériences préliminaires au microscope électronique, nous ont permis de préciser les meilleures conditions d'obtention des dépôts, et de mettre en évidence une consommation très rapide de l'additif, nécessitant un contrôle de sa concentration. Les méthodes publiées de dosage de la thiourée s'étant avérées à l'essai insuffisantes, nous avons développé une méthode photométrique. La thiourée forme avec les ions  $\text{Cu}^{+1}$  de la solution cuivrique un complexe absorbant à 340 nm ( $\log \epsilon = 3,0$ ), complexe peu stable, mais qui permet un dosage suffisamment précis si l'on travaille en présence de témoins. Ce complexe non décrit, a été sommairement étudié pour lui-même. Les constantes de vitesse de formation et de décomposition ont pu être obtenues à diverses concentrations. La méthode de Job, appliquée à la bande d'absorption à 340 nm, a permis d'attribuer au complexe la formule probable  $\text{Cu}(\text{th})^+$ .*

*Des mesures de migration dans une cellule de Hittorf modifiée ont permis de montrer que le complexe était chargé positivement, et que dans les conditions expérimentales choisies, sa migration dans l'électrolyte cuivrique, n'était pas négligeable.*

Des mesures systématiques de la cinétique de disparition de la thiourée lors du passage du courant dans le bain de cuivrage, sur des électrodes à disque tournant dans des compartiments séparés, ont alors été effectuées. Les résultats montrent clairement que le transport de l'additif dans le bain est contrôlé par la diffusion. En particulier, on constate que :

1. Le flux de thiourée à l'électrode, ou mieux le coefficient de transfert de masse  $k$  est proportionnel à la racine de la vitesse de rotation. On peut décrire le phénomène de la consommation par l'équation unique :  $k = a \Omega^{1/2}$ , avec les valeurs suivantes si  $k$  est exprimé en  $\text{cm sec}^{-1}$  et  $\Omega$ , vitesse de rotation, en  $\text{rad sec}^{-1}$  :

$$a_{\text{anodique}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad a_{\text{cath}} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^{-1/2} \text{ sec}^{-1/2} \text{ cm.}$$

2. Pour chaque vitesse, le coefficient  $k$  est constant, et ne dépend pas de la concentration en thiourée.

3. Dans un domaine important de densités de courant élevées (15 à 40  $\text{mA cm}^{-2}$ ) le flux de thiourée à l'électrode est indépendant du courant.

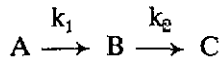
Le cas du transport de la thiourée dans un bain de Watts (200 g/l  $\text{NiSO}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  ; 60 g/l  $\text{NiCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  ; 40 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a été envisagé à titre de comparaison, et conduit pour la cathode à la conclusion que dans ce cas également la réaction de l'additif à l'électrode est contrôlée par la diffusion. On trouve dans ce cas,  $a = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^{-1/2} \text{ sec}^{-1/2} \text{ cm}$ .

Si divers auteurs s'accordent à reconnaître que le transport de la thiourée à une cathode de nickel est contrôlé par la diffusion, certains auteurs ont cru pouvoir affirmer que ce n'était pas le cas lors du cuivrage. Nos mesures montrent au contraire d'une façon directe, qu'une des implications principales de la théorie du nivellement de Kardos et Foulke, la consommation cathodique contrôlée par la diffusion d'un additif nivelant, est applicable également au cuivrage en présence de thiourée.

## APPENDICES

### N° 1 : Etablissement de formules permettant le calcul des constantes de vitesse de deux réactions successives du premier ordre.

Soit les deux réactions :



appelons  $c_A$  la concentration de A,  
 $c_B$  la concentration de B.

On peut écrire :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} - \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B.$$

Ce système différentiel peut être résolu pour  $c_B$  :

$$/1/ \quad c_B = \frac{c_A^\circ k_1}{k_2 - k_1}$$

$$/1/ \quad c_B = \frac{c_A^\circ k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$c_A^\circ = c_A \text{ pour } t = 0.$$

La fonction  $c_B(t)$  possède un maximum de coordonnées :

$$/2/ \quad t_{\text{max}} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}$$

$$/3/ \quad c_B^{\text{max}} = c_A^\circ \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2}$$

Ces deux dernières équations constituent un système

qui est soluble si  $c_A$  et  $c_B$  sont connus. Mais dans notre cas,  $c_B$  n'est connu qu'à un paramètre  $\beta$  près :  $c_B = \beta D_{\text{op}}$ . En introduisant ce  $\beta$  dans l'équation /1/, pour un point de coordonnées  $D_1 t_1$ , on a :

$$\beta = \frac{c_A^\circ}{D_1} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t_1} - e^{-k_2 t_1} \right).$$

En remplaçant dans /3/  $c_B^{\text{max}}$  par  $\beta D_{\text{max}}$ , on obtient

$$/4/ \quad \frac{D_{\text{max}}}{D_1} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t_1} - e^{-k_2 t_1} \right) = \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2}$$

Les équations transcendantes /2/ et /4/, constituent un système soluble. Posons pour simplifier  $a = t_{\text{max}}$  et  $b = t_1$ , et élevons l'équation /2/ à la puissance  $b/a$  :

$$e^{b k_1} = \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{b}{a}} e^{b k_2}$$

posons  $\frac{k_1}{k_2} = \lambda$ , et exprimons  $e^{b k_2}$  et  $k_2$

$$/2'/ \quad e^{b k_2} = \frac{b}{\lambda a (\lambda - 1)} \quad /2''/ \quad k_2 = \frac{1}{a} \frac{1}{\lambda - 1} \ln \lambda$$

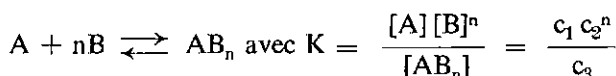
introduisons d'autre part  $\lambda$  dans /4/, et remplaçons  $D_{\text{max}}/D_1$  par  $\delta$ . Il apparaît un terme  $e^{b k_1}$  que l'on remplace par sa valeur tirée de /2'/.

$$/4'/ \quad \delta = \frac{1 - \lambda}{\lambda (\lambda - b/a - 1)} \lambda \frac{b/a - 1}{\lambda - 1}$$

Les équations /4'/ et /2''/ sont celles que nous avons introduites sans démonstration, et que nous cherchions à démontrer.

**N° 2 : Etablissement de la formule permettant le calcul de la composition d'un complexe, à partir de la composition des solutions réactives (méthode de Job).**

Soit la réaction de formation du complexe :



où concentration de départ des solutions de A et de B = m, et concentration d'équilibre de A = c<sub>1</sub>,

$$B = c_2, \\ AB_n = c_3.$$

On peut écrire les trois relations :

$$c_1 = m(1-x) - c_3$$

$$c_2 = mx - nc_3$$

$$c_3 = \frac{1}{K} c_1 c_2^n.$$

Soit en remplaçant :

$$c_3 = \frac{1}{K} [m(1-x) - c_3] [mx - nc_3]^n$$

Il s'agit de calculer la dérivée  $\frac{dc_3}{dx}$ , de l'annuler, et de

trouver la valeur de n correspondante.

$$\frac{dc_3}{dx} = \frac{1}{K}$$

$$[(m[1-x] - c_3)nm(mx - nc_3)^{n-1} + (mx - nc_3)^n(-m)] = 0.$$

En simplifiant et en éliminant les facteurs suivants :

$$\frac{1}{K} \neq 0 \quad (mx - nc_3)^{n-1} \neq 0 \quad m \neq 0, \text{ il reste :}$$

$$n(1-x) - x = 0$$

$$n = \frac{x}{1-x}.$$

**BIBLIOGRAPHIE**

(1) H. Fischer, « Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen », Springer Verlag Berlin, (1954).  
 (2) W.M. Phillips, F.L. Clifton, Proc. Am. Electroplaters' Soc. 30, 92 (1942).  
 (3) W.M. Phillips, F.L. Clifton, DBP Nr 832 982 et 837 029.  
 (4) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arizmendi, Technical Report AFOSR, TR 60-73 (1960).  
 (5) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arizmendi, C.R. 9th Meeting of the CITCE, Paris, 448 (1957).  
 (6) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arizmendi, Electrochim. Acta 1, 39 (1959).  
 (7) J. Llopis, J.M. Gamboa, L. Arizmendi, Electrochim. Acta 3, 75, 83 (1960).  
 (8) P.A. Van der Meulen, H.V. Lindstrom, J. Electrochem. Soc. 103, 390 (1956).  
 (9) B. Ke, Ph.-D. Thesis, Wayne University (1958).  
 (10) J.J. Hoekstra, Ph.D. Thesis, Wayne University (1958).  
 (11) B. Ke, J.J. Hoekstra, B.C. Sison, D. Trivich, J. Electrochem. Soc. 106, 382 (1959).  
 (12) B. Ke, J.J. Hoekstra, D. Trivich, Rev. Sci. Instr. 25, 1033 (1954).  
 (13) G.R. Johnson, D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. 109, 918 (1962).  
 (14) G.R. Johnson, D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. 109, 798 (1962).  
 (15) S.S. Kruglikov, N.T. Kudriavtsev, G.F. Vorobiova, A. Ya. Antonov, Elektrochim. Acta 10, 253 (1965).  
 (16) S. Steinemann, H.E. Hintermann, Sch. Arch. Angew. Wiss. Tech. 26, 202 (1960).  
 (17) E.M. Hofer and H.E. Hintermann, J. Electrochem. Soc. 112, 167 (1965). E.M. Hofer, Thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel (1965).  
 (18) P.B. Price, D.A. Vermilyea, M.B. Webb, Acta Met. 6, 524 (1958).

(19) O. Kardos, D.G. Foulke, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Interscience Publishers, New York, 2, 145 (1962).  
 (20) J. Flachowsky, K.H. Heckner, Z. Physik. chem. (Leipzig) 220, 169 (1962) et 221, 379 (1962).  
 (21) S.E. Beacom, B.J. Riley, Research Report General Motors GMR 325 (1961).  
 (22) J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing 39, 33, 45, 52 (1962); 41, 140, 147, 157 (1964).  
 (23) E.B. Saubestre, Plating 45, 1219 (1958).  
 (24) W. Bollmann, Phys. Rev. 103, 1588 (1956).  
 (25) W. Bollmann, Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy 316 (1957).  
 (26) A. Braun, Revue de Metallurgie 52, 676 (1955).  
 (27) M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Chem. Engng. Prog. Sym. Series, N° 16, 51 (1955).  
 (28) M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, J. Electrochem. Soc. 101, 306 (1954).  
 (29) J. Sulc, V. Bahensky, Korrose a Ochrana Materialu, 1, 39 (1957).  
 (30) V.I. Ginzburg, J. Anal. chem. URSS, 15, 405 (1960).  
 (31) V.I. Ginzburg, J. Anal. chem. URSS, 17, 493, 627 (1962).  
 (32) B. Levich, Acta Physicochim, URSS, 17, 257 (1942).  
 (33) R. Maly, Ber. 9, 172 (1876).  
 (34) A. Claus, Ber. 9, 226 (1876).  
 (35) B. Rathke, Ber. 14, 1780 (1881).  
 (36) B. Rathke, Ber. 17, 298 (1884).  
 (37) V. Kohlschütter, Ber. 36, 1151 (1903).  
 (38) V. Kohlschütter, C. Brittlebank, Ann. Chem. 349, 232 (1906).  
 (39) A. Rosenheim, W. Löwenstamm, Z. anorgan. Chem. 34, 63 (1903).  
 (40) A. Werner, Z. anorgan. Chem. 3, 267 (1893).  
 (41) F. Fichter, Ber. 45, 1373 (1912).  
 (42) J. Boeseken, Proc. Akad. Sci. Amsterdam. 39, 717 (1936).  
 (43) « Beilsteins Handbuch der organischen Chemie », Springer Verlag Berlin, 3, 194; I, 78; II, 133; III, 314.  
 (44) W. Dehn, J. Am. Chem. Soc. 62, 3189 (1940).  
 (45) P.W. Preisler, L. Berger, J. Am. Chem. Soc. 69, 322 (1947).  
 (46) P.W. Preisler, J. Am. Chem. Soc. 72, 4274 (1950).  
 (47) M. Nardelli, I. Chierici, Ric. Sci. 28, 1016 (1958).  
 (48) L. Cavalca, M. Nardelli, A. Braibanti, Gazz. chim. Ital. 87, 912 (1957).  
 (49) E. Abel, Z. Anorgan. Chem. 26, 361 (1901).  
 (50) R. Luther, Z. Phys. chem. 34, 488 (1900).  
 (51) F. Foerster, G. Coffetti, Zt. Elektrochem. 10, 736 (1904).  
 (52) H. Binder, H. Fischer, Z. Elektrochem. 63, 249 (1959).  
 (53) H. Seiter, H. Fischer, Z. Metallk. 53, 161 (1962).  
 (54) B. Sörbo, J.G. Ljunggren, Acta Chem. Scand. 12, 470 (1958).  
 (55) H. L. Schäfer, « Komplexbildung in Lösung », Springer Verlag, Berlin (1961).  
 (56) H.E. Bent, C.L. French, J. Am. Chem. Soc. 63, 568 (1941).  
 (57) P. Job, Ann. Chim. Phys. 9, 113 (1928).  
 (58) P. Job, Compt. Rend. 180, 928 (1925).  
 (59) E. Stahl, « Dünnschichtchromatographie », Springer Verlag Berlin (1962).  
 (60) H. Flaschka, Mikrochem. 39, 38 (1952).  
 (61) G. Fuseya, K. Murata, Trans. Am. Electrochem. Soc. 50, 235 (1926).  
 (62) G. Fuseya, K. Murata, Trans. Am. Electrochem. Soc. 52, 249 (1927).  
 (63) N. Ibl, « Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering », Interscience Pub. New York, 2, 49 (1962).  
 (64) B. Levich, « Physicochemical Hydrodynamics » (2nd ed.) Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N.-J. (1962).  
 (65) C. Wagner, J. Appl. Phys. 19, 837 (1948).  
 (66) W. Vielstich, Z. Analyt. Chem. 173, 84 (1960).  
 (67) D.P. Gregory, A.C. Riddiford, J. Chem. Soc. 1956, 3756.  
 (68) E.J. Fenech, C.W. Tobias, Electrochim. Acta 2, 311 (1960).  
 (69) R.O. Hull, Proc. Am. Electroplaters' Soc. 27, 52 (1939).  
 (70) A. Ostrowiecki, thèse du 3<sup>e</sup> cycle, Univ. de Paris (1964).  
 (71) C. Georgoulis, M. Froment, I. Epelboin, Compt. Rend. 256, 5555 (1963).  
 (72) F. Foerster, K. Gäbler, Z. Elektrochem. 36, 202 (1930).  
 (73) E.F. Kern, R.W. Rowen, Trans. Am. Electrochem. Soc. 56, 379 (1929).  
 (74) G.T. Rogers, M.J. Ware, R.V. Fellows, J. Electrochem. Soc. 107, 677 (1960).  
 (75) S.A. Watson, J. Edwards, Trans. Inst. Metal Finishing 34, 167 (1957).  
 (76) D.G. Foulke, O. Kardos, Proc. Am. Electroplaters' Soc. 43, 172 (1956).  
 (77) J.D. Thomas, Proc. Am. Electroplaters' Soc. 43, 60 (1956).

**TABLE DES MATIÈRES**

|  |  |           |
|--|--|-----------|
|  | <b>III.7. Conclusions . . . . .</b>                                      | <b>16</b> |
| <b>I. INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>                                    | <b>IV. MESURE DE LA CONSOMMATION DE THIOURÉE AUX ÉLECTRODES</b>          |           |
| I.1. Dépôt en présence d'additifs . . . . .                        | IV.1. Introduction . . . . .   | 16        |
| I.2. Appauvrissement de la solution en additif . . . . .           | IV.2. Mode opératoire et traitement des résultats . . . . .              | 16        |
| <b>II. ESSAIS PRÉLIMINAIRES</b>                                    | IV.3. Consommation de thiourée lors de la déposition du cuivre . . . . . | 18        |
| II.1. Etude au microscope électronique . . . . .                   | IV.4. Consommation de thiourée à une anode de cuivre . . . . .           | 21        |
| II.2. Dosage de la thiourée . . . . .                              | IV.5. Consommation de thiourée lors de la déposition du nickel . . . . . | 22        |
| II.3. Consommation de thiourée aux électrodes . . . . .            | IV.6. Discussion et conclusions . . . . .                                | 24        |
| <b>III. PROPRIÉTÉS DU COMPLEXE CUIVRE-THIOURÉE</b>                 | <b>V. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RÉSUMÉ</b>                                |           |
| III.1. Introduction . . . . .                                      | V.1. Conclusions générales . . . . .                                     | 25        |
| III.2. Etude des produits de dégradation de la thiourée . . . . .  | V.2. Résumé . . . . .  | 25        |
| III.3. Spectres d'absorption UV. Thiourée et dérivés . . . . .     | <b>APPENDICES</b>  |           |
| III.4. Etude de la cinétique de vieillissement . . . . .           | N° 1 . . . . .   | 26        |
| III.5. Détermination de la stoechiométrie. Méthode de Job. . . . . | N° 2 . . . . .   | 27        |
| III.6. Etude de la charge du complexe . . . . .                    | <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | <b>27</b> |