

编号: 0193

内 部

科学技术成果报告

通用电镀络合剂HEDP镀铜和
铜 锡 合 金

Z
1

贵州省图书馆

科学技术文献出版社

目 录

前 言	(1)
第一部分: HEDP电镀概况和基本性质	(1)
一、电镀通用络合剂HEDP研究的目的	(1)
二、有机多磷酸盐应用于电镀的研究概况	(2)
三、HEDP的合成、结构、性质和用途	(11)
1. HEDP的合成和一般物理化学性质	(11)
2. HEDP的络合特性	(13)
3. HEDP的表面活性	(15)
4. HEDP的缓蚀特性	(15)
5. HEDP的阻垢活性	(15)
6. HEDP的吸氧活性	(17)
7. HEDP的生理活性和毒性	(17)
第二部分: HEDP直接镀铜	(18)
一、概况	(18)
二、工艺试验	(18)
1. 镀液配方及工艺条件的确定	(18)
2. 镀液的配制	(19)
3. 工艺流程	(19)
4. 镀液中各成分的作用与操作条件的影响	(19)
三、镀液和镀层性能的测定	(20)
1. 镀液性能	(20)
2. 镀层性能	(23)
3. 两种形式主盐性能的比较	(26)
4. 辅助络合剂和添加剂的影响	(28)
四、杂质对镀液的影响	(28)
五、影响结合力的因素	(28)
1. 钢铁件镀前处理的影响	(29)
2. 电镀时起始阴极电流密度 (D_s) 对结合力的影响	(29)
3. 不同HEDP/Cu克分子比的影响	(30)
4. 镀液 pH 值的影响	(31)
六、HEDP 与 Cu^{2+} 的络合机理	(32)
七、镀液的分析方法	(33)
1. 方法原理	(33)
2. 试剂	(33)
3. 分析方法	(34)
八、生产考核情况	(34)

1. 镀液的稳定性.....	(34)
2. 镀层质量.....	(36)
3. 镀液的维护和管理.....	(37)
4. 经济效果.....	(38)
九、结论.....	(38)
第三部分: HEDP镀铜锡合金	(38)
一、铜锡合金镀层的性质与用途.....	(38)
二、低锡青铜电镀的现状.....	(39)
三、HEDP镀铜锡合金的基本原理.....	(40)
四、HEDP镀铜锡合金工艺.....	(40)
1. 工艺流程.....	(40)
2. 镀液的组成和工艺条件.....	(41)
3. 电解液的配制方法.....	(41)
五、镀液成分和工艺条件的影响.....	(41)
1. HEDP的含量对阴极极化和镀层含锡量的影响.....	(41)
2. 铜的含量对阴极极化和镀层含锡量的影响.....	(43)
3. 锡的含量对阴极极化和镀层含锡量的影响.....	(44)
4. 镀液 pH 值对阴极极化和镀层含锡量的影响.....	(44)
5. 镀液温度对阴极极化和镀层含锡量的影响.....	(45)
6. 磷酸盐、酒石酸盐和硝酸盐的影响.....	(45)
7. 添加剂的影响.....	(46)
8. 阴极电流密度的影响.....	(47)
9. 阴极移动的影响.....	(47)
10. 阳极材料和阳极面积的影响.....	(47)
六、镀液的主要电化学性能.....	(47)
1. 镀液性能的测试方法.....	(47)
2. 镀液的主要电化学性能.....	(47)
3. 镀层的主要物理—机械性能.....	(49)
七、镀液的分析方法.....	(50)
1. 方法原理.....	(50)
2. 试剂.....	(51)
3. 分析方法.....	(51)
八、生产考核情况.....	(52)
1. 镀液的维护和管理.....	(52)
2. 镀液的稳定性.....	(53)
3. 镀液性能.....	(53)
4. 镀层性能.....	(53)
5. 经济效果.....	(54)
6. 生产中遇到的问题和解决办法.....	(54)
九、结论.....	(56)

第四部分：结束语	(56)
附：HEDP电镀新工艺简介.....	(57)
参考文献.....	(71)

通用电镀络合剂HEDP镀铜和铜锡合金

南京大学络合物化学研究所电镀组
邮电部无氰电镀攻关组
南京电镀厂（镀铜锡合金）

前 言

1-羟基乙叉-1、1-二膦酸（HEDP）是七十年代各国研究的一种新型通用电镀络合剂，它既有较高的络合能力，又具有一定的表面活性，经我们研究结果证明，是较理想的代氰通用络合剂，它有以下特点：1. 毒性小，属低毒级试剂。2. 镀液成分简单稳定，配制维护方便。3. 钢铁件可以直接电镀，无需预镀。4. 本身是缓蚀剂，镀液呈碱性，对设备腐蚀极小，适用于自动线生产。5. 镀层外观好，脆性小，深镀能力和结合力好。

一九七七年，南京大学络合物研究所首先开展了这项研究工作，随后与邮电部无氰电镀攻关组协作，经过三年多的努力，完成了HEDP镀锌、铜、镉、金、锡、铜锡、铅锡、锡钴、化学镀铜等近十项电镀新工艺的研究（其中南京晨光机器厂参加镀镉，南京电镀厂参加镀铜锡合金的工作），为我国无氰电镀事业填补了这方面的空白。从一九七八年六月份开始，HEDP镀锌、铜、镉、金、铜锡、铅锡合金和ATMP化学镀铜等陆续投入了生产考核，经过一年多的生产考核，HEDP镀铜和镀铜锡合金已于一九七九年十一月由邮电部组织通过了鉴定，江苏省为此还颁发了重要科技成果奖。目前这二项新工艺已开始在全国广泛使用。现将HEDP电镀概况和基本性质以及HEDP直接镀铜和HEDP镀铜锡合金新工艺的详细研究报告和生产考核情况整理于后。

全文共分四部分，参加编写的有南京大学络合物研究所庄瑞舫、方景礼同志，邮电部无氰电镀攻关组董愚、陈其中、张耀中同志和南京电镀厂桑景都同志。

参加这二项研究工作的还有马辛印、左火金、陈金陵、张淑媛、张乃将、罗美瑜、陆渭珍、周雪丽、邓运先和孙亚莉等同志。

第一部分：HEDP电镀概况和基本性质

一、电镀通用络合剂HEDP研究的目的

金属与合金电镀作为一种防护，装饰以及提供特种性能的表面处理方法，广泛应用于现代工业的各个部门。长期以来，电镀工业的锌、铜、镉、银、金以及铜锌、铜锡合金等的电

镀都用剧毒的氰化物镀液。另外，六价铬和二价镉等重金属离子也是严重的有害物质，因此，电镀工业的废水，废气已成为污染环境的一个重要来源。

由于氰化物和重金属污染造成公害，六十年代初，世界各国开始重视对无氰电镀和电镀废水处理技术的研究。为了保护环境，消除氰化物的污染，我国由于党和政府的重视，广大技术人员和工人的努力，对无氰电镀新工艺和电镀废水处理技术的研究，应用和推广，做了大量工作，取得了很好的成绩。近年来，由于我国大力开展无氰电镀新工艺的研究，应用和推广，电镀中氰化物的用量已大幅度降下来，现在各个镀种基本上都有了不少类型的无氰新工艺，和任何新生事物一样，无氰电镀工艺的研究也存在一个发展和完善的过程，当前主要存在以下问题：（一）原来氰化物工艺对很多镀种是通用的，现在改用无氰工艺后，工艺种类繁多，甚至一个镀种就有很多种工艺，所用试剂五花八门，各不相同，给生产管理和废水处理带来极大不便。（二）有些目前已广泛应用的无氰工艺质量还不如氰化工艺，例如用DE或DPE添加剂的锌酸盐镀锌，镀层脆性都大于氰化工艺，特别是厚镀层脆性就更为突出。又如镀铜，过去生产上广泛应用的各種无氰工艺都存在直接镀时与钢铁基体结合力不良的问题，需经过预处理或预镀后再进行电镀才能提高结合力，而氰化工艺可以直接镀，无需预镀就能保证结合力良好。铜锡合金则除氰化工艺外，过去还没有生产上能满足质量要求的无氰工艺等。以上的问题是当前发展无氰电镀工艺迫切要求解决的问题。

为了解决上述问题，使无氰电镀工艺向更高的目标迈进，就必须寻找一种毒性小，要求镀液和镀层的主要性能必须相当或超过氰化工艺适于多种金属和合金电镀的代氰通用络合剂。关于代氰通用电镀络合剂的研究，各国电镀工作者过去已做了不少工作，归纳起来有以下几类络合剂。（1）聚合磷酸盐特别是焦磷酸盐，研究结果表明可用于铜、锌、锡、镍、钴及其合金的电镀。其缺点是对金属离子的络合能力不够高，在高温和碱性条件下易水解。

（2）氨羧络合剂指含氨基和羧基的有机化合物，用于电镀的有氨基乙酸、氨基乙酸（IDA）和氨基三乙酸（NTA）和乙二胺四乙酸（EDTA）。研究表明氨羧络合剂可用于镀铜、锌、镉、锡及某些合金。其缺点是没有表面活性，镀层出槽外观不够光亮，形成的螯合物很稳定，放电较难，电流效率较低。（3）多乙烯多胺类包括乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺和多乙烯多胺等。根据报道，可用于镀铜、锌、镉、钴、镍、银、钯及其合金等。其缺点是本身有毒，表面活性太强，易在镀层中夹杂。（4）多羟基酸类包括柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸等，其中以柠檬酸和酒石酸应用较多。根据资料报道可用于镀锌、铜、锡、镍、金和铜锌、铜锡等合金。其缺点是本身无表面活性，络合能力较弱。（5）有机多磷酸盐据报道其中1-羟基乙叉-1, 1-二磷酸（HEDP）可用于镀锌、铜、锡、铅、铁、镉、镍、钴、金、银等单金属以及铜锌、铜锡、铜镉、铅锡、锡钴和锡镍等合金的电镀。根据文献资料和我们几年来的研究实践结果，认为从对各种单金属和合金的适用范围广，镀液和镀层的性能优良，试剂毒性小以及材料易得等综合指标来考虑。有机多磷酸类的HEDP既具有较好的络合能力，又具有一定的表面活性，是较理想的代氰通用电镀络合剂。

二、有机多磷酸盐应用于电镀的研究概况

有机多磷酸盐是近年来新发展起来的一类通用络合剂，它是作为取代焦磷酸盐而问世的，它对多种金属离子的络合能力比焦磷酸盐强，螯合能力是三聚磷酸盐的三倍，因此，它的金属络合物溶液可以在更广泛pH值范围内保持稳定。

所谓有机磷酸（参见表1）指的是含有 $\geq C-PO_3H_2$ 结构的有机化合物，有机多磷酸盐是用 $P-C-P$ 键代替 $P-O-P$ 键的产物。 $C-P$ 键对碱和温度非常稳定，在高温和高 pH 下并不水解成正磷酸盐，这就排除了多聚磷酸盐的 $P-O-P$ 键水解而造成的各种问题。

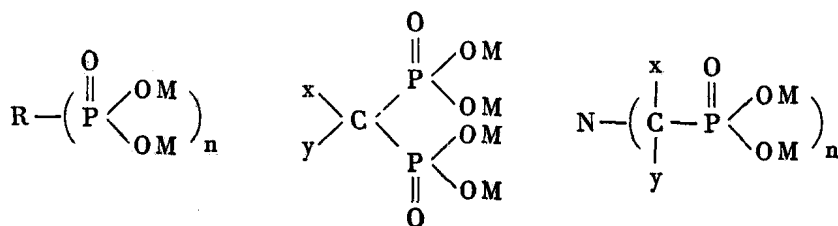
表1 有机多磷酸的名称和结构式（例子）

序号	名 称	代 号	结 构 式
1	甲叉二磷酸	MDP	$ \begin{array}{c} OH \quad H \quad OH \\ \quad \quad \\ O=P-C-P=O \\ \quad \quad \\ OH \quad H \quad OH \end{array} $
2	乙叉-1,1-二磷酸	1,1-EDP	$ \begin{array}{c} OH \quad CH_3OH \\ \quad \quad \\ O=P-C-P=O \\ \quad \quad \\ OH \quad H \quad OH \end{array} $
3	异丙叉二磷酸	i-PDP	$ \begin{array}{c} OH \quad CH_3 \quad OH \\ \quad \quad \\ O=P-C-P=O \\ \quad \quad \\ OH \quad CH_3OH \end{array} $
4	1-羟基乙叉-1,1-二磷酸	HEDP	$ \begin{array}{c} OH \quad OH \quad OH \\ \quad \quad \\ O=P-C-P=O \\ \quad \quad \\ OH \quad CH_3OH \end{array} $
	1-羟基-丁叉-1,1-二磷酸	HBDP	$ \begin{array}{c} OH \quad OH \quad OH \\ \quad \quad \\ O=P-C-P=O \\ \quad \quad \\ OH \quad C_3H_7OH \end{array} $
5	氨基三甲叉磷酸	ATMP	$ \begin{array}{c} O \\ \\ CH_2-P-(OH)_2 \\ \\ N-CH_2-P-(OH)_2 \\ \\ CH_2-P-(OH)_2 \\ \\ O \end{array} $
6	甲胺二甲叉磷酸	MADMP	$ \begin{array}{c} O \\ \\ CH_2-P-(OH)_2 \\ \\ CH_3-N-CH_2-P-(OH)_2 \\ \\ O \end{array} $

续表 1

序号	名 称	代 号	结 构 式
7	N,N-二甲叉 膦酸基甘氨酸	DMPG	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \diagup \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
8	乙二胺四甲叉 膦酸	EDTMP	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ (\text{HO})_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \\ (\text{HO})_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
9	六甲叉二胺四 甲叉膦酸	HDTPM	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ (\text{HO})_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \\ \text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \\ \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \\ (\text{HO})_2 - \text{O} - \text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{OH})_2 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{P} \qquad \qquad \text{P} \end{array}$
10	乙二撑三胺五 甲叉膦酸	DETPMP	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ (\text{HO})_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \\ \text{N} (\text{CH})_2 \text{N} (\text{CH})_2 \text{N} \\ \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \\ (\text{HO})_2 - \text{P} - \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{P} - (\text{OH})_2 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$

有机多磷酸盐是一大类化合物,适用于电镀的是在一个碳原子或氮原子上连接二个或二个以上的磷酸基(或甲叉膦酸基)的化合物,其结构的通式如下:



$$n = 2 - 3$$

$M = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{M}^+$
(碱金属)

$x = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{烷基}$
 $y = \text{OH}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{烷基}$

$$n = 2 - 3$$

$x, y = \text{H}, \text{OH}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{烷基}$

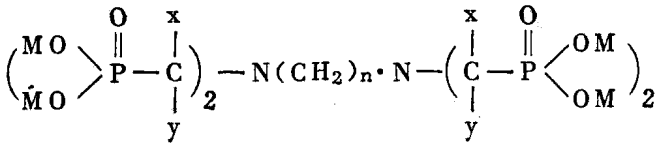
R = 烷基或N-
取代脂基

M = H⁺或M⁺

HEDP: (x = CH₃
y = OH
M = H)

M = H⁺或M⁺

ATMP: (x, y = H, M = H,
n = 3)



y, x = H · OH · C₁ - C₄ 烷基

M = H⁺或M⁺

EDTMP: (x, y = H, M = H, n = 2)

具有较好的表面活性，镀件的出槽外观跟氰化物相似，镀锌层和镀锡层为米黄色，镀铜层比氰化物的还光亮。此外这类络合剂本身的毒性很小（属低毒试剂），故已广泛用作化学治疗剂、骨造影剂、水质稳定剂、金属缓蚀剂、锅炉除垢剂、金属制品清洗剂、分析和分离用试剂、除莠剂、杀虫灭菌剂、石油添加剂、塑料防火剂和洗涤剂中的助剂等。同时，它也是一类优良的电镀和化学镀络合剂，其主要络合物的稳定常数见表 2。

表 2 某些有机多磷酸络合物的稳定常数

$$\log \beta_{ijk} = [M_i(\text{HjL})_k] \cdot [M]^{-i} [\text{HjL}]^{-k}$$

金属离子	HEDP		MDP	EDTMP	ATMP	DMPG	HMDP
	β_{111}	β_{101}	β_{111}	β_{101}	β_{101}	β_{101}	β_{101}
Be ²⁺	13.40	16.55	8.82				
Mg ²⁺	6.55		2.76	8.63	6.49		6.38
Ca ²⁺	6.04		2.78	9.33	6.68	6.17	6.03
Sr ²⁺	5.52		1.77				5.87
Cd ²⁺	9.00	10.60		13.88			
Mn ²⁺	9.16		7.20	12.70		7.0	12.95
Fe ²⁺	9.05		6.60				12.60
Co ²⁺	9.36		6.11	15.49			12.03
Ni ²⁺	9.24		4.87	15.30			8.16
Cu ²⁺	12.48		6.78	18.95		12.53	13.29
Zn ²⁺	10.37		7.50	17.05			13.99
Al ³⁺	15.29	21.37	9.05				14.08
La ³⁺	15.16	18.20		20.15			12—13
Fe ³⁺	16.21	21.60		19.60		14.65	19.90

注：HMDP：六甲叉二磷酸。

关于有机多磷酸HEDP在电镀上的应用，最早是在1966年，由美国孟山都(Monsanto)公司提出用它作为电镀的络合剂，并在法国获得了专利权。到1969年和1971年美国和西德也分别批准了该专利。1972年美国理·罗纳尔(Lea—Ronan)公司提出用其它有机多磷酸的专利，得到了德国(1972年)和美国(1973年)的批准。1973年苏联提出了HEDP镀银的专利，德国发表了镀铜-铜-金三元合金的专利。1974年，理·罗纳尔公司又提出了改进专利，

获得美、英两国的批准，同年，西德发表了镀金-铜-镍-铜多元合金的专利。1975年，美国孟山都公司也发表了改进专利以及锌压铸件上电镀的专利。1976年，西德发表了用无机光亮剂的HEDP镀铜专利，美国发表了HEDP镀金专利。1977年日本发表了HEDP镀锡-钴、锡-镍以及锡-钴-×三元合金的专利，同时还发表了HEDP镀金和其他单金属和合金的专利。国外有关专利工艺配方见表3—12。

表3 有机多磷酸盐镀锌

成份及工艺条件	配 方 (克/升)				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
ZnO	2.18%	2.30%	15		30 (10—50)
ZnCl ₂				56	
HEDP	7.41%			104	
HEDPNa ₂					60 (50—80)
ATMP		10.49%			
EDTMP			100		
K ₂ CO ₃	10.55%	11.18%			
(NH ₄) ₂ SO ₄					50 (40—60)
pH	7.8	7.6	11 (NaOH 调)	10—11 (K ₂ CO ₃ ·5KOH)	9—10
t (°C)	41	37	室 温	室 温	25±5
D _k (A/dm ²)	2	2.7	0.1—4.3	2	1—2

表4 有机多磷酸盐镀铜

成分及工艺条件	配 方 (克/升)					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
碳酸铜	3.13%	3.11%				
氢氧化铜			24			
硫酸铜				100		
酒石酸铜					50	
HEDP	7.00%		180		100	170
HEDPNa ₄				300		
ATMP*		10.18%				
EDTMP*			4			
K ₂ CO ₃	10.01%	9.39%				
(NH ₄) ₂ SO ₄				150		
pH	7.5	7—10	10.3	9.0±0.5	2±0.5	9.5—11.6
t°C	24	50—70	60		25±0.5	40—60
D _k A/dm ²	2	0.5—2.4		2—5	2—3	1—2

表5 有机多磷酸盐镀镍

成分及工艺条件	配 方 (克/升)						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	75					100 (50—150)	
NiCO ₃		3.62%	3.89%	1.5—3 %	50		
NiCl ₂							100 (80—120)
HEDP			9.06%	HEDP/ Ni 1:1	101		250 (220—300)
HEDP(NH ₄) ₄						250 (200—300)	
EDTMP	180			EDTMP/ Ni 0.25%			
ATMP (NH ₄) ₂ SO ₄		10.32%				100 (100—200)	
NH ₄ Cl							70 (60—100)
Na ₂ CO ₃	0.05						
K ₂ CO ₃		9.22%	12.97%				
pH	5.0	8—10.5	8.2	6.5—11	12(K ₂ CO ₃)调	7.5—9.0	0.5—1.3
t/℃	60	50—70	40	50—70	20—40	30±5	25±5
D _k A/dm ²		2	1	0.5—1.6	1—4	5	4—6

表6 有机多磷酸盐镀镉

成分及工艺条件	配 方 (克/升)					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
CdO					10	
CdCl ₂ ·1/2H ₂ O						50 (40—55)
CdCO ₃	2.91%	2.69%	1—4 %	40		
ATMP	6.31%					
HEDP		4.33%	HEDP/Cd 1—4:1		98	100 (80—120)
EDTMP			EDTMP/Cd 1.1—0.1:1	150		
K ₂ CO ₃	6.69%	6.14%				
K ₂ SO ₄						20 (15—25)
KOH					50	
NiCl ₂					0.8	
pH	8—10	8—10	8—10 (K ₂ CO ₃)	6 (NH ₄ OH)	14	1—2
t/℃	50—70	50—70			30	25
D _k (A/dm ²)	1—4	1—4	0.2—4.3		1—6	6

表7 有机多磷酸盐镀银和金

成分及工艺条件	Ag (克/升)	Au (克/升)		
		(1)	(2)	(3)
AgNO ₃	20—30			
An (以亚硫酸盐)		8	8	8
HEDP	1—100	43.5		
乙二胺		18		
Na ₂ SO ₃		40	30	10
胺基多胺盐磷酸			25	20
Na ₄ P ₂ O ₇				30
pH	8—10 (氨水调)	7	9.0 (NaOH调)	8.5 (NaOH调)
t℃		50	50	50
D _k (A/dm ²)		0.3	0.3	0.3

表8 有机多磷酸盐镀铜锌和铜镉合金

成分及工艺条件	Cu-Zn 合金配方 (克/升)		Cu-Cd合金配方(克/升)
	(1)	(2)	(3)
硫酸铜 (5水盐)	30		
酒石酸铜		50 (40—60)	
焦磷酸铜			40 (35—45)
锌酸钠	15		
氧化锌		10	
硫酸镉			12 (10—15)
HEDPNa ₄		155 (140—160)	
HEDPNa ₂			150 (110—220)
EDTMP	100		
(NH ₄) ₂ SO ₄		150 (140—200)	
K ₂ SO ₄			50 (40—60)
酒石酸钾			80 (70—100)
pH	12	13±0.5	8.0—9.0
t℃		25±5	25±5
D _k (A/dm ²)		1—2	0.5—2

表9 有机多磷酸盐镀铜锡和铜锡锌合金

成分及工艺条件	Cu-Sn 合金配方 (克/升)		Cu-Sn-Zn 合金配方 (克/升)	
	(1)	(2)	(1)	(2)
柠檬酸铜	70 (50—130)			
焦磷酸铜		30 (25—50)		
硫酸铜			50 (40—60)	40 (30—45)
硫酸锡	8 (5—10)			
氯化亚锡		25 (18—30)		
锡酸钠			2 (1—2)	20 (15—25)
氧化锌			5 (4—6)	15 (13—17)
HEDPNa ₄	100 (70—140)			
HEDPNa ₂				300 (250—350)
HEDP		250 (200—300)	250 (220—300)	
(NH ₄) ₂ CO ₃				100 (90—110)
(NH ₄) ₂ SO ₄	150 (140—160)		120 (100—180)	
柠檬酸钾	20			
酒石酸钾钠		100 (70—140)		
硫酸肼		50 (40—60)		
乙二胺四乙酸钠			30 (25—30)	
1,3-丙二胺				50 (40—60)
pH	13±0.5	8.5—9.5	11—14	12.5
t℃	30±5	30±5	30±5	35±5
D _k (A/dm ²)	0.5—1.5	0.3—0.8	1—3	2—4

据上述国外专利介绍,有机多磷酸盐适用于铜、锌、锡、铅、铁、镉、镍、钴、银、金、以及铜-锌、铜-锡、锡-钴和锡-镍合金等等,是目前所知通用性最好的电镀络合剂,我国已于进口设备中用有机磷酸盐作水质稳定剂,但在电镀方面的应用,以前还是个空白。

1977年南京大学化学系开展了通用络合剂的研究工作,1978年初与邮电部无氰电镀攻关组协作,经过三年的试验研究工作,研究结果表明,HEDP适于镀锌、铜、镉、镍、锡、金、铜-锌、铜-锡、铅-锡、锡-钴、锡-镍,……等单金属和合金的电镀。

使用有机磷酸盐(HEDP)电镀的特点是:毒性小,镀液成份简单稳定。获得的镀层基本没有脆性,对钢铁件可以直接电镀,而且结合力好,镀液为碱性而且有机磷酸盐本身是缓

蚀剂，对设备腐蚀性很小，适于自动线生产，镀液与镀层性能较好，主要技术指标接近或相当于氰化物镀液的水平。因此是一类比较理想的代氰通用络合剂。

有机膦酸盐的合成和利用，在我国近几年才开始，而国外已大规模生产，由于所用原料

表10 有机多膦酸盐镀锡钴和锡钴-X合金

成分及工艺条件	Sn-Co合金 (克/升)		Sn-Co-X 合金 (克/升)				
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
氯化钴	10—40		40	35	50		50
硫酸钴						40	
氯化亚锡			35	40	45		40
硫酸亚锡						35	
锡酸钠	40—80						
HEDP	200—400	60—250	100				
HEDP(NH ₄) ₄				100	100	100	
钼酸铵			20		20	20	
钼酸钠							30
钨酸铵				20	20		
硫酸钠			25			25	25
硫酸铵				25	25		
硫酸胍			10	10	10	10	10
明胶			5		5	5	5
淀粉		3					
添加剂	适量						
赖氨酸				10	10	10	10
硫酸氧钛						0.5	
焦磷酸钾			300	200			300
pH	12—13.5	7.5—8.0					
t℃	60—80	30—70					
D _k (A/dm ²)	0.5—2	0.1—5.0	1	3.5	2	2	1

表11 有机多膦酸盐镀锡镍和锡锌合金

成分及工艺条件	Sn-Ni合金 (克/升)	Sn-Zn合金 (克/升)	成分及工艺条件	Sn-Ni合金 (克/升)	Sn-Zn合金 (克/升)
硫酸镍	30 (15—35)		氢氧化钠		20 (17—25)
氯化亚锡	35 (30—60)		硫酸钠		55 (50—60)
锡酸钠		50 (40—60)	硫酸铵	150 (100—220)	
氧化锌		10 (5—15)	乙二胺	18 (6—40)	
HEDP(NH ₄) ₄	250 (200—270)		pH	8.5—9.5	13—14
HEDPNa ₄		250 (220—300)	t℃	30±5	25±5
			D _k (A/dm ²)	1—2	0.5—1.5

便宜，合成方法简单（一步法已在各国使用），售价低廉，加上毒性很小，因此在工农业、石油、建筑、医药、日常生活等各个领域中的应用极广，是一类很有发展前途的通用络合剂，在我国有机磷酸盐的使用面，随着生产的发展也一定越来越广。

表12 有机多磷酸盐镀锡、铅、钨和锰

成分及工艺条件	Sn (克/升) (1)	Pb (克/升) (1)	W (克/升) (1)	Mn (克/升) (1)
硫酸锡	50 (45—52)			
钨酸铵			40 (35—45)	
硝酸铝		40 (30—45)		
硫酸锰 (含有二个结晶水)				50 (40—60)
HEDP(Sn) ₂	140 (100—200)			
HEDP(NH ₄) ₂			130 (110—150)	
HEDPNa				120 (110—150)
HEDP		80 (70—90)		
硫酸钠 (10水盐)	30			
硝酸钾		20 (15—30)		
硫酸钾				40 (30—50)
硫酸胂			70 (60—80)	
目 束	2 (1.5—4)			
pH	12—13	2	10.5—11.5	4.5—5.5
t℃	25±5	25±5	25±5	30±5
D _K (A/dm ²)	1—2	5	1—3	8—12
搅 拌	空气搅拌	空气搅拌	空气搅拌	空气搅拌

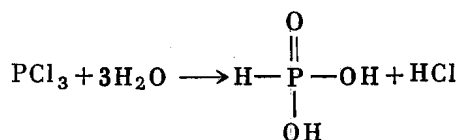
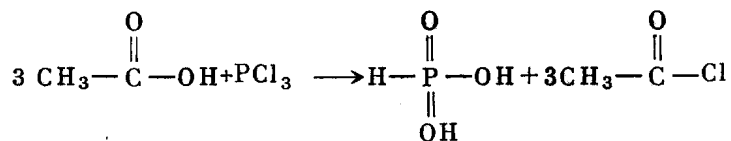
三、HEDP的合成、结构、性质和用途

1. HEDP的合成和一般物理化学性质

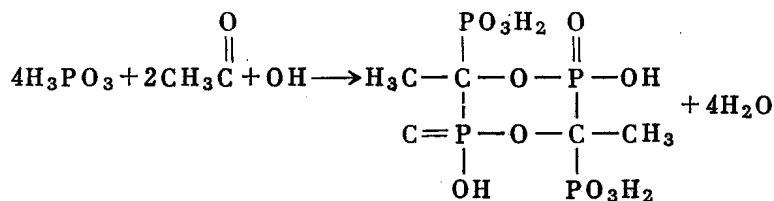
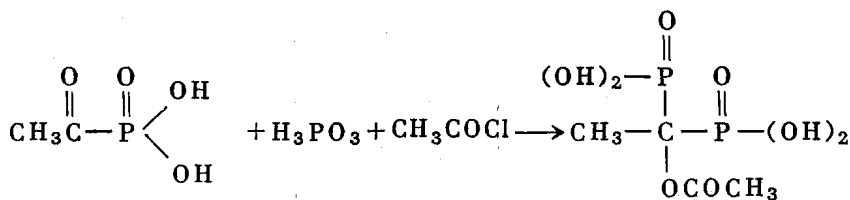
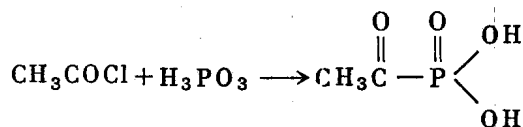
HEDP是1-羟基乙叉-1,1-二磷酸[CH₃·C(OH)(PO₃H₂)₂]的英文缩写(全文为1-hydroxyethylidenediphosphonic acid)，最早是在1897年H. Von Baeyer和K. A. Hoffman首先合成，在这以后就有很多关于这类有机多磷酸化合物和合成方法的报道。早期是通过合成氯甲叉磷酸再通过多步反应来制备，由于合成方法步骤多，得率低，成本较高，所以应用有限。60年代初，在合成方法上有了突破，可以用一步法直接合成，据文献报导有如下五种方法：（1）乙烯氯+亚磷酸；（2）醋酐+亚磷酸；（3）醋酸+水+PCl₃；（4）醋酐+

P_4O_6 ; (5) 醋酸+ $H_3PO_3+P_2O_5$, 应用最广的是第三种方法。国内现生产的厂都是采用这一合成路线, 合成反应可以如下反应式表示:

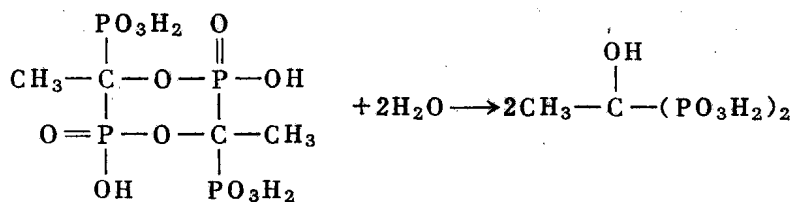
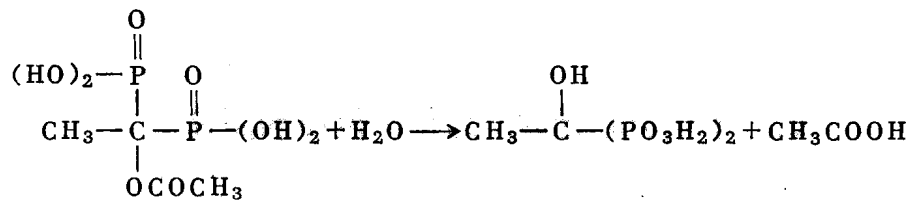
(1) 生成亚磷酸和乙酰氯



(2) 缩合反应



(3) 水解反应

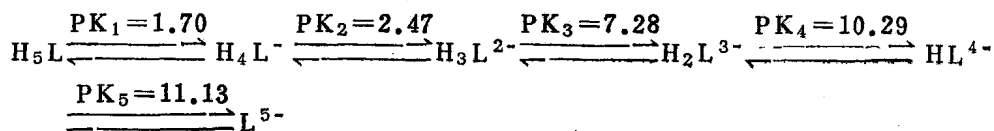


纯的HEDP可由20%醋酸溶液中重结晶制得，它是含一个结晶水的白色单斜晶体，加热到55℃时脱去结晶水，熔点198—199℃，温度升到225℃时失去15.05%的重量，相当于失去一克分子的磷化氢，当温度升至300—310℃时，它形成带有磷化氢气味的玻璃体。

常用的HEDP为含量50—70%的水溶液，它和磷酸很相似，是无色粘稠的液体，比重约1.5，显强酸性。它很容易溶于水，也溶于甲醇和乙醇，它的钾盐和铵盐在水中的溶解度很高，钠盐的溶解度较钾盐和铵盐小，较易从溶液中析出。

HEDP的C—P键的极性较O—P键小，不会因为高温和高pH时OH⁻的进攻而分解，只有强氧化剂（如高氯酸、硝酸等）才容易使C—P键断裂而形成PO₄³⁻。

HEDP是五元酸（用H₅L表示），有五个H⁺可以离解。在溶液中，随溶液pH的升高，5个H⁺离子将逐步离解，它的各级酸离解常数负对数PK值分别为：



因此，在不同pH时它的存在形式是不同的，下面是根据HEDP的各级酸离解常数计算的不同pH值时各种形式HEDP的分配图。如图1所示。

由图1可见，在pH=2左右时，HEDP主要以H₄L⁻形式存在，在pH=4—6时，主要以H₃L²⁻形式存在，在pH=8—9时，以H₂L³⁻形式存在，pH=10.5—11时，主要以HL⁴⁻形式存在，在pH>12时，主要以L⁵⁻形式存在。这就是说，用碱逐步中和至上述pH值时，应得到相应的碱金属盐，实际情况与此是一致的。随着pH的升高，可以制得二钠、三钠和四钠盐或相应的钾盐，但五钠盐或五钾盐尚未制得，从图1中可看出，要得到纯的一钠盐或一钾盐也比较困难。

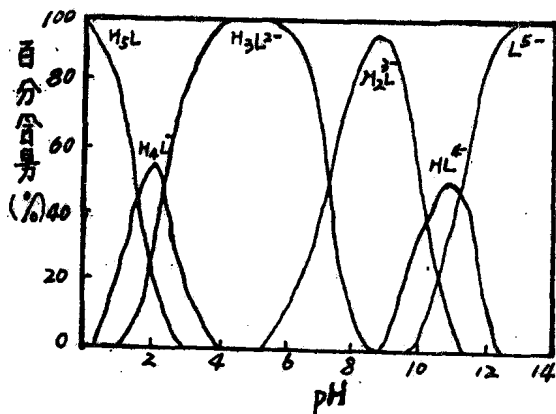


图1 不同pH时HEDP 各图解形式的百分含量

2. HEDP的络合特性

HEDP是在同一个碳原子上，含有可与金属结合的两个磷酸基和一个羟基的化合物，经x射线晶体衍射法确定它的结构如图2，P—C—P键角115°，P—C键长平均为1.836 Å，P—OH键的键长为1.547 Å，P—O键的键长为1.506 Å，分子中O—P—C—P—O链的原子呈W形平面结构，在W平面一侧分布着二个磷酸的羟基和碳原子的羟基，因此它对一个金属离子的最高配价是3；在W平面的另一侧分布着二个磷酸的羟基，所以另一端的配位价为2，

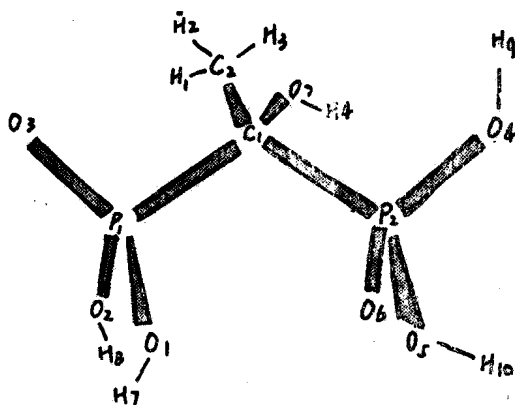


图2 HEDP的分子结构