

# Contribution à l'étude des dépôts d'or pur obtenus par électrolyse

Autor(en): **Robert, Edgar**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin technique de la Suisse romande**

Band (Jahr): **79 (1953)**

Heft 11-12

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-59791>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Les plaques des figures 9 et 10 montrent, par contre, l'action efficace de l'Antiox qui a été employé ici comme passivant sur les tôles décapées avant application de la peinture glycérophthalique.

Enfin, nous avons voulu mettre en évidence l'influence de la passivation par l'Antiox sur des surfaces encore recouvertes de l'oxyde noir de laminage (oxyde de battitures vulgairement appelé Calamine).

Ces essais ont porté sur des tôles noires de Marine à 40 kg, soigneusement brossées pour détacher les plaques de calamine non adhérente. La surface a ensuite été

recouverte d'Antiox, appliqué au pinceau, puis peinte après quarante-huit heures d'exposition à l'air ambiant.

Les figures numérotées 11 et 12 (300 heures d'immersion) et 13 et 14 (500 heures d'immersion) montrent la persistance de la résistance à la corrosion des plaques passivées à l'Antiox en regard des plaques 15 et 16 (300 heures d'immersion), 17 et 18 (500 heures d'immersion) non passivées, dont la détérioration par le sel, aussi bien au recto qu'au verso, est particulièrement frappante.

*Plaques passivées à l'Antiox avant peinture*  
(300 heures d'immersion)

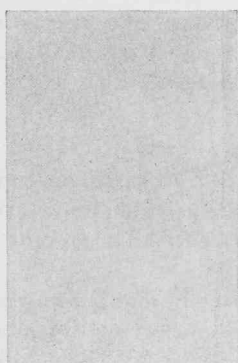


Fig. 11 (recto.)

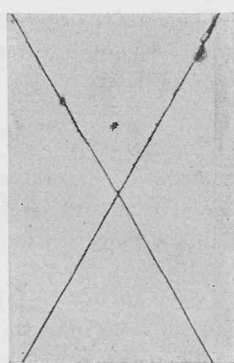


Fig. 12 (verso.)

(500 heures d'immersion)

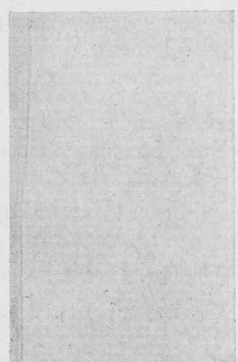


Fig. 13 (recto.)

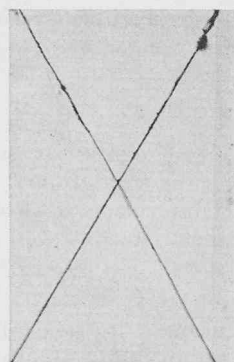


Fig. 14 (verso.)

*Plaques non passivées avant peinture*  
(300 heures d'immersion)

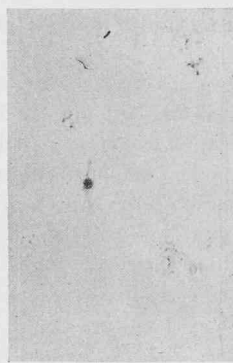


Fig. 15 (recto.)

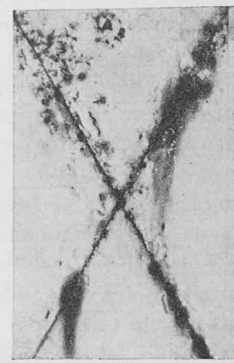


Fig. 16 (verso.)

(500 heures d'immersion)



Fig. 17 (recto.)



Fig. 18 (verso.)

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉPÔTS D'OR PUR OBTENUS PAR ÉLECTROLYSE

par Edgar ROBERT, ingénieur-chimiste E. P. U. L.

### Introduction

Dans le domaine de la galvanostégie de l'or, les phénomènes qui se produisent aux électrodes et dans l'électrolyte sont fort mal connus et trop souvent on fait appel à des pratiques empiriques pour éliminer certaines difficultés sans en rechercher les causes initiales.

Ainsi, on sait que les bains les plus fréquemment utilisés dans l'électrolyse de l'or sont constitués par des

sels complexes de cyanures métalliques dont le comportement chimique et électrochimique n'est pas établi de façon rigoureuse. Leur utilisation soulève un certain nombre de difficultés dont nous retiendrons les plus importantes :

1. Dans une solution de cyanure potassique, l'or se combine sous forme de complexe, de formule :  $\text{KAu}(\text{CN})_4$ , dont le mécanisme de dissociation est difficile à interpréter par suite de l'influence d'autres sels minéraux.

2. L'or peut exister sous deux degrés d'oxydation (+1 et +3) à l'état de sels alcalins des acides auro et auricyanhydrique. De ce fait, nous pouvons avoir la coexistence, en solution, de deux sels:  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  et  $\text{KAu}(\text{CN})_4$ , le composé auri étant, généralement, en quantité prédominante.

3. La conductibilité électrolytique des sels cyanurés complexes, en solution aqueuse, est faible et nécessite donc l'emploi de sels auxiliaires fortement dissociés si l'on ne désire pas utiliser une tension trop élevée, préjudiciable à la qualité des dépôts d'or.

En outre, une trop forte tension d'alimentation peut amorcer, à l'anode, des oxydations qui paralysent, d'une part, la dissolution du métal et d'autre part, favorisent la formation de paracyanures et de cyanates avec, comme conséquence, une diminution notable du rendement électrolytique.

Ces quelques faits importants n'ont pas encore été étudiés d'une manière rationnelle. Par ailleurs, si des recherches ont été entreprises dans ce domaine par des industries privées, celles-ci ont intérêt à ne pas divulguer leurs résultats. Il va sans dire qu'une étude approfondie de tous les phénomènes chimiques, physiques, électriques qui se manifestent dans une électrolyse de cette nature et dans des milieux aussi complexes exigerait beaucoup de temps.

Toutefois parmi ces phénomènes, certains présentent une importance primordiale, comme l'étude de la dissolution anodique et celle de la formation du dépôt cathodique qui ne peuvent être expliqués que par la connaissance exacte des potentiels d'électrodes.

Nous nous sommes proposés de déterminer ces potentiels anodique et cathodique dans les conditions expérimentales appliquées en galvanostégie.

### Partie expérimentale

#### A. Potentiels et méthodes de mesure

On définit par potentiel d'électrode le potentiel que prend cette électrode quand on la plonge dans une solution de ses ions.

S'il n'y a pas de phénomène d'électrolyse, nous avons affaire à un potentiel dit « statique », qui, à concentration ionique égale, est toujours plus faible que le potentiel mesuré en régime d'électrolyse, qui prend alors le nom de potentiel « dynamique ».

On détermine le potentiel d'électrode par la constitution d'une chaîne de cette nature :

Electrode à mesurer / Solution / Electrode de référence

$e_a$  ou  $e_c$   $e_{\text{cal}}$   
 $e_a$  : potentiel de dissolution anodique  
 $e_c$  : potentiel de décharge cathodique  
 $e_{\text{cal}}$  : potentiel de l'électrode de référence

Dans notre cas, nous avons choisi comme électrode de référence, l'élément au calomel au chlorure de potassium saturé, dont le potentiel est rigoureusement connu :

$$e_{\text{cal}} = 0,2451 - 0,00076 (t - 25) \text{ volt.}$$

Nous nous sommes bornés à mesurer uniquement les phénomènes à l'état dynamique. Dans ces conditions, la chaîne peut être représentée par  $E$ , mesure de la force électromotrice de la pile formée par la cathode ou l'anode et l'élément au calomel.

On aura ainsi :

$$\text{A la cathode : } e_c = E' - e_{\text{cal}} \pm e_d$$

$$\text{A l'anode : } e_a = E'' - e_{\text{cal}} \pm e_d$$

$e_d$  est le potentiel de jonction entre les deux électrodes, négligeable en régime d'électrolyse, sa valeur atteignant quelques millivolts seulement.

Notons encore que  $e_a$  et  $e_c$  représentent les potentiels dynamiques qui se différencient des potentiels statiques ( $e'_a$  et  $e'_c$ ) par une surpolarisation (ou surtension  $s_a$  et  $s_c$ )

$$e_a = e'_a + s_a$$

$$e_c = e'_c + s_c$$

Dans les milieux que nous avons étudiés, les valeurs statiques  $e'_a$  et  $e'_c$  ne sont pas connues d'une manière exacte. Ajoutons que toutes les valeurs de forces électromotrices ont été déterminées par la méthode classique d'opposition dite de Poggendorff.

#### B. Electrodes et bain d'électrolyse

La cellule d'électrolyse comprend un vase dans lequel plongent les deux électrodes. La tension d'alimentation variable permet de modifier la densité de courant de 0,1 à 1,0 amp/dm<sup>2</sup>.

La cathode est en laiton poli et brillant. Avant son utilisation, elle subit un dégraissage électrolytique dans un bain de KCN à 1 % de manière à favoriser l'adhérence du dépôt. L'anode est d'or pur (24 carats) et le bain de base a la composition suivante :

2 g d'or sous la forme de  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  additionnés de 20 g de KCNS et de 2 g de KCN libres au litre. La présence de KCN peut varier suivant les conditions d'expérience, comme nous le verrons plus loin.

#### C. Dépôts d'or pur

Nous avons limité nos recherches dans le cadre des applications pratiques et donnons dans les tableaux I-III les valeurs des potentiels anodique et cathodique obtenues en fonction de la densité de courant (de 0,1 à 1,0 amp/dm<sup>2</sup>) et pour des températures de 20°, 40° et 60° C.

La durée des essais d'électrolyse est de 120 minutes. La mesure des potentiels anodique et cathodique correspond aux valeurs mesurées à la 45<sup>e</sup> minute, par suite des fluctuations constatées au début et en fin d'expérience. Le système d'agitation reste identique pour tous les essais.

En outre nous rendons compte dans ces tableaux de l'épaisseur du dépôt, du rendement électrochimique et de quelques appréciations sommaires concernant la nature du dépôt.

TABLEAU I : Température de 20° C

| Densité de courant  | $e_a$   | $e_c$   | Rendement | Epaisseur | Nature du dépôt  |
|---------------------|---------|---------|-----------|-----------|------------------|
| amp/dm <sup>2</sup> | volt    | volt    | %         | microns   |                  |
| 0,1                 | - 0,395 | - 0,672 | 75,1      | 2,9       | Lisse, brillant  |
| 0,3                 | + 0,766 | - 0,854 | 86,6      | 10,0      | Mat, lisse       |
| 0,6                 | + 0,824 | - 1,325 | 53,8      | 12,3      | Mat, pulvérulent |
| 0,8                 | + 0,855 | - 1,339 | 38,6      | 11,6      | id.              |
| 1,0                 | + 0,895 | - 1,403 | 12,9      | 10,0      | id.              |

TABLEAU II : Température de 40° C

|     | volt    | volt    | %    | microns |                  |
|-----|---------|---------|------|---------|------------------|
| 0,1 | - 0,447 | - 0,628 | 66,0 | 2,5     | Lisse, brillant  |
| 0,3 | + 0,059 | - 0,670 | 88,0 | 8,8     | id.              |
| 0,6 | + 0,751 | - 0,822 | 88,0 | 19,5    | Mat, rugueux     |
| 0,8 | + 0,802 | - 1,298 | 63,0 | 20,0    | Mat, pulvérulent |
| 1,0 | + 0,824 | - 1,314 | 45,0 | 17,0    | id.              |

TABLEAU III : Température de 60° C

|     | volt    | volt    | %    | microns |                  |
|-----|---------|---------|------|---------|------------------|
| 0,1 | - 0,482 | - 0,583 | 61,0 | 2,3     | Lisse, brillant  |
| 0,3 | - 0,458 | - 0,596 | 85,0 | 9,8     | id.              |
| 0,6 | - 0,272 | - 0,617 | 94,0 | 21,6    | id.              |
| 0,8 | - 0,267 | - 0,661 | 88,0 | 28,0    | Mat, rugueux     |
| 1,0 | + 0,752 | - 1,252 | 73,0 | 29,0    | Mat, pulvérulent |

Comme pour les essais précédents, nous donnons dans le tableau suivant un résumé de nos expériences en fonction de la variation de la concentration en KCN libre.

TABLEAU IV

| Conc. KCN<br>libre par<br>litre | $e_a$   | $e_c$   | Rende-<br>ment | Epais-<br>seur | Nature du dépôt |
|---------------------------------|---------|---------|----------------|----------------|-----------------|
|                                 | volt    | volt    | %              | microns        |                 |
| gr                              |         |         |                |                |                 |
| 2                               | + 0,766 | - 0,854 | 87             | 10             | Mat, lisse      |
| 4                               | - 0,318 | - 0,635 | 90             | 12             | Mat, rugueux    |
| 8                               | - 0,548 | - 0,631 | 87             | 10             | id.             |
| 16                              | - 0,563 | - 0,731 | 85             | 10             | id.             |

D'après les chiffres indiqués dans ce tableau, on remarque que :

1. L'adjonction de KCN libre provoque une diminution du potentiel de décharge, condition peu favorable pour l'obtention d'un dépôt régulier et homogène ; en effet, la texture cristalline du dépôt devient de plus en plus grossière.

2. L'élévation de la teneur en KCN abaisse le potentiel anodique, favorise ainsi la dissolution du métal et rétrograde la tendance à la passivation.

3. Le rendement demeure élevé (85 à 90 %).

Notons que la mise en mouvement de l'électrolyte dépoliarise les électrodes par élimination des gaz et stabilise de ce fait les potentiels de dissolution et de décharge. Ce phénomène est d'autant plus marqué avec l'augmentation de la concentration en KCN libre.

D'après ces résultats on constate que l'augmentation de la température,

1. Abaisse le potentiel de dissolution  $e_a$  (le rend plus négatif) ainsi l'anode d'or tend à se dissoudre plus facilement, ce qui augmente l'approvisionnement du bain en ions  $Au^{+++}$  et donne une plus grande stabilité dans le processus d'électrolyse.

Par contre, le potentiel  $e_c$  devient plus positif et favorise, par conséquent, le dépôt métallique en augmentant la surtension de l'hydrogène. De ce fait les dépôts électrolytiques deviennent friables.

2. Permet d'utiliser des densités de courant plus élevées sans abaisser le rendement d'une manière appréciable.

3. Améliore la nature du dépôt en favorisant une texture cristalline à grain fin, ce qui est un avantage pour l'obtention d'un beau poli.

4. Augmente le rendement électrochimique tout en abaissant la tension d'alimentation.

D. Influence de la concentration de KCN libre sur les dépôts d'or pur

La concentration en KCN libre semble influencer dans une large mesure la dissolution anodique. Pour être assurés de cette action, favorable ou défavorable, nous avons examiné ces effets en fonction de la concentration en KCN libre tout en maintenant rigoureusement constants les autres facteurs (température 60°, densité de courant 0,3 amp/dm<sup>2</sup>, même vitesse d'agitation, même dispositif géométrique des électrodes et composition de bain identique : 2 g or et 20 g KCNS libre par litre).

En résumé, par la connaissance des potentiels anodique et cathodique en fonction de la densité de courant, de la température et de la variation de la teneur en KCN libre, nous avons fait ressortir l'influence favorable de la température sur la nature du dépôt d'or pur.

D'autre part, nous avons montré que l'élévation de la densité de courant et l'accroissement de la concentration en KCN libre entravaient la régularité du dépôt, celui-ci devenant de plus en plus granuleux et difficile à polir.

Par contre les effets sur le potentiel de dissolution sont de nature très différente, l'anode tend à se dissoudre avec une grande continuité, évitant ainsi un appauvrissement du bain en or qui déséquilibrerait le processus d'électrolyse.

Pour terminer, il convient de rappeler qu'il existe d'autres facteurs, d'ordre physique, qui peuvent avoir une influence heureuse sur les dépôts électrolytiques d'or, tels l'action des ultra-sons sur la texture cristalline du dépôt, ou l'effet dépolarisant du courant alternatif sur les électrodes ou encore les effets d'alternance produits par l'inversion rapide de la polarité du courant en régime d'électrolyse.

Il est aussi possible d'améliorer la nature d'un dépôt électrolytique et d'augmenter le rendement électrochimique par l'adjonction de certains agents organométalliques que l'on utilise actuellement dans le polissage électrolytique. On sait que les dérivés sulfo-nitrés d'amines aromatiques modifient profondément le potentiel de décharge par leur action dépolarisante cathodique et contribue ainsi à diminuer la grosseur du grain cristallin et à rendre la surface du dépôt régulière et même brillante pour des épaisseurs dépassant 100 microns.

Des résultats identiques pourraient être obtenus, par ce moyen, dans l'électrolyse de l'or, ce qui permettrait de réaliser directement des plaqués-or épais et brillants en supprimant dans une large mesure les opérations intermédiaires de polissage mécanique qui exigent une main-d'œuvre très spécialisée et fort coûteuse.

Les essais qui font l'objet de cette étude ont été effectués au Laboratoire d'électrochimie de l'Ecole polytechnique de Lausanne sous la direction de M. Charles Tschappat, chef de travaux.