



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Verzeichnis der bisher erschienenen Hefte siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Kosmische Physik (Astrophysik, Meteorologie und wissenschaftliche Luftfahrt — Aerologie — Geophysik):

Herr Geh. Ober-Reg.-Rat Professor **Dr. med. et phil. R. Assmann** in Gießen;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor **Dr. B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Elektro-, Maschinen-, Schiffbautechnik, Flugtechnik, Motoren, Brückenbau):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart;

Biologie (Allgemeine Biologie der Tiere und Pflanzen, Biophysik, Biochemie, Immunitätsforschung, Pharmakodynamik, Chemotherapie):

Herr Professor **Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer**, Berlin-Grunewald.

Bisher erschienene Hefte
der
Sammlung Vieweg

- Heft 1. Dr. Robert Pohl und Dr. P. Pringsheim-Berlin: *Die lichtelektrischen Erscheinungen*. Mit 36 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 2. Dr. C. Freiherr von Girsewald-Berlin-Halensee: *Peroxyde und Persalze*. M. 2,40.
- Heft 3. Diplomingenieur Paul Béjeuhr-Charlottenburg: *Der Blériot-Flugapparat und seine Benutzung durch Pégoud vom Standpunkte des Ingenieurs*. Mit 26 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 4. Dr. Stanislaw Loria-Krakau: *Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem*. Mit 3 Abbildungen und 1 Tafel. M. 3,—.
- Heft 5. Professor Dr. A. Gockel-Freiburg i. d. Schweiz: *Die Radioaktivität von Boden und Quellen*. Mit 10 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 6. Ingenieur D. Sidersky-Paris: *Brennereifragen: Kontinuierliche Gärung der Rübensäfte. — Kontinuierliche Destillation und Rektifikation*. Mit 24 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 7. Hofrat Professor Dr. Ed. Donath und Dr. A. Gröger-Brünn: *Die flüssigen Brennstoffe, ihre Bedeutung und Beschaffung*. Mit 1 Abbildung. M. 2,—.
- Heft 8. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. Max B. Weinstein-Berlin: *Kräfte und Spannungen. Das Gravitations- und Strahlenfeld*. M. 2,—.
- Heft 9/10. Geh. Reg.-Rat, Professor Dr. O. Lummer-Breslau: *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*. Mit 50 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 11. Dr. E. Przybyllok: *Polhöhen-Schwankungen*. Mit 8 Abbildungen. M. 1,60.
- Heft 12. Professor Dr. Albert Oppel-Halle a. S.: *Gewebekulturen*. Mit 32 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 13. Dr. Wilhelm Foerster-Berlin: *Kalenderwesen und Kalenderreform*. M. 1,60.
- Heft 14. Dr. O. Zoth-Graz: *Über die Natur der Mischfarben auf Grund der Undulationshypothese*. Mit 3 Textfiguren und 10 Kurventafeln. M. 2,80.

Die elektrolytische Darstellung von

LEGIERUNGEN

aus wässrigen Lösungen

Von

PROF. DR. ROBERT KREMANN

Mit 20 Textabbildungen



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

ISBN 978-3-663-06083-3 ISBN 978-3-663-06996-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-06996-6

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1914, by Springer Fachmedien Wiesbaden 1914

Ursprünglich erschienen bei Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.

Herrn Hofrat Dr. Gustav Hanausek

Prof. des röm. Rechtes an der Universität Graz

herzlichst zugeeignet

vom Verfasser

Vorwort.

Die Abscheidung von Legierungen aus wässrigen Lösungen ist ein altes Problem und hat die galvanische Technik empirisch in einzelnen Fällen — ich erinnere nur vor allem an Messing — die günstigsten Bedingungen ausfindig gemacht, die zur Abscheidung dünner Überzüge der betreffenden Legierung auf einem Grundmetall dienen.

Die theoretische Deutung des einschlägigen Versuchsmaterials blieb der modernen Forschung vorbehalten. Auf Grund derselben erscheint es nicht allzuschwer, für die gemeinsame Abscheidung zweier Metalle die geeigneten Bedingungen aufzufinden, wenn es sich nur um Abscheidungen verhältnismäßig geringer Dicke, etwa wie für galvanische Überzüge, handelt. Schwieriger sind die Verhältnisse, wenn man dickere Platten einer durchwegs homogenen Legierung — denn nur solche ist von allgemein technischer Brauchbarkeit — herstellen will. Hierzu ist es notwendig, alle geeigneten Bedingungen während der ganzen Elektrolysendauer konstant zu halten und im besonderen auch die Konzentrationsverhältnisse. Gerade der letztere Umstand ist einer der schwierigst zu erreichenden.

Gleichwohl scheint das Bedürfnis nach der Abscheidung von Legierungen aus wässrigen Lösungen in der Technik vorzuherrschen, wie sich aus den steigenden Zahlen der einschlägigen Patente ableiten läßt.

Ja, man sucht sogar galvanische Überzüge mit Legierungen zweier Metalle, um den Schwierigkeiten, die bei der direkten Abscheidung der Legierung auftreten, aus dem Wege zu gehen, auf einem Umweg herzustellen, indem man die beiden Metalle schichten-

weise aus einzelnen Bädern niederschlägt und durch nachheriges Erhitzen die Legierung bewirkt oder den Legierungsgrad erhöht¹⁾.

Es scheint daher die Untersuchung über die Bedingungen der gleichzeitigen Abscheidung zweier und mehrerer Metalle in Form von Legierungen aus wässrigen Lösungen im Hinblick auf die sonstige Bequemlichkeit einer derartigen Darstellung in der Technik eine Tagesfrage zu sein. Die Aufgabe der weiteren Forschung wird es sein, die sich heute noch ergebenden Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen.

Wenn dieselben für eine praktische, technische Darstellung im großen, beispielsweise die der Nickelstahle, derzeit unüberwindlich scheinen, wäre es verfrüht, die auf ein solches Ziel aufzuwendende Mühe heute schon als nutzlos anzusprechen.

Der Verfasser möchte nur an die allmähliche Entwicklung der elektrolytischen Eisendarstellung erinnern. Im Jahre 1894 findet man im Jahrbuch für Elektrochemie²⁾ den Passus: „In einer Anzahl von Veröffentlichungen, besonders in Patentschriften, taucht wieder und immer wieder der Gedanke der elektrolytischen Eisengewinnung auf“, und im folgenden Jahre³⁾: „Schon im vorjährigen Berichte haben wir auf die Aussichtslosigkeit der Vorschläge zur elektrolytischen Eisengewinnung hingewiesen“. Heute, nachdem einerseits die grundlegenden Arbeiten Foersters und Fischers vorliegen, und die Firma Langbein Elektrolyteisen technisch erzeugt, sehen wir, daß die zitierten Aussprüche, welche damals die Berechtigung der Wahrscheinlichkeit hatten, verfrüht waren. Und so mag es schließlich auch einmal mit der technischen Darstellung von Legierungen durch Elektrolyse wässriger Lösungen gehen, ebenso wie beim Elektrolyteisen.

Dem Wunsche entspringend, mit bezug auf das oben Gesagte, dem Leser ein Bild der Theorie und Praxis der Abscheidung von

¹⁾ Nach dem D. R. P. 185 780 von Müller & Hille werden Kupfer und Nickel aus Einzelbädern schichtenweise niedergeschlagen und dann durch Erhitzen auf Rotglut legiert.

²⁾ Jahrb. f. Elektr. 1894, S. 276.

³⁾ Ebenda 1895, S. 187.

Metallegierungen aus wässrigen Lösungen zu geben, ist vorliegende Arbeit entstanden.

Im ersten Teil derselben sollen die theoretischen Grundlagen, soweit sie heute ausgearbeitet sind, zwecks Verständnisses der einschlägigen Fragen dargelegt werden. Im zweiten Teil sollen spezielle Versuche, wie sie zwecks gleichzeitiger Abscheidung von zwei Metallen aus Lösungen angestellt wurden, behandelt werden, wobei fallweise auf die Anwendung der theoretischen Gesichtspunkte zurückgekommen werden soll.

Grundsätzlich wurden nur die Abscheidungsverhältnisse zweier bei gewöhnlicher Temperatur fester Metalle ins Auge gefaßt, so daß von der Behandlung der Amalgambildung, sowie der Abscheidungen von Legierungen aus dem Schmelzfluß Abstand genommen wurde.

St. Paul, im Juli 1914.

R. Kremann.

Inhaltsverzeichnis.

I. Theoretischer Teil.		Seite
1. Die Gleichgewichts- und Abscheidungspotentiale der Metalle		1
2. Die Stromdichtepotentialkurven für verschiedene Metalle in verschiedenen Lösungen.		8
3. Die Abscheidungen von Wasserstoff und die Überspannungserscheinungen		12
4. Abscheidung von Legierungen und die Depolarisationserscheinungen		15
5. Zusammenfassung		25

II. Spezieller Teil.		
1. Nickel—Eisenlegierungen		27
2. Kobalt—Eisenlegierungen		36
3. Nickel—Zinklegierungen		36
4. Eisen—Zinklegierungen		40
5. Nickel—Kobaltlegierungen		40
6. Nickel—Silberlegierungen		41
7. Nickel—Platinlegierungen		42
8. Nickel—Magnesiumlegierungen		44
9. Kobalt—Magnesiumlegierungen		46
10. Eisen—Magnesiumlegierungen		47
11. Magnesium—Zinklegierungen		50
12. Kupfer—Zinklegierungen		50
13. Nickel—Kupfer—Zinklegierungen (Neusilber)		60
14. Kupfer—Zinnlegierungen		60
15. Kupfer—Zinn—Nickellegierungen (Nickelbronze)		64
16. Kupfer—Antimonlegierungen		65
17. Zirkonlegierungen		66
18. Zinn—Zinklegierungen		67
19. Kadmium—Kupfer- bzw. Kadmium—Zinklegierungen		68
20. Silber—Kadmium- und Silber—Zinklegierungen		69
21. Das Dreiphasenplattiersystem von Jacobs		69

I. Theoretischer Teil.

1. Die Gleichgewichts- und Abscheidungspotentiale der Metalle.

Es ist bekannt, daß jedes Metall, das in eine Lösung seiner Ionen taucht, gegen dieselben ein bestimmtes Potential, Gleichgewichtspotential oder Eigenpotential zeigt, dessen Wert einmal von dem, dem betreffenden Metall charakteristischen Lösungsdruck P und der Konzentration der Ionen, d. h. dem derselben proportionalen und dem Lösungsdruck entgegenwirkenden osmotischen Druck derselben abhängt. Dieses Gleichgewichtspotential ε ist gegeben durch die Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots (1)$$

Wenn wir nach dem Vorschlag von Nernst¹⁾ den Potentialwert einer platinieren Pt-Elektrode, die mit Wasserstoff von Atmosphärendruck bespült wird und in eine Lösung taucht, die in bezug H-Ionen 1-normal ist, als Null annehmen, so erhalten wir, wenn wir die Potentiale der edlen Metalle positiv, die der unedlen Metalle negativ zählen, folgende Reihe der Gleichgewichtspotentiale ε_h für einzelne Metalle gegen Lösungen, in denen die Ionenkonzentration 1-normal ist:

Mg	Zn	Fe	Cd	Pb	H	Cu	Ag
-1.491	-0.770	-0.46	-0.421	-0.148	∓0.0	+0.329	+0.771

Wenn wir nun aus irgend einer Metallsalzlösung ein Metall abscheiden wollen, dadurch, daß wir beispielsweise zwischen zwei indifferenten Elektroden durch die Lösung einen Strom hindurchsenden, so setzt sich die vom Strom zu leistende Arbeit, die in

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. 7, 253 und 8, 642; vgl. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 333, 1900.

der Zersetzung des betreffenden Salzes besteht, additiv zusammen aus zwei einzelnen Beträgen, nämlich aus den an den beiden Elektroden zu vollbringenden Einzelarbeiten. Ihre Größe erfahren wir durch Messung der an den stromdurchflossenen Elektroden herrschenden Einzelpotentiale.

Um einen dauernden Stromdurchgang durch eine Flüssigkeit zwischen zwei Elektroden zu erzielen, ist es notwendig, daß die zwischen den Elektroden herrschende Spannung mindestens ebenso groß ist, als die der chemischen Arbeitsleistung an den Elektroden entsprechende Spannung, die wir als Polarisationsspannung bezeichnen. Diese Mindestspannung, die wir als Zersetzungsspannung bezeichnen, setzt sich, wie Le Blanc fand, additiv zusammen aus den Einzelpotentialen an den einzelnen Elektroden, die ihrerseits ein Maß der an den einzelnen Elektroden beim Stromdurchgang aufzuwendenden Arbeitsleistungen sind.

Zur Bestimmung dieser Einzelspannungen, die zumindest nötig sind, um an den Elektroden dauernde Abscheidung der Ionen zu bewirken, bedient man sich unter anderem des von Nernst und Glaser¹⁾ beschriebenen Knickpunktverfahrens. Man wählt als Elektrode, an der die Abscheidungsvorgänge zu studieren sind, eine Spitze aus geeignetem Kathodenmaterial, als zweite Elektrode eine solche von großer Fläche. An diese Elektroden legt man nun steigende Spannungen an und bestimmt die Stromstärke des zu vergleichbaren Zeiten durch die Zelle durchgehenden Stromes mit einem Galvanometer. Solange die Polarisationsspannung nicht überwunden ist, werden zu bestimmter Zeit nur ganz geringe etwas mit der Spannung steigende, Ströme (Restströme) durchgehen. Von dem Moment an, als die Polarisationsspannung durch die angelegte Spannung überwunden ist, wird einer verhältnismäßig kleinen Steigerung der angelegten Spannung eine relativ große Steigerung der durchgehenden Strommenge entsprechen, indem dem Stromdurchgang gewissermaßen ein Ventil geöffnet wird.

Trägt man in einem Koordinatensystem die der Stromstärke proportionalen Galvanometerausschläge als Ordinaten, die angelegte Spannung als Abszissen auf, erhält man ein Diagramm beistehender Form, Fig. 1, in welchem der Knickpunkt diejenige Spannung angibt, welche der Polarisationsspannung an der betreffenden Elektrode

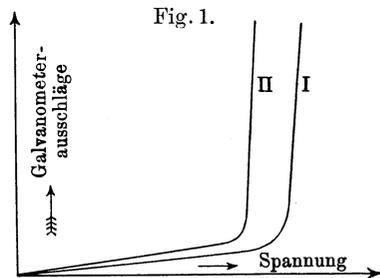
¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. 4, 355, 373, 397 (1898).

gleich ist, also die Mindestspannung, die an der betreffenden Elektrode herrschen muß, damit Abscheidung eintritt.

Was nun die Werte dieser Einzelpotentiale anlangt, so ergab sich, daß z. B. an der Kathode, wo Metallabscheidung erfolgt, es zur Abscheidung des Metalles nötig ist, daß das Potential mindestens den gleichen Betrag hat wie er dem oben erwähnten und definierten Gleichgewichtspotential des betreffenden Metalles entspricht.

Es kann, wie wir im folgenden sehen werden, vorkommen, daß diese Abscheidungsopotientiale selbst bei nur kleiner Stromdichte höher liegen können, was dann auf Hemmungserscheinungen irgend welcher Art zurückzuführen ist; niemals aber können dieselben niedriger liegen, als dem Gleichgewichtspotential zwischen unangreifbaren Elektroden entspricht. Es erfolgt also die Abscheidung von Metall an der Kathode dann, wenn der Kathode ein etwas geringeres negatives Potential von außen aufgezwungen wird, als ihrem Eigenpotential entspricht. Es gehorcht also das Kathodenpotential genau der gleichen Formel (1) wie das Eigenpotential. Durch den Unterschied zwischen Kathodenpotential und Eigenpotential ist die Stärke des durch die Elektrode gehenden Stromes gegeben, da ersteres durch den Konzentrationsabfall an der Elektrode, also die in der Zeiteinheit übertretende Ionenmenge bedingt ist, welche Faktoren die Stromintensität bedingen.

Umgekehrt wird man sagen können, daß mit steigender Stromstärke auf die Flächeneinheit (Stromdichte) auch das Kathodenpotential ansteigen muß. Da sich aber das Elektrodenpotential mit dem Logarithmus von p ändert, also selbst größeren Veränderungen der Ionenkonzentration nur kleine Änderungen des Kathodenpotentials entsprechen, wird mit steigender Stromdichte das Kathodenpotential nur wenig ansteigen. Wenn also bei der Abscheidung eines Metalles das Abscheidungsopotential lediglich durch Konzentrationspolarisation bestimmt wäre, so müßten die Stromdichte-Potentialkurven sehr steil ansteigen, wie folgende Figur es schematisch zeigt, in der als Abszissen die Potentiale, als Ordinaten die Stromdichten eingetragen sind.



Für drei Metalle verschiedener Eigenpotentiale seien in Fig. 2 die Potential- (ϵ_h) Stromdichtekurven (D_h) AA' , BB' und CC' .

Dem Nullwert der Ordinaten A , B und C entsprechen dann die Gleichgewichtspotentiale der drei Metalle, wo also A das edelste, C das unedelste sei.

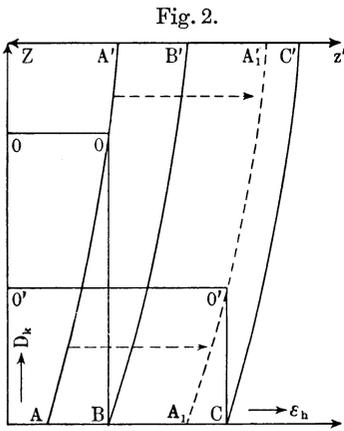
Nehmen wir nun an, daß die oben gegebenen Darlegungen, die in der Formel (1) ihren mathematischen Ausdruck finden, auch den Vorgang der Metallabscheidung erschöpfend beherrschen würden und diskutieren auf dieser Grundlage die Abscheidung

zweier gleichzeitig in Lösung befindlicher Metalle.

Wir nehmen ferner an, daß Fig. 2 nach oben begrenzt sei durch die endlich erreichbare Stromdichte, d. h. es wäre durch Zz' die maximal erreichbare Stromdichte gegeben.

In Lösungen, die gleichzeitig die Ionen der drei Metalle enthalten, und zwar in Konzentrationen, wie sie den Potentialkurven der Fig. 2 entsprechen, wird eine gleichzeitige Abscheidung zweier

oder mehrerer Metalle nur dann denkbar sein, wenn die Potentialkurven recht nahe aneinander liegen, d. h. die Gleichgewichtspotentiale einander sehr nahe liegen. Denn bis zu Stromdichten vom Werte o wird lediglich das Metall A abgeschieden werden, da bei Stromdichten bis zu diesem Werte das Kathodenpotential von B noch nicht erreicht wird. Steigert man die Stromdichte vom Wert o weiter, so werden Kathodenpotentiale erreicht, die sowohl über denen der Eigenpotentiale von A als auch von B liegen, während im angenommenen Falle das Eigenpotential des Metalles C selbst bei Steigerung auf die maximalste Stromdichte nicht erreicht wird. Während also im Intervall der Stromdichten oZ eine gleichzeitige Abscheidung der Metalle A und B denkbar ist, ist in demselben eine gleichzeitige Abscheidung des Metalles C nicht denkbar. Unter diesen Voraussetzungen kommt man also zum Schluß, daß die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle aus der Lösung ihrer einfachen Salze nur dann denkbar ist, wenn die



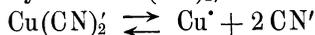
Eigenpotentiale der beiden Metalle einander sehr nahe liegen. Wie aus den früheren Darlegungen ersichtlich, gelten diese Potentialstromdichtekurven für die einzelnen Metalle nur für ganz bestimmte Ionenkonzentrationen, d. h. außer von der Lösungstension P hängt der Wert von ε_h ab von dem osmotischen Druck der Ionen des Metalles p . Durch Verminderung der Konzentration der Ionen des betreffenden Metalles wird der Wert von ε stets positiver, d. h. das Metall unedler.

Bezeichnen wir die Werte von ε für 1-normale Lösungen mit ε_0 , mit n die Wertigkeit und mit c die Konzentration der Ionen, so ist nach obiger Formel (1) die Abhängigkeit der Werte von ε von der Ionenkonzentration gegeben durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0,058}{n} \log c.$$

Durch Verminderung der Konzentration der Ionen eines Metalles also — um beim gleichen Beispiel zu bleiben — des Metalles A , wird die Stromdichtenpotential-Kurve des Metalles A nach rechts verschoben, d. h. nach der Seite der unedlen Metalle und kann sich, wenn z. B. die Ionenkonzentration des Metalles C ungeändert bleibt, so weit nähern, bis sie etwa der gestrichelten Kurve $A_1 A_1$ in Fig. 2 entspricht.

Wir sehen aus Fig. 2, daß in diesem Falle schon von Stromdichten über $o' o'$ beide Metalle A und C gleichzeitig zur Abscheidung kommen. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse der abgeschiedenen Metalle werden ihrerseits zunächst abhängen von der Größe der Annäherung der beiden Kurven aneinander. Die Herabminderung der Konzentration der Ionen eines Metalles in einer Lösung kann praktischerweise nicht etwa durch Verdünnung der Lösung als solcher erfolgen; denn hierdurch würde einmal der Widerstand der Lösung enorm ansteigen, zum zweiten aber auch das Reservoir für Nachlieferung der abgeschiedenen Ionen ein zu geringes sein. Vielmehr ist der einzig gangbare Weg der, daß wir durch Zugabe von Salzen, die komplexe Metallionen zu bilden imstande sind, die Konzentration der betreffenden Metallionen herabsetzen. Geben wir z. B. zu Kupfersulfatlösung Cyankalium, so bildet sich unter gleichzeitiger Reduktion des Cupriions das komplexe Cuprocyanion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, das nach



wohl zerfallen ist, jedoch nur zu ganz geringen Beträgen.

Tabelle 1¹⁾.

Mol. KCN ₂ im Liter	0.1 CuCN ₂ im Liter	0.1 Cd(CN) ₂ im Liter	0.1 Zn(CN) ₂ im Liter
0	+ 0.308 *)	— 0.439 *)	— 0.801 *)
0.1	— 0.327	—	—
0.2	— 0.610	— 0.705	— 1.033
0.4	— 0.964	— 0.871	— 1.182
0.6	— 1.072	—	—
0.64	—	—	1.207
1.0	— 1.169	— 0.904	1.231
1.8	— 1.246	—	—
2.0	—	—	1.267

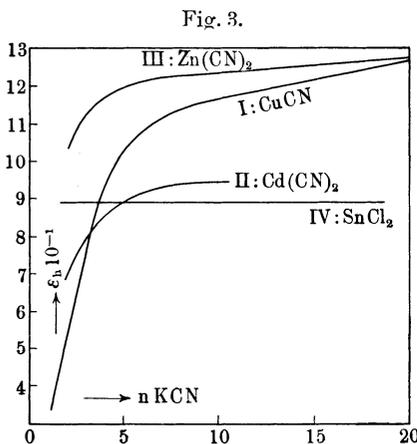
Nach dem Massenwirkungsgesetz wird mit steigendem Überschuß an Kaliumcyanid, d. h. an CN', die Dissoziation des Komplexes, also die Konzentration der Kupferionen zurückgedrängt,

so daß mit steigendem Gehalt an Cyankalium das Kupfer gegen eine solche Lösung immer unedler wird.

Die Verschiebung des Eigenpotentials der Metalle durch komplexbildende Zusätze hängt *cet. parib.* ab vom Komplexitätsgrad des betreffenden Komplexions. Ist dasselbe stärker dissoziiert, wird die Verschiebung eine kleinere sein, als bei geringerer Dissoziation des Komplexes. Betrachten wir

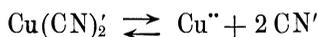
beispielsweise die Eigenpotentiale von Kupfer, Cadmium, Zink und Zinn bei Zugabe von Cyankalium. Die Tabellen 1 bis 3 geben eine Übersicht der diesbezüglichen Versuche.

In beistehender Fig. 3 sind die Werte von ϵ_n in Abhängigkeit vom Verhältnis von KCN/M(CN)_n aufgetragen, wenn die Konzentration von M(CN)_n 0.1 n ist (siehe die Kurven I, II und III für

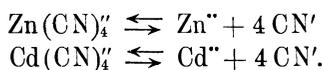


¹⁾ Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 345. Die mit *) bezeichneten Werte beziehen sich auf die 1 n-Sulfate der betreffenden Metalle.

Kupfer, Cadmium und Zink). Man sieht, daß mit steigendem Zusatz von Cyankalium bei CuCN das Potential viel rascher elektronegativen Werten zustrebt, als es bei den entsprechenden Komplexen $Zn(CN)_4^{2-}$ und $Cd(CN)_4^{2-}$ der Fall ist. Es tritt bei einem dreifachen Überschuß von Cyankalium auf 1 Metallcyanid Gleichheit der Potentiale von Kupfer und Cadmium, bei einem etwa 25fachen Überschuß Gleichheit der Potentiale von Kupfer und Zink ein. Es muß demgemäß das Kupfercyanid weitaus komplexer, d. h. weit weniger dissoziiert sein nach



als es der Fall ist bei den entsprechenden Komplexen des Zinks und Cadmiums:



Nach dem Massenwirkungsgesetz hängen die Dissoziationsgleichgewichte von der Verdünnung ab, d. h. mit steigender Verdünnung muß bei gleichem Verhältnis von $KCN/M(CN)_n$ der Dissoziationsgrad zunehmen, d. h. das Potential wird edler werden. Messungen (vgl. Tabelle 2) an $Cu(CN)_2 + KCN$ und $Zn(CN)_2 + KCN$ bei gleichem Verhältnis von $KCN/M(CN)_n$ in steigender Verdünnung zeigen dieses Verhalten.

Tabelle 2.

Molekularverhältnis von	1 Mol. $M(CN)_n$ in				
	10 Liter	40 Liter	400 Liter	4000 Liter	100 000 Liter
$KCN/CuCN = 4/1$	-0.964	-0.802	-0.494	-0.184	-0.007
$KCN/Zn(CN)_2 = 4/1$	-1.182	-1.114	-1.029	-0.850	-0.78

Bildet ein Metallion mit einem zweiten, z. B. CN' , keine komplexen Ionen, d. h. ist die Dissoziation eines derartigen Komplexes eine vollkommene, so wird der Wert des Gleichgewichtspotentials naturgemäß nicht beeinflußt, wie es z. B. der Fall ist beim Zusatz von Cyankalium zu Stannochloridlösungen, wie es folgende Tabelle zeigt, deren Daten in Fig. 3 graphisch als Kurve IV dargestellt sind. Man sieht hier deutlich, daß eine Komplexbildung nicht eintritt, indem die Potentialabnahme lediglich der Größenordnung ist, wie sie der Abnahme des Potentials mit der Verdünnung des Elektrolyten entspricht.

Tabelle 3.

Mol. SnCl ₂ im Liter	Mol. KCN im Liter	$\frac{\text{KCN}}{\text{SnCl}_2}$	ϵ_h
1.0	0.0	0.0	— 0.879
0.75	0.25	0.326	— 0.884
0.50	0.50	1.00	— 0.889
0.05	0.95	19.00	— 0.897

Diese Beispiele zeigen also deutlich, wie wir die Eigenpotentiale Metall/Elektrolyt gegebenenfalls einander gleich machen bzw. nähern können.

Diese Darlegung bezieht sich aber zunächst nur auf die Vorgänge Metall/Elektrolyt, wenn kein Strom durch die Elektrode geht.

Wir werden nun über die einschlägigen Verhältnisse bei gleichzeitigem Stromdurchgang durch die Elektrode, also über die Veränderungen der Kathodenpotentiale mit steigender Stromdichte zu sprechen haben, wobei für jede Zusammensetzung des Elektrolyten bei jedem Metall die Stromdichtepotentialkurven ausgehen von einem Punkt der Stromdichte Null, der nach obigen Darlegungen identisch sein müßte dem Gleichgewichtspotential Metall/Elektrolyt. Würden mit steigender Stromdichte die Kathodenpotentiale lediglich durch Konzentrationspolarisation beeinflußt werden, so müßten ferner bei den verschiedenen Metallen die Stromdichtepotentialkurven ziemlich parallel verlaufen und sofort stetig ansteigen, etwa wie es Fig. 2 schematisch zeigt.

2. Die Stromdichtepotentialkurven für verschiedene Metalle in verschiedenen Lösungen.

Die Abhängigkeit der Stromdichtepotentialkurven für einzelne Metalle, in Lösungen der einfachen Salze bzw. bei komplexbildenden Zusätzen, bei verschiedenen Temperaturen gibt die folgende Tabelle 4 wieder. Aus der behufs besserer Übersicht in Fig. 4 gegebenen graphischen Darstellung ersieht man folgendes. Bei den Abscheidungen der Metalle aus Sulfat- bzw. Chloridlösungen steigen die Stromdichtepotentialkurven stetig ziemlich steil an, d. h. mit steigender Stromdichte werden die Kathodenpotentiale nur wenig erhöht.

Eine Ausnahme bilden hier vor allem die Metalle der Eisen-Gruppe. Hier sowie bei der Abscheidung von Kupfer und Zink

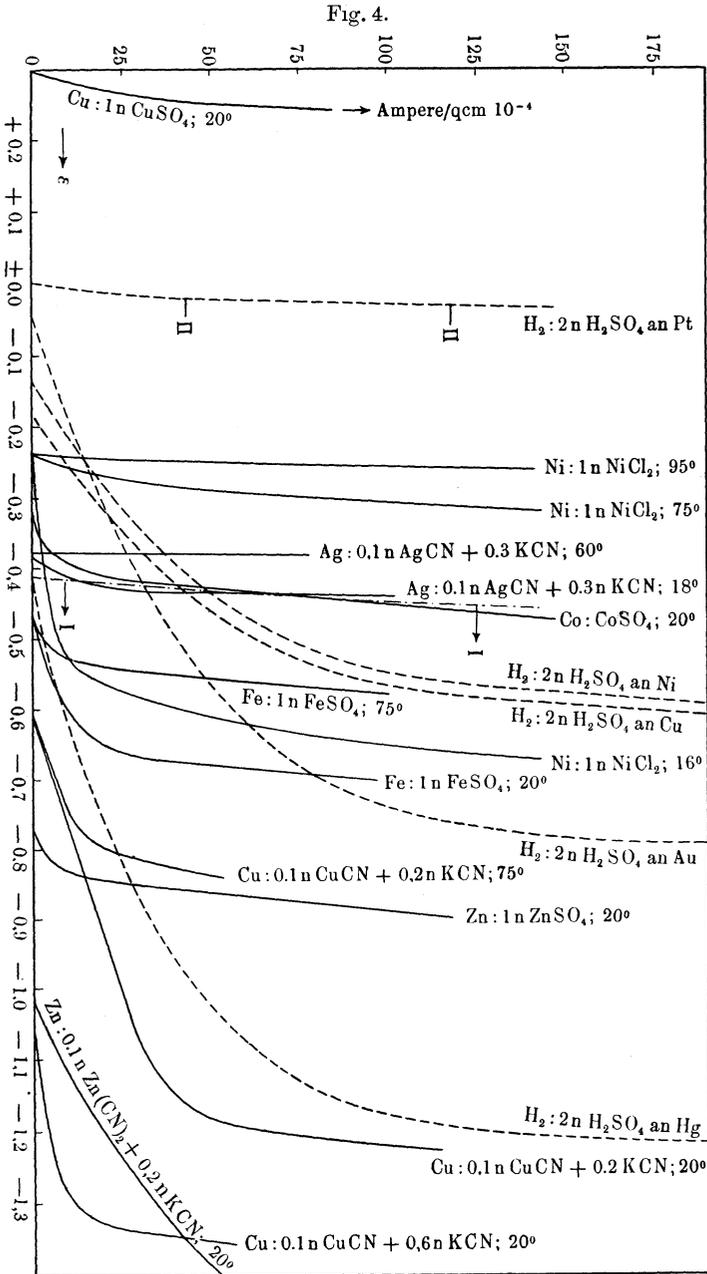


Tabelle 4

Ampere pro qcm $D_k \cdot 10^{-4}$	Cu:1n CuSO ₄ bei 200 ¹⁾	Cu:0.1n CuCN+0.2nKCN bei 200 ²⁾	Cu:0.1n CuCN+0.2nKCN bei 750 ³⁾	Cu:0.1n CuCN+0.3nKCN bei 200 ²⁾	Cu:0.1n CuCN+0.6nKCN bei 200 ²⁾	Zn:1n ZnSO ₄ bei 200 ⁴⁾	Zn:0.1n Zn(CN) ₂ +0.2nKCN bei 200 ²⁾	Zn:0.1n Zn(CN) ₂ +0.3nKCN bei 200 ²⁾	Ag:0.1n AgCN+0.2nKCN bei 180 ⁵⁾	Ag:0.1n AgCN+0.2nKCN bei 600 ⁵⁾	Co:1n CoSO ₄ bei 200 ⁴⁾	Co:1n CoSO ₄ bei 750 ⁴⁾
0.0	+0.308	-0.610	—	-0.850	-1.072	-0.790	-1.033	-0.153	-0.39	-0.38	-0.29 bis -0.33	—
1.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.374	—
2.6	+0.297	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.5	+0.290	—	—	—	—	-0.823	—	—	—	—	—	—
5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.41	-0.38	-0.39	—
9.1	+0.274	—	—	—	—	-0.828	—	—	—	—	—	—
10	—	-0.77	-0.77	-0.980	1.30	—	-1.12	-1.52	-0.42	-0.38	—	—
11.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.400	—
11.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22.7	+0.267	—	—	—	—	-0.835	—	—	—	—	-0.408	-0.326
30	—	-1.12	-0.81	-1.14	-1.33	—	-1.25	-1.66	-0.43	-0.38	—	—
45	+0.255	—	—	—	—	-0.848	—	—	—	—	-0.424	-0.336
50	—	-1.17	-0.84	-1.18	-1.35	—	-1.40	-1.67	-0.44	-0.38	—	—
75	—	-1.20	—	—	—	—	-1.46	-1.70	—	—	—	—
91	+0.239	—	—	—	—	0.877	—	—	—	—	-0.449	-0.351
100	—	-1.21	—	—	—	—	-1.52	-1.71	—	—	—	—
182	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.493	-0.385
200	—	-1.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

aus Lösungen von komplexen Salzen bewirkt eine Erhöhung der Stromdichte eine merkliche Erhöhung des Kathodenpotentials, d. h. in letztgenannten Fällen sind die Kathoden erheblich polarisierbar.

1) Förster u. Coffetti, Ber. 38, 294.

2) Spitzer, Zeitschr. f. Elektr. 11, 345.

3) Brunner, Diss., Zürich 1907.

4) Schildbach, Zeitschr. f. Elektr. 16, 907.

5) Schweitzer, ebenda 15, 602.

6) Förster, Beitr. z. Kenntnis d. elektrochem. Verhaltens des Eisens. Halle a. S., Knapps Verlag, 1909.

Ni : 1 m NiCl + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 1(6 ⁰ 6)	Ni : 1 m NiCl + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 5(2 ⁰ 6)	Ni : 1 m NiCl + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 7(5 ⁰ 6)	Ni : 1 m NiCl + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 9(5 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeSO ₄ schwach sauer bei 2(0 ⁰ 6)	Azidität der 1 m FeSO ₄ - Lösung 6)	Fe : 1 m FeSO ₄ schwach sauer bei 7(5 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeSO ₄ + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 2(0 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeSO ₄ + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 7(5 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeCl ₂ + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 2(0 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeCl ₂ + 0.5 m B ₂ O ₃ bei 7(5 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeCl ₂ + 1 m NH ₄ Cl bei 2(0 ⁰ 6)	Fe : 1 m FeCl ₂ + 1 m NH ₄ Cl bei 7(0 ⁰ 6)
-0.24 bis -0.25	—	—	—	-0.46	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	-0.594	-0.486	-0.603	-0.505	-0.574	-0.441
-0.462	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-0.479	-0.344	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	-0.624	-0.538	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	-0.63	-0.544	-0.675	-0.598	-0.638	-0.520
-0.537	-0.366	—	—	-0.67	0.0025	-0.540	-0.644	-0.550	—	-0.544	-0.659	-0.525
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-0.601	-0.421	-0.295	-0.246	-0.685	0.005	-0.545	—	-0.556	-0.698	-0.551	—	-0.535
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-0.645	-0.444	-0.317	-0.251	-0.70	0.0075	-0.550	—	-0.568	0.715	-0.559	—	-0.549
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-0.693	-0.475	-0.345	-0.275	-0.72	0.01	-0.57	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Dieses Verhalten läßt sich dahin erklären, daß in diesen Fällen der das Potential bestimmende Vorgang mit relativ geringer Geschwindigkeit verläuft, wie dies z. B. Haber und Russ¹⁾ für die Chinon-Hydrochinonelektrode nachgewiesen haben.

Bei der Abscheidung von Kupfer und Zink beispielsweise ist dieser Vorgang die Nachbildung von den zur Abscheidung kommenden Metallionen aus den komplexen Ionen.

Vom Ruhepotential entfernt sich die Stromdichtepotentialkurve der Kupferabscheidung aus Lösungen der komplexen Kupfer-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 276.

ionen mehr nach rechts, als es der Fall ist bei der Zinkabscheidung aus Lösungen der komplexen Zinkionen.

Es spiegelt sich hier in dieser Kurve die geringe Zerfallsgeschwindigkeit des Kupferkomplexes gegenüber des Zinkkomplexes. Bei solchen Komplexen, bei denen die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit eine momentane ist, wie es z. B. für Silbercyanionen nachgewiesen wurde¹⁾, erfolgt auch keine Verzögerung zum Unterschiede von der Kupferabscheidung aus Lösungen der komplexen Cyanionen. Man kann also geradezu sagen, daß, je stärker polarisierbar eine Elektrode ist, eine desto geringere Geschwindigkeit der die Ionen nachbildende Vorgang besitzt.

Bei dem analogen Verhalten bei Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Sulfatlösungen, das sich beispielsweise von dem des Kupfers wesentlich unterscheidet, kann man folgendes annehmen: Es ist bekannt, daß die Ionen der Metalle hydratisiert sind. Möglicherweise ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Hydrate von Kuprionen (und ähnlich sich bei der Elektrolyse verhaltender Ionen) eine weitaus größere als es der Fall ist bei den Hydraten der Ferro-, Cobalto- und Nickeloionen. Daß in der Tat solche Verzögerungserscheinungen die Ursache der erwähnten Erscheinung sind, beweist unter anderem der Umstand, daß mit steigender Temperatur sich diese Erscheinungen vermindern, Hand in Hand gehend mit der Tatsache, daß durch Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Vorgänge eben gesteigert wird, d. h. die Stromdichtepotentialkurven viel steiler ansteigen.

3. Die Abscheidungen von Wasserstoff und die Überspannungserscheinungen.

Der früher definierte, eingangs erwähnte Wert des Eigenpotentials von Wasserstoff ist abhängig von der Natur der Elektrode, an der der Wasserstoff entwickelt wird und ist nur mit platinieren Platinelektroden zu erreichen und nur an solchen reversibel. Nähmen mir zunächst an, es würde unabhängig von den Elektroden Wasserstoff das gleiche Potential zeigen, dann würde in $2n$ Lösungen von Schwefelsäure eine Stromdichtepotentialkurve für alle Bedingungen der Wasserstoffabscheidung

¹⁾ Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 636 und 11, 705.

resultieren, etwa wie sie in Fig. 4 als Kurve II dargestellt ist¹⁾ und der Tabelle 5, S. 14, zu entnehmen ist.

Für eine geringere Wasserstoffionenkonzentration wäre naturgemäß ϵ_h proportional dem Logarithmus der Abnahme der H^+ -Ionenkonzentration geringer, d. h. die Stromdichtepotentialkurven würden also nach der unedlen Seite verschoben werden (in Fig. 4 nach rechts).

Für neutrale wässrige Lösungen würde die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffabscheidung ungefähr wie Kurve I verlaufen, indem das reversible Potential H_2/H^+ -Ionen in neutraler Lösung $\epsilon_h = -0.41$ Volt²⁾ beträgt.

Diese Kurve hätte, falls sie die Wasserstoffabscheidung an allen möglichen Elektroden wiedergäbe, eine einschneidende und allgemeine Bedeutung. Unser Diagramm würde durch eine solche Kurve je nach der Stromdichte in zwei Felder geteilt werden mit bestimmter folgender Bedeutung: Eine Metallabscheidung wäre nur dann möglich, wenn die Stromdichtepotentialkurven des betreffenden Metalles in der bestimmten Lösung links von dieser Kurve lägen, während eine solche nicht denkbar wäre (mit halbwegs größerer Stromausbeute), wenn die Stromdichtepotentialkurve für das Metall der betreffenden Lösung rechts von ihr läge. Unter dieser Voraussetzung wäre die Abscheidung einer Reihe von Metallen aus neutralen, wässrigen Lösungen nicht möglich, während eine solche tatsächlich gelingt. Letzteres hat seinen Grund darin, daß an anderen Elektroden sowohl an stromlosen als an stromdurchflossenen Wasserstoff unedlere Potentiale zeigt, als an der reversiblen Platinelektrode, d. h. es sind je nach der Natur des Elektrodenmetalles höhere, in jedem einzelnen Falle mit der Stromdichte in verschiedenem Grade ansteigende Kathodentpotentiale nötig, damit Wasserstoff zur Abscheidung gelangt. Folgende Übersicht gibt die unter annähernd vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Stromdichtepotentialkurven für die Wasserstoffpotentiale an verschiedenen Metallen, in 2 *n* Schwefelsäure (bzw. bei annähernder Stromlosigkeit in 1 *n* Schwefelsäure), die im Diagramm, Fig. 4, als gestrichelte Kurven eingezeichnet sind.

¹⁾ Die auf Wasserstoffabscheidung sich beziehenden Kurven sind in Fig. 4 gestrichelt ausgezogen.

²⁾ Nach Lorenz und Mohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 422.

Tabelle 5¹⁾.Die Stromdichtepotentialkurven von Wasserstoff in $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ an verschiedenen Metallen.

Stromdichte 10^{-4}	Platinirtes Platin	Nickel	Kupfer	Gold	Wismut	Zinn	Quecksilber
$\sim 0^2)$	± 0	-0.14	-0.19	-0.05	—	—	-0.44
100 ³⁾	-0.039	-0.554	-0.569	-0.739	-0.884	-0.974	-1.179
250 ³⁾	-0.049	-0.609	-0.634	-0.814	-0.924	-1.064	-1.224

In Lösungen mit verminderter Konzentration der Wasserstoffionen, also schließlich bis zur Verwendung von neutralen wässrigen Lösungen, verschieben sich alle diese Kurven, die sich auf Lösungen von $2n$ Schwefelsäure beziehen, nach rechts, also nach der unedlen Seite ähnlich wie Kurve I gegenüber Kurve II.

Ist die Lösung z. B. alkalisch, oder enthält sie andere Zusätze, welche die Konzentration der Wasserstoffionen in der wässrigen Lösung vermindern, tritt eine noch stärkere Verschiebung dieser Kurven nach rechts ein und zwar im allgemeinen durchaus nicht in Form einer Parallelverschiebung, in dem ja auch der Verlauf der einzelnen Kurven durch Zusätze eine Änderung erfahren kann.

Dank dieser Eigentümlichkeit des Wasserstoffs, an verschiedenen metallischen Elektroden von der Natur derselben abhängige, verschieden höhere Potentiale an ruhenden und stromdurchflossenen Elektroden zu zeigen, die wir als „Überspannung“ bezeichnen, erscheint die Abscheidung auch solcher Metalle, bzw. aus solchen wässrigen Lösungen möglich, die beim Fehlen der Überspannung nicht möglich wäre.

Wir müssen also in der Formel für die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials des Wasserstoffs von der Konzentration der Wasserstoffionen der Lösung für beliebige Elektroden ein Korrektionsglied η_h zufügen, dessen Wert die Größe der Überspannung, also den Unterschied des Potentials des Wasserstoffs

¹⁾ Nur an platinirtem Platin und an Quecksilber ist für ein und dieselbe Stromdichte das Kathodenpotential ziemlich konstant. Bei anderen Metallen zeigt das Potential während der Elektrolyse langsam zeitliche Veränderungen.

²⁾ Nach Coehn und Danneberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 618.

³⁾ Graphisch extrapoliert nach Angaben von Tafel, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 710.

am betreffenden Metall und an platinierem Platin ausdrückt, also wie folgt:

$$\varepsilon_{hH} = \eta_h + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_H}{p_H} \dots \dots \dots (2)$$

Hier variiert η_h einmal im Sinne obiger Tabelle von Metall zu Metall, zum zweiten für jedes Metall mit der Temperatur und bei stromdurchflossenen Elektroden mit der angewandten Stromdichte. Wenn nun in einer wässrigen Lösung $\varepsilon_{hm} < \varepsilon_{hH}$, (bzw. bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Änderung von ε_{hm} und ε_{hH} mit der Stromdichte) ist, scheidet der Strom Metall ab; ist $\varepsilon_{hm} = \varepsilon_{hH}$, erfolgen beide Vorzüge nebeneinander und wenn $\varepsilon_{hm} > \varepsilon_{hH}$ ist, erfolgt an der Kathode Wasserstoffentwicklung.

Nach neueren Beobachtungen hat sich herausgestellt, daß ebenso, wie Wasserstoff an verschiedenen Metallen eine verschiedene Überspannung zeigt, auch Metalle an anderen Metallen eine Überspannung η_μ zeigen, die in einzelnen Fällen beträchtliche Werte annimmt, so daß für die Abscheidungspotentiale statt der einfachen Formel 1 eine Formel

$$\varepsilon_{hm} = \eta_\mu + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_m}{p_m} \dots \dots \dots (3)$$

einzuführen ist, wo η_μ ebenso wie η_h von Stromdichte, Temperatur und dem Elektrodenmaterial, an dem die Abscheidung des betreffenden Metalles im betrachteten Zeitmoment erfolgt, abhängen. Bei vielen Metallen hat η_μ , besonders für einfache Salzlösungen oft nur einen sehr kleinen Wert, so daß η_μ vernachlässigt werden kann, so daß die Formel 3 in die früher erwähnte Formel 1 übergeht. Hingegen ist dies nicht der Fall z. B. bei den Metallen der Eisengruppe, wo η_μ besonders bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Werte annehmen kann.

4. Abscheidung von Legierungen und die Depolarisationserscheinungen.

Aus den früheren Darlegungen geht zunächst hervor, daß wir von vornherein zwei Metalle gleichzeitig aus einer gemeinsamen Lösung ihrer Salze werden abscheiden können, wenn deren Potentiale bei der angewendeten Stromdichte und Temperatur einander genügend nahe liegen. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß in Lösungen, in denen die Gleichgewichtspotentiale gleich sind, nicht unbedingt Gleichheit bei anderen Stromdichten vor-

liegen muß, indem ja bei verschiedenen Metallen die Stromdichtekurven in der Regel nicht parallel verlaufen¹⁾).

Aus diesem Grunde wird man daher à priori nicht schließen dürfen, daß sich aus Mischungen von Lösungen zweier Salze, in denen deren Zersetzungsspannungen gleich sind, wie solche von J. E. Root²⁾ bzw. vom Verfasser³⁾ aufgesucht wurden, bei der Elektrolyse mit endlichen Stromdichten auch wirklich beide Metalle abscheiden müssen, weil sich ja die Zersetzungsspannungen auf unendlich kleine Stromdichten beziehen. Wir müssen also das Augenmerk auf eine zur gemeinsamen Abscheidung geeignete Annäherung der Kathodenpotentiale bei der zu verwendenden Stromdichte richten, oder anders gesagt, zur gemeinsamen Abscheidung solche Stromdichten wählen, bei denen Kathodenpotentiale erreicht werden, die für die Abscheidung beider Metalle ausreichen. In einfachen Salzlösungen sind solche Bedingungen selten realisiert, da die Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Metalle meist ziemlich weit ab voneinander liegen. So z. B. beträgt bei Kupfer und Zink in den Lösungen ihrer Sulfate der Unterschied der Gleichgewichts- sowie der Kathodenpotentiale bei $D_k = 91 \cdot 10^{-4}$ rund 1.1 Volt. Sehen wir ab von einer allfälligen Annäherung der Kathodenpotentiale durch Überspannungerscheinungen der Metalle, die ja eine individuelle Eigentümlichkeit darstellen, auf die wir keine äußeren Einflüsse geltend machen können, werden wir eine Näherung der Gleichgewichtspotentiale und damit bis zu einem gewissen Grade der Kathodenpotentiale bei der betreffenden Stromdichte durch Zusatz von Komplexbildnern erreichen. Einfach liegt der Fall, wenn der betreffende Zusatz nur mit den Ionen des edlen Metalles komplexe Ionen liefert (wie z. B. bei dem Zusatz von Cyankalium zu gemischten Lösungen, die Cu^{++} - und Sn^{++} -Ionen enthalten). Dann wird die Stromdichtepotentialkurve des edlen Metalles mit steigendem Zusatz des Komplexbildners sich der des unedlen Metalles nähern, während die letztere ihre Lage nicht ändert. Bilden jedoch die Ionen beider Metalle mit dem zugesetzten Salze komplexe Ionen,

¹⁾ Am ehesten wird dies bei höheren Temperaturen zutreffen, wo die verschiedenen reaktionshemmenden Faktoren für den Abscheidungsvorgang sich relativ in geringem Maße bemerkbar machen.

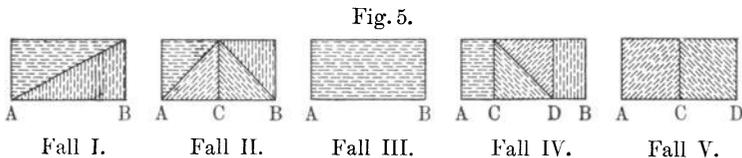
²⁾ Journ. phys. Chem. 7, 428—465.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 35, 219.

erleiden die Stromdichtepotentiale beider Metalle eine Verschiebung nach der unedlen Seite. Sind die Komplexitätsgrade der Komplexionen beider Metalle nun gleich, so wird die Verschiebung beider Stromdichtepotentialkurven ziemlich gleichmäßig erfolgen und eine Annäherung derselben erscheint undurchführbar. Eine solche ist nur dann möglich, wenn der Komplexitätsgrad der Komplexionen des unedlen Metalles ein geringerer ist. Dann erleidet bei gleichzeitigem Zusatz des Komplexbildners die Stromdichtepotentialkurve des edleren Metalles eine stärkere Verschiebung nach der unedlen Seite, als die des unedlen Metalles, so daß bei endlichen Zusätzen schließlich eine genügende Annäherung der beiden Stromdichtepotentialkurven erfolgen kann, und dies um so eher, je verschiedener die Komplexitätsgrade der Komplexionen beider Metalle in obigem Sinne ist. Ferner wird nach früher Gesagtem die Annäherung bei höheren Stromdichten eine größere sein, weil die Stromdichtepotentialkurve des unedleren Metalles mit dem geringen Komplexionsgrad steiler ansteigt, als die des edlen Metalles, das komplexe Ionen größeren Komplexitätsgrades liefert. Ein solcher Fall ist realisiert bei Kupfer und Zink, wo nach Fig. 2 Gleichheit der Gleichgewichtspotentiale beider Metalle eintritt in Lösungen, die auf je 0.1 Mol. des Cyanmetalles 2.5 Mol. Cyankalium im Liter enthalten. Das Potential liegt bei rund -1.3 Volt. Aus einer solchen Lösung wird aber überhaupt kein Metall mehr abgeschieden, sondern bei allen Stromdichten lediglich Wasserstoff, weil eben hier mit wachsender Stromdichte das Kathodenpotential einen Wert erreicht, bei dem die Wasserstoffentwicklung an Kupfer oder Zink mit erheblicher Stromdichte verlaufen kann, so daß die Wasserstoffabscheidung die Metallabscheidung in den Hintergrund drängt.

Wenn wir also durch komplexbildende Zusätze die Stromdichtepotentialkurven einander nähern wollen, um gemeinsame Abscheidung zweier Metalle zu erzielen, so müssen die Verhältnisse derart liegen, daß hierbei nicht so unedle Potentiale erreicht werden, bei denen bereits die Wasserstoffabscheidung superponiert. Von den bisher betrachteten Gesichtspunkten aus kämen wir also zum Resultat, daß die Fälle, in denen eine gleichzeitige Abscheidung von zwei Metallen möglich ist, recht selten sind. Hierbei müssen wir aber festhalten, daß alle bisherigen Darlegungen über die gemeinsame Abscheidung zweier Metalle voraussetzen, daß sich die beiden Metalle als ein mechanisches Gemenge abscheiden.

Dem Gleichgewichtszustande bei Zimmertemperatur, wie er meist beim Erstarren und langsamen Abkühlen einer Schmelze zweier Metalle sich einstellt, entspricht aber nur in den seltensten Fällen ein mechanisches Gemenge der beiden Metalle, d. h. im Gleichgewichtszustand bilden vielmehr die allermeisten Metalle miteinander feste Lösungen oder wohldefinierte Verbindungen oder beides gleichzeitig, indem z. B. die Verbindung mit den einzelnen Komponenten eine Reihe von festen Lösungen, isomorphe Mischkristalle, liefert. Wenn wir uns für je eine bestimmte Menge sämtlicher Mischungsverhältnisse je zweier Metalle (also von 100 Proz. der einen bis 100 Proz. der anderen Komponente) die Gefügebestandteile reihenweise auseinandergeteilt und geordnet denken, so werden wir je nach dem Verhalten der beiden Metalle folgende Bilder der Fig. 5 erhalten, in denen wir uns als



Abszissen die Zusammensetzung, als Ordinaten das Verhältnis der einzelnen Gefügebestandteile in einer bestimmten Menge geordnet aufgetragen denken müssen.

Im Falle I haben wir zwei Gefügebestandteile; die beiden Metalle liegen als solche in der erstarrten Schmelze vor.

Im Falle II bilden beide Stoffe eine äquimolekulare Verbindung C . Wir haben drei Gefügebestandteile: A , B und die Verbindung C .

Im Falle III bilden die Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, d. h. wir haben im gesamten Konzentrationsgebiet nur eine Art von Mischkristallen.

Bei beschränkter Mischbarkeit in festem Zustande haben wir vier Gefügebestandteile.

Im Konzentrationsgebiet AC die A -reichen Mischkristalle wechselnder Zusammensetzung mit den gesättigten Grenzmischkristallen der Zusammensetzung C , im Konzentrationsgebiet BD die B -reichen Mischkristalle mit den gesättigten Grenzmischkristallen der Zusammensetzung D , im zwischenliegenden Konzentrationsgebiet CD nebeneinander die beiden gesättigten Grenz-

mischkristalle der Zusammensetzung C und D in einer Mengenverteilung, wie sie etwa Fall IV der Fig. 5 zeigt.

Schließlich sei als fünfter Fall der erwähnt, daß die eine Verbindung mit den Komponenten je eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefert.

Es ist dann folgende in Fall V, Fig. 5, skizzierte Verteilung der Gefügebestandteile, also zweier Gefügebestandteile oder aber auch in dem Fall des Auftretens einer einzigen möglichen Kristallart das in Fall III der Fig. 5 skizzierte Verhalten denkbar.

Das Gleichgewichtspotential eines Metalles bzw. dessen Kathodenpotential gegen eine bestimmte Lösung seiner Ionen ist bei einer bestimmten Temperatur und Stromdichte durch die S. 1 gegebene Formel (1) definiert. Eine Änderung desselben bei bestimmter Temperatur und Stromdichte tritt nach dem auf S. 5 Ausgeführten ein durch eine Änderung der Ionenkonzentration der Lösung. Besteht nun aber die Elektrode nicht aus einem reinen Metall, sondern aus zwei Metallen, so können der Hauptsache nach folgende drei Fälle eintreten.

Im Fall, als beide Metalle unverändert als mechanisches Gemenge vorliegen, wie es etwa der schematischen Skizze Fall I der Fig. 5 entspricht, werden die beiden Metalle ungeändert den ihnen eigentümlichen Dampfdruck und die ihnen eigentümliche Lösungstension beibehalten. Es wird dann der potentialbestimmende Vorgang durch das unedle Metall mit der größeren Lösungstension beherrscht werden.

Bilden diese beiden Metalle ausschließlich chemische Verbindungen, so wird in der Regel deren Dampfdruck und deren Lösungstension geringer als diese Eigenschaften der einen oder auch beider Komponenten¹⁾ sein und damit ε_h für die Verbindung nach der elektropositiven Seite verschoben werden.

Potentialbestimmend wirkt nun die Lösungstension des unedleren Anteiles. Es wird dann, Gleichgewicht in der Elektrode und Berührung aller dem jeweiligen Gleichgewichtszustand entsprechenden Gefügebestandteile vorausgesetzt, im Konzentrationsintervall, wo noch die unedlere Komponente als solche vorliegt, diese, im übrigen Konzentrationsgebiet, ausgenommen der reinen edleren Komponente,

¹⁾ Falls die Bildung unter Wärmeentwicklung verläuft, was meist der Fall ist. Ist dies jedoch nicht der Fall, dann kann auch der umgekehrte Fall eintreten.

die Verbindung potentialbestimmend sein, falls ihre Lösungstension und damit Potential zwischen den beiden Komponenten liegt. Ist die Verbindung edler als beide Komponenten, dann wird nur gerade bei einer Zusammensetzung die Elektrode, die der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, das Potential der Verbindung gemessen, in allen anderen Legierungen würde jedoch, da im Gleichgewicht stets Gefügebestandteile einer unedlen Komponente vorliegen, eine derselben potentialbestimmend sein müssen. Man kann natürlich praktisch auch in der Mischung das Potential der Verbindung messen, falls eben die Gefügebestandteile der unedlen Bestandteile gerade zufällig nicht mit der Elektrode in Berührung kommen.

Ganz andere Verhältnisse liegen jedoch vor, wenn feste Lösungen beider Metalle vorliegen. Bilden sich feste Lösungen und keine Verbindungen, liegen die durch die Lösungstension bestimmten Potentiale der einzelnen binären Legierungen zwischen denen der Komponenten und können größere, gleiche oder kleinere Werte zeigen, als sich nach der Mischungsregel berechnet. Ersteres wird im besonderen meist dann der Fall sein, wenn eine Verbindung vorliegt, die mit den beiden Komponenten feste Lösungen bildet (vgl. Fall V, Fig. 5). In einem solchen Falle beispielsweise kann dann die Kurve, welche die Abhängigkeit der Werte von ε_h der Legierungen von deren Zusammensetzung darstellt, durch ein Maximum gehen, d. h. die Legierungen sind sämtlich oder zum mindesten die an der edlen Komponente reicheren edler als die beiden Komponenten. Bei Elektroden, die aus einer Legierung zweier Metalle, die miteinander feste Lösungen oder eine Verbindung und feste Lösungen bilden, bestehen, wird also in Formel (1) P_m positiver sein für die Legierung, als der einen oder beiden reinen Komponenten entspricht, d. h. die Legierung ist edler als eine oder auch beide Komponenten, d. h. es erscheint der Wert von ε_h gegenüber dem der edleren oder auch beider Komponenten nach der edleren Seite verschoben.

Wenn wir nun ein Metall aus seiner wässerigen Lösung auf einer Elektrode niederschlagen, welche mit dem abzuschneidenden Metall feste Lösungen oder Verbindungen zu liefern vermag, so wird die Abscheidung dieses Metalles erleichtert, d. h. bei niedrigen Kathodenpotentialen erfolgen müssen, falls es bei der Kathodenabscheidung zu der entsprechenden Reaktion im festen Zustande

kommt. Wir sagen, die Kathode depolarisiert die Abscheidung des Metalles, und der kathodische Zersetzungspunkt wird bei einer niedrigeren Spannung liegen als gegen den Fall, wenn eine solche depolarisierende Wirkung nicht einträte. Der Unterschied beider Werte gibt uns das Maß der depolarisierenden Wirkung. Ein ungefähres Maß derselben wird die Bildungswärme der betreffenden Lösung und Verbindung sein, woraus hervorgeht, daß die depolarisierende Wirkung bei der Bildung einfacher fester Lösungen viel kleiner sein wird als bei Bildung von wohldefinierten Verbindungen, die sich meist unter großer Wärmeentwicklung bilden.

Damit sich jedoch die depolarisierende Wirkung in ihrem vollen Betrag, der durch die Affinität der beiden Metalle definiert ist, bemerkbar macht, ist es auch notwendig, daß der betrachtete Vorgang der Bildung von festen Lösungen und Verbindungen während des Abscheidungsvorganges mit genügender Geschwindigkeit verläuft.

Die ältesten Beobachtungen über solche depolarisierende Wirkung einer Kathode wurden gelegentlich der Herstellung von Amalgamen gemacht.

Seit Davy ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes oder einer Alkalihydratlösung zunächst kein Wasserstoff auftritt, sondern nur Alkali-amalgam entsteht.

Wenngleich in Alkalilösungen im Hinblick auf den Umstand der Überspannung des Wasserstoffs an der Quecksilberkathode die Abscheidungspotentiale des Wasserstoffs höher sind, so würde diese Verschiebung allein lange nicht ausreichen, um die Abscheidungspotentiale der unedelsten Metalle, der Alkalimetalle, zu erreichen oder gar zu überschneiden. Daß es zur Abscheidung derselben kommt, hat seinen Grund lediglich darin, daß Quecksilber mit den Alkalimetallen und einer Reihe anderer Metalle eine Reihe von Verbindungen liefert, so daß es für die Abscheidung des unedlen Metalles als Depolarisator wirken kann. Die Bildungswärme der Verbindung ist relativ groß, so daß die depolarisierende Wirkung hohe Werte annehmen kann, und die kathodischen Zersetzungsspannungen sehr stark nach der edleren Seite verschoben erscheinen. So fanden z. B. das Potential von Natriumamalgamen mit einigen Prozenten Natrium Haber und Sack¹⁾ nur um etwa

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. 8, 251 (1902); siehe auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 286 (1903).

1.0 Volt negativer, als eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung (NaOH gl. Konz.). Auch die natriumreichen Amalgame, die der Verbindung Hg_5Na und Hg_6Na entsprechen, sind nur wenig negativer. Diese Depolarisation, die die Natriumabscheidung durch die Quecksilberkathode erfährt, macht unter gleichzeitiger Berücksichtigung der hohen Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilberelektroden die Darstellung hochprozentiger Natriumamalgame möglich. Ebenso wie Natrium können die übrigen Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in Form ihrer Amalgame an der Quecksilberkathode abgeschieden werden. Jedenfalls infolge geringer Neigung zur Bildung von Verbindungen liefern Magnesium und Beryllium geringprozentige Amalgame, während sich Amalgame der seltenen Erden, wie von Cer, Didym, Thorium, Yttrium Dysprosium nicht abscheiden lassen, ebensowenig wie solche von Aluminium.

Hingegen erleiden die Abscheidungen von Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer und Silber an Quecksilberkathoden eine wenn auch kleine Depolarisation¹⁾, die also auf Amalgambildung deutet.

Daß bei dem bei Zimmertemperatur flüssigen Quecksilber die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Verbindungen genügend groß ist, um die depolarisierende Wirkung gegebenenfalls in ihrer Gänze zur Wirksamkeit kommen zu lassen, ist verständlich, zumal hier die Diffusion in das Innere der Kathode durch den flüssigen Zustand des Kathodenmaterials wesentlich gefördert wird, so daß die äußere Oberfläche der Kathode nicht in kurzer Zeit abgesättigt erscheint und dauernd ihre depolarisierende Wirkung betätigen kann.

Es fragt sich nun, wie es sich verhält, wenn abgeschiedenes Metall und Kathodenmaterial in festem Zustande vorliegen.

Während die Bildung solcher Verbindungen und fester Lösungen zweier Metalle bei höheren Temperaturen, wie sie bei den thermischen Darstellungen zur Anwendung kommen, mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, ist dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur recht klein, so daß selbst im Zustande feinsten Ver-

¹⁾ Nach Coehn und Danneberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 609 erhält man folgende Werte der Erniedrigung der Zersetzungsspannung für die Abscheidung nach folgenden Metallen an Quecksilberkathoden: Zink 0.15 Volt, Cadmium 0.12 Volt, Eisen 0.02 Volt, Kupfer 0.08 Volt, Silber 0.09 Volt.

teilung in Form von Pulver unter Anwendung hoher Drucke (1000 bis 6000 Atm.) bei gewöhnlicher Temperatur eine Legierung zweier Metalle im Sinne der Bildung von Verbindung und fester Lösung nicht zu erreichen ist, wie aus Versuchen von Masing¹⁾ hervorgeht. Eine solche erfolgt erst dann, wenn gleichzeitig die Temperatur, jedoch aber noch weit unter der Erstarrungstemperatur, erhöht wird. Im Abscheidungsstate aus ihren Ionen scheinen sich jedoch die Metalle in einem hoch reaktionsfähigen Zustand zu befinden, indem das abzuschheidende Material mit dem Elektrodenmetall Verbindungen oder feste Lösungen bildet, in dasselbe geradezu hineindiffundiert.

Wenn man z. B. auf einer Platinelektrode Zink niederschlägt, so tritt eine deutliche Legierung beider Metalle ein. Nach A. Coehn²⁾ depolarisiert Platin die Zinkabscheidung um 0.02 Volt.

Spitzer³⁾ beobachtete, daß Zink sich auch mit Silber, das mit Zink nach Petrenko⁴⁾ fünf Verbindungen liefert, die untereinander isomorphe Mischkristalle bilden, legiert, wenn es auf einer Silberelektrode niedergeschlagen wird. Ja, wenn man eine mit Silber überzogene Platinelektrode verwendet, diffundiert das Zink geradezu durch das Silber schnell durch und legiert sich mit dem Platin.

Nach Haber und Sack depolarisieren Blei- und Zinnelektroden die Abscheidung von metallischem Natrium, indem sich an der Kathode in alkalischen Lösungen Natrium in Form von Blei- bzw. Zinnatrium niederschlägt.

Hingegen gelang *et. par.* die Abscheidung von Natrium an Zink- und Cadmiumelektroden nicht, obschon Zink und Cadmium mit Natrium ebenfalls Verbindungen liefern. In letzteren Fällen haben wir den Fall, daß trotz der Möglichkeit der depolarisierenden Wirkung eine solche infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur sich kaum bemerkbar macht.

Wenn man andererseits z. B. eine Platinelektrode mit Kupfer überzieht und scheidet Zink auf derselben ab, so kann man beim Trocknen einer solchen Elektrode bei 100° beobachten, wie schon bei

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 265—309.

2) l. c.

3) Zeitschr. f. Elektr. **11**, 345.

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 351.

dieser relativ niedrigen Temperatur die graue Farbe der Oberfläche in einen goldgelben Messington überschlägt. Hier tritt also Legierung nicht während des Abscheidungs Vorganges bei Zimmertemperatur ein, sondern erst bei nachträglichem Erwärmen auf 100°. Es hängt eben die Bildung von Legierungen in erwähnten Fällen auch ab von der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich unter den gegebenen Bedingungen die Legierung zu bilden vermag, so daß, wenn im Gleichgewichtszustande zwei Metalle feste Lösungen oder Verbindungen zu liefern vermögen, deren Bildung bei der elektrolytischen Abscheidung des unedlen Metalles auf der Elektrode aus dem edlen Metall wohl eintreten kann, aber nicht muß. Besonders groß scheint diese Geschwindigkeit der Reaktion der Bildung fester Lösungen zu sein zwischen Antimon und Kupfer. Nach Baikow bilden beide Metalle zwei Verbindungen Cu_2Sb und Cu_3Sb , sowie im Konzentrationsgebiet von 0 bis 10 und 90 bis 100 Proz. Antimon¹⁾ feste Lösungen. Scheidet man aber aus einer geeigneten Lösung Antimon auf einer Kupferelektrode ab, so tritt, wie Verfasser und J. Lorber beobachteten, eine weitgehende Durchdringung der Kupferelektrode mit Antimon ein.

Diese Aufnahme eines sich bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Ionenzustand abscheidenden Metalles durch das als Kathode dienende zweite Metall findet ihr Analogon in der Aufnahme eines Metalles in gasförmigem Zustande durch ein zweites, das sich, auf hohe Temperatur erhitzt, in der Gasatmosphäre des ersteren befindet, falls beide Metalle Verbindungen bzw. feste Lösungen liefern. So diffundiert Zinkdampf in einen rotglühenden Kupferdraht und kondensiert sich bis weit ins Innere unter Messingbildung²⁾.

Die depolarisierende Wirkung des edleren Metalles auf die Abscheidung des unedlen Metalles, wenn beide feste Lösungen, im besonderen Verbindungen liefern, wird sich auch dann bemerkbar machen, wenn die Ionen beider Metalle Gelegenheit haben, an der Kathode gemeinsam abgeschieden zu werden.

Hier wird sich die depolarisierende Wirkung des edlen Metalles auf die Abscheidung des unedlen im allgemeinen noch viel freier entfalten können, als wenn die Bildung der Legierung in der im

¹⁾ Veröff. d. Wegbauunter. Kais. Alexander I. Petersburg 1902.

²⁾ R. Kremann, Naturwissenschaften, Jahrg. 1914.

festen Zustände vorliegenden Kathode erfolgt, weil bei der direkten Bildung der Legierung aus den Ionen die reaktionshemmenden Wirkungen mangelnder Diffusion weniger ins Gewicht fallen. Wenn gleichzeitig im Elektrolyten die Ionen zweier Metalle sich befinden, die eine feste Lösung, eine Verbindung oder beides zugleich bilden, so wird das edlere Metall, das vielleicht im ersten Moment zur Abscheidung kommt, depolarisierend, d. h. erleichternd für die Abscheidung des unedleren wirken können, d. h. es erfolgt die Abscheidung der Legierung bei niedrigeren Kathodenpotentialen, als der Abscheidung der unedleren Komponente entspricht, ja es kann das Abscheidungspotential gleich oder auch niedriger werden, als selbst dem Abscheidungspotential der edleren Komponente entspricht. Die Lage des Abscheidungspotentials hängt eben davon ab, wie groß die depolarisierende Wirkung, die wir in Volt messen, bei gegebenem Kathodenpotentialunterschied der beiden reinen Metalle in der bestimmten Lösung und bei bestimmter Stromdichte ist. Ist dieselbe größer, als dem Kathodenpotentialunterschied entspricht, liegt das Abscheidungspotential der Legierung höher, als dem edleren Metall entspricht; ist sie kleiner, liegt das Abscheidungspotential niedriger als das des edleren Metalles. Außerdem ist noch der Überspannungswert η_u der einzelnen Metalle in Rechnung zu ziehen, der Änderungen erleiden kann, bei Änderungen der Zusammensetzung des Kathodenmaterials, wie sie im Verlaufe der Elektrolyse eintreten können.

5. Zusammenfassung.

Aus den bisherigen Darlegungen können wir zusammenfassend das Folgende sagen:

- I. Wenn wir zwei Metalle abscheiden, die im Gleichgewichtszustande ein mechanisches Gemenge darstellen, ist die gleichzeitige Abscheidung der beiden Metalle nur bei solchen Konzentrations-, Stromdichte- und Temperaturbedingungen denkbar, bei denen das Kathodenpotential der edleren Komponente auch zur Abscheidung der unedleren Komponente bei den gegebenen äußeren Bedingungen hinreicht. Diese Abscheidung ist aber auch nur dann mit genügender Stromausbeute möglich, wenn gleichzeitig das betreffende Kathodenpotential nicht wesentlich unedler ist, als das Abscheidungspotential des Wasserstoffs in der betrachteten Lösung unter

gleichzeitiger Berücksichtigung der Überspannung des Wasserstoffs an dem verwendeten bzw. abzuschcheidenden Kathodenmaterial. Für die Annäherung der Kathodenpotentiale beider Metalle ist eine allfällige Metallüberspannung η_u in Berücksichtigung zu ziehen.

- II. Bilden die beiden Metalle jedoch feste Lösungen, Verbindungen oder beides zugleich, so ist es möglich, daß die Abscheidung des edleren Metalles die des unedleren depolarisiert. Ist diese depolarisierende Wirkung von solcher Größe, daß sie den Unterschied der Kathodenpotentiale der beiden Metalle bei der gegebenen Stromdichte, Zusammensetzung der Lösung und Temperatur nahezu oder vollends ausgleicht, oder überkompensiert, so ist die Abscheidung einer solchen Legierung durchführbar, unter der Voraussetzung, daß auch hier wieder der gleichzeitige Einfluß einer Metallüberspannung einbezogen ist und nicht aus den sub I angegebenen Gründen die Wasserstoffabscheidung supponiert.

Wir sehen also, von wie vielerlei Faktoren die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle abhängt: Von der geeigneten Wahl der Lösungen, dem entsprechenden Verlauf der Stromdichtekurven bei entsprechender Temperatur, der durch Überspannungerscheinungen oder die Geschwindigkeit der Nachlieferung von Ionen bedingt ist, von der Größe der depolarisierenden Wirkung und der relativen Lage der Stromdichte-Potentialkurven der betreffenden Metalle bzw. Legierungen zu der des Wasserstoffs in der verwendeten Lösung, deren Verlauf von der Überspannung des Wasserstoffs am betreffenden Metall abhängig ist.

Wir werden nun im zweiten Teil den Zusammenhang der obgenannten einschlägigen Faktoren auf die Abscheidungsmöglichkeit und die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen in einzelnen Fällen diskutieren.

II. Spezieller Teil.

1. Die Nickel—Eisenlegierungen.

Nach Tammann und Guertler¹⁾ bilden Eisen und Nickel eine Verbindung der Zusammensetzung Ni_2Fe und diese sowohl mit Eisen als mit Nickel je eine Reihe von Mischkristallen. In den technischen Nickelstählen bilden diese Mischkristalle den Gefügebestandteil. Im meteoritischen Nickeleisen scheint jedoch ein Zerfall der Mischkristalle in zwei Grenzmischkristalle erfolgt zu sein, deren Eutektikum den sogenannten Plessit darstellt.

Die Bedeutung der Nickelstähle für die Technik hat relativ früh Toepfer²⁾ veranlaßt, die Abscheidungen von Nickeleisenlegierungen zu untersuchen. In weiterer Folge haben die Abscheidungen von Nickeleisenlegierungen untersucht F. Foerster³⁾, F. W. Küster⁴⁾, Engemann⁵⁾ und schließlich der Verfasser gemeinsam mit C. Th. Suchy⁶⁾ und R. Maas⁷⁾.

Vorerst sei festgestellt, daß die gemeinsame Abscheidung aus gemischten Lösungen der einfachen Salze (Sulfate) ohne Zusätzen von Komplexbildnern gelingt. Den Einfluß der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidungen von dem Verhältnis Ni/Fe im Bade bei verschiedenen Temperaturen gibt die folgende Zusammenstellung der Daten nach verschiedenen Autoren wieder.

Die verschiedenen Autoren fanden also übereinstimmend, daß der Eisengehalt der Abscheidungen erheblich größer ist, als dem

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 211.

2) Dissert. Breslau 1890: „Über die galvanische Ausfällung von Legierungen des Eisens usw.“, Zeitschr. f. Elektr. **6**, 392.

3) Zeitschr. f. Elektr. **4**, 140 (1897).

4) Ebenda **7**, 257 und 688.

5) Ebenda **17**, 910.

6) Monatsh. f. Chem. **34**, 1757.

7) Wiener Sitz.-Ber. 123, Abt. II b, 251 und Monatsh. f. Chem. **35**, 731.

Tabelle 6¹⁾.

Prozent Eisen im Bad	Prozent Eisen in der Abscheidung nach:				Versuchen von Engemann 50 ⁰ , $D_k \equiv 1.25$ Amp. 0.03 n H ₂ SO ₄
	Versuchen von Toepfer Zimmertemperatur Acidität 0.001 n; $D_k \equiv 1.0$ Amp.	Versuchen von Kreemann, Suchy und Maas		Versuchen von Engemann	
		Neutrale Lösung $D_k \equiv 1.0$ Amp. Zimmertemperatur	75 ⁰		
2	—	—	—	—	13.6
5	—	—	—	—	20.4
10	14.9	—	—	—	21.8
25	—	—	25.3	—	51.6
50	85.2	—	—	—	72.3
52	—	84.9	25 i. M.	—	—
60	—	87.5	—	—	—
75	—	89.2	54 i. M.	—	89.4
85	—	—	—	—	93.9
87	—	93.1	—	—	—
90	95.8	—	—	—	—

¹⁾ Die Daten Engemanns beziehen sich auf Versuche mit Platinelektroden, während Verfasser Eisenanoden anwendet. Im ersteren Fall tritt eine Verarmung des Bades, im zweiten Fall eine Deckung bzw. Anreicherung des Bades an Eisen ein.

Prozentgehalt des Metalles im Elektrolyt entspricht und daß mit steigender Temperatur *et. par.* die Eisengehalte der Abscheidung stark ab- und die Nickelgehalte stark zunehmen.

Aus Fig. 4 sehen wir, daß Nickel das edlere Metall ist, und die Potentialunterschiede bei allen Stromdichten beträchtliche sind. Die Tatsache, daß gleichwohl aus einfachen Sulfatlösungen beide Metalle gemeinsam abscheidbar sind und in den Kathodenprodukten das unedlere Metall superponiert, kann zwei Ursachen haben, die jedenfalls beide zur Erklärung dieser Erscheinung heranzuziehen sind. Einmal ist die Möglichkeit einer depolarisierenden Wirkung des Nickels für die Abscheidung des Eisens gegeben, da nach dem eingangs Gesagten die beiden Metalle eine Verbindung liefern, die mit den Komponenten feste Lösungen geben. Zum zweiten hat die Überspannung des Nickels η_{μ} einen beträchtlichen Wert, die bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung des Nickels verzögert. Denn würde hier lediglich eine depolarisierende Wirkung in Frage kommen, wäre die Annahme gerechtfertigt, daß ihr Wert bei höherer Temperatur annähernd gleich wäre, d. h. die Abscheidungsverhältnisse müßten bei verschiedenen Temperaturen die gleichen sein. Die gleichzeitige Annahme der Überspannung des Nickels jedoch erklärt den Umstand, daß bei steigender Temperatur die Abscheidungen rapid nickelreicher werden, da es ja bekannt ist, daß mit steigender Temperatur die Überspannungserscheinungen, die reaktionshemmender Natur sind, weniger ins Gewicht fallen.

Was nun den Einfluß von Zusätzen zu den einfachen Sulfatbädern anlangt, so sei zunächst der der Acidität besprochen.

Engemann fand für einen Elektrolyten, der 29 g Metall im Liter enthielt und in bezug auf FeSO_4 0.02-normal war, bei 50° und einer Stromdichte von 1.25 Amp. pro Quadratdezimeter deutlich stetige Abnahme des Eisengehaltes:

Tabelle 7.

Acidität	Prozent Fe in der Legierung
0.01	14.7
0.03	13.0
0.05	12.4
0.10	10.6

In Lösungen, die mehr Eisen enthalten, scheint jedoch mit steigender Acidität der Eisengehalt nur bei geringen Säurezusätzen

abzunehmen, um bei höherer Acidität wieder anzusteigen. Verfasser erhielt z. B. bei Anwendung eines 60 Proz. Eisen (vom Gesamtmetallgehalt) enthaltenden Elektrolyts verschiedener Acidität folgender Resultate:

Tabelle 8.

Acidität der H_2SO_4	Prozent Fe
0.000	87.5
0.014	83.0
0.020	90.0
0.041	93.5
0.200	keine Abscheidung mehr.

Auch bei Zusatz von Zitronensäure bemerkt man, daß bei geringeren Zusätzen eine Abnahme des Eisengehaltes eintritt, der dann mit steigendem Zusatz von Zitronensäure eine Zunahme folgt, obschon hier die Eisengehalte absolut geringer sind als in den *cet. par.* gewonnenen Abscheidungen aus neutralen Bädern.

Tabelle 9.

Prozent Eisen im Elektrolyt	Zimmertemperatur		75°		
	Zitronensäure		g Zitronensäure im Liter		
	0.1 n	0.2 n	7.5	15	25
25	—	—	15.7	12.1	14.8
29	76.1	—	—	—	—
43	77.9	—	—	—	—
50	—	—	17.8	14.5	17.0
60	80.6	85.8	—	—	—

Nach Toepfer erhöht Zusatz von oxalsaurem Ammon den Eisengehalt der Abscheidung nur wenig; in höherem Maße ist dies der Fall bei Zugabe von Ammoniumsulfat, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 10.

Lösung 0.5 n. 50 Proz. Eisen.

D_k	Prozent Eisen in der Abscheidung	
	+ 45 g $(NH_4)_2SO_4$	+ 45 g $(NH_4)_2C_2O_4$
	im Liter	
5.0	58.7	—
3.0	59.3	70 i. M.
1.5	75.5	—
1.0	94.8	88 i. M.

Verfasser fand hingegen, daß Zusatz von oxalsaurem Kalium den Prozentgehalt der Abscheidung an Eisen wesentlich herabsetzt, indem gefunden wurde:

Tabelle 11.
 $D_k = 1$ Amp.

Prozent Eisen im Bad	Gehalt an oxalsaurem Kalium	Prozent Eisen in der Abscheidung	
		Zimmertemperatur	75°
25	0.048	—	15
37	0.042	54	—

Was nun den Einfluß der Stromdichte auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen anlangt, so fand Toepfer, daß mit sinkender Stromdichte der Eisengehalt der Legierung stetig zunimmt, so daß bei unendlich kleiner Stromdichte reines Eisen abgeschieden würde.

Tabelle 12¹⁾.

Zusammensetzung des Elektrolyten: Wechselnde Mischungen der 0.1 *n* Sulfate mit 0.001 *n* H₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

Stromdichte Amp. pro qdm	Prozent Fe in der kathodischen Abscheidung bei		
	10 Proz.	50 Proz.	90 Proz.
	Fe im Elektrolyt		
3.7 bis 3.6	5.4	63.8	90.3
2.7	7.4	67.9	91.9
1.5	—	—	96.7
1.0 bis 1.2	14.9	85.2	95.8
0.75	23.5	—	97.3

Küster und Engemann fanden hingegen, daß mit steigender Stromdichte der Eisengehalt durch ein Maximum geht, um dann wieder zu sinken.

Was die Form der Abscheidungen anlangt, so ergab sich, daß man bei Stromdichten von 1.0 Amp. bei einigermaßen größerem Eisengehalt des Bades dickere und gleichzeitig festere Abscheidungen erhält, wenn man Kohle als Kathodenmaterial verwendet. An graphitierten Eisenkathoden tritt auch bei dieser Stromdichte

¹⁾ Diese Versuche beziehen sich auf ziemlich gleiche Zeiten (1/4 bis 1/2 Stunde); bei längerer Versuchsdauer wurde die Abscheidung eisenärmer. Engemann und Verfasser kommen zum gleichen Resultat (siehe weiter unten).

Tabelle 13.

(Daten von Engemann.)

Zusammensetzung des Elektrolyten: 29 g Metall im Liter, 0.003 n H_2SO_4 , Temperatur 50°, Menge der kathodischen Abscheidung 4.5 bis 3.25 g.

Stromdichte Amp. pro qdm	Prozent Fe in der kathodischen Abscheidung bei	
	2 Proz.	50 Proz.
	Fe im Elektrolyt	
0.75	11.26	61.93
1.25	13.53	72.22
2.00	—	75.41
2.50	10.78	—
3.00	—	85.27
3.75	7.65	77.58
6.25	5.48	67.44

noch ein Abblättern ein, das man erst bei weiterem Herabgehen mit der Stromdichte auf mindestens den dritten Teil einigermaßen verhindern kann.

Der Einfluß des Kathodenmaterials scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur (bei hoher Temperatur, 75°, sind solche Einflüsse in gleichem Sinne nicht beobachtet worden) auch in bezug auf die Zusammensetzung der Abscheidung bemerkbar zu machen.

Ceteris paribus wurde aus einem Bade mit 52 Proz. Eisen bei Verwendung einer graphitierten Eisenkathode 15.1 Proz. Nickel, bei Verwendung einer Kohlenkathode 19 Proz. Nickel im kathodischen Niederschlag gefunden.

Es ist jedoch nicht unmöglich, daß diese Unterschiede auch auf die verschiedene Zeitdauer der beiden Versuche zurückzuführen sind¹⁾. Denn aus Versuchen von Engemann (Tab. 14) über den Einfluß der Zeitdauer der Elektrolyse und damit der Schichtdicke auf die Zusammensetzung des Kathodenmaterials geht hervor, daß der Eisengehalt mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, d. h. die Legierung nickelreicher wird.

Die Abnahme des Eisengehaltes scheint mit steigender Zeitdauer (Schichtdicke) asymptotisch einem Grenzwert sich zu nähern. Bei tiefer Temperatur ist der Einfluß der Änderung der Zu-

¹⁾ Im ersten Versuch wurden 3.394, im zweiten 6.66 g Cu im Cu-Voltmeter abgeschieden.

Tabelle 14.

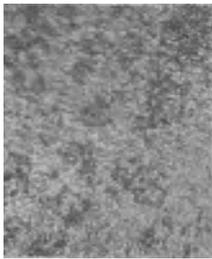
Zusammensetzung des Elektrolyten: 29 g Metall im Liter,
 0.03 n H₂SO₄, Stromdichte 1.25 Amp.

Zeitdauer in Minuten	Prozent Fe in der kathodischen Abscheidung bei	
	2 Proz. Fe im Elektrolyt und 20°	50 Proz. Fe im Elektrolyt und 50°
5	24.58	80.50
10	20.71	79.74
30	—	79.13
50	17.69	—
60	—	78.67
90	17.37	—

sammensetzung mit der Schichtendicke ein größerer als bei höherer Temperatur, wo möglicherweise Diffusionsvorgänge ausgleichend wirken¹⁾.

Wenn man das Gefüge senkrecht zur Niederschlagsrichtung betrachtet, so sieht man, daß das Gefüge (Fig. 6) stellenweise vollkommen erinnert an das Gefüge des technischen Nickelstahls

Fig. 6.



V = 76,
mit alk. HNO₃ geätzt.

Fig. 7.



Technischer Ni-Stahl.
V = 76, mit alk. HNO₃ geätzt.

(Fig. 7). Man kann also sagen, daß die Möglichkeit der Abscheidung von Nickel—Eisenlegierungen in Form von Mischkristallen gegeben ist. Betrachtet man jedoch einen Querschnitt einer Abscheidung, so sieht man in Übereinstimmung mit den Versuchen

¹⁾ Durch Schichtenbildung erklärt auch Engemann das Abblättern des Elektrolytnickels, wenn das Bad und damit das Elektrolytnickel eisenhaltig sind.

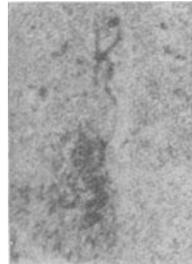
von Engemann ¹⁾, wie Schichten verschiedener Zusammensetzung (Fig. 8) aufeinanderfolgen.

Diese Schichten bleiben auch beim Erhitzen auf beginnende Rotglut bestehen, und es tritt gegenseitige Legierung derselben durch Diffusionsausgleich erst bei Erhitzen auf Weißglut ein. Bei solchem

Fig. 8.



Fig. 9.



$V = 76$, mit alk. HNO_3 geätzt.

$V = 76$.

Material sind im Querschnitt die Schichten verschwunden und das Gefüge erinnert nun wieder an jenes des Nickelstahls (Fig. 9).

Wenn diese Schichten nicht parallel zueinander liegen, sondern wellig, wie es ja bei hügeliger Form der Abscheidung denkbar ist, dann können im planen Schliff senkrecht zur Abscheidungsrichtung konzentrische Ringe entstehen, also eine an Erbsenstein

Fig. 10.

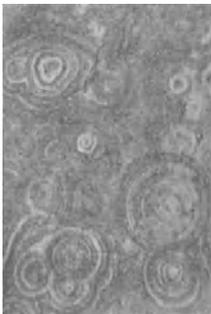
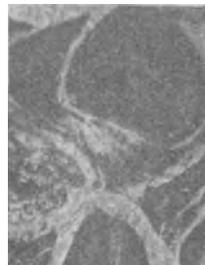


Fig. 11.



erinnernde Struktur. Das tritt häufiger auf bei hoher Temperatur, wo bei Abscheidung aus Sulfatlösungen unregelmäßigere Abscheidung erfolgt, als bei niedriger Temperatur (siehe Fig. 10).

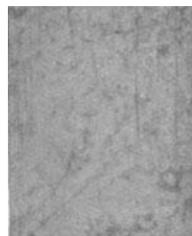
Manchmal kann man aber stellenweise verschiedene nickelreiche und eisenreiche Anteile beobachten, so daß ein ganz ungleichmäßiges Produkt vorliegt, wie z. B. Fig. 11 zeigt.

In einzelnen Fällen führt die Tatsache, daß zwei verschiedene nickelreiche Mischkristalle im Gefüge vorliegen, zu einem Gefüge, das an Meteoritstruktur erinnert (vgl. Fig. 12 und 13). Wenn man aus zitronensauren Bädern Eisen—Nickellegierungen abscheidet, sind dieselben kohlenstoffhaltig, und beträgt der Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Versuchen 1.5 bis 0.7 Proz. Es fragt sich nun, ob dieser Kohlenstoff etwa mit dem Eisen in fester Lösung — Martensit — oder in Form einer Verbindung — als Cementit — abgeschieden wird. In keinem Gefügebild konnten wir Martensit- oder Cementitkristalle sehen. Es liegt vielmehr der Kohlenstoff oder die Kohlenstoffverbindung in Form mechanischer Einbettung nach Art der Temperkohle vor. Dies steht mit der Ansicht von F. Förster¹⁾ in Einklang, nach der es sich um Einlagerung kolloidaler Stoffe in die kristallisierten Metalle handelt.

Fig. 12.



Fig. 13.



Bezüglich der Form der Abscheidungen wirkt Zitronensäurezusatz zum Bade recht günstig, indem sie die Stromausbeute in geringerem Maße herabsetzt, als dies bei Zusatz von Schwefelsäure der Fall ist, dabei aber ähnlich wie Schwefelsäure eine gleichmäßigere und festere Abscheidung erzielen läßt. So konnte Verfasser aus zitronensauren Bädern Platten von Nickeisen bis zu einer Dicke von 4 bis 5 mm erhalten, wenn Kohle als Kathode und eine Stromdichte unter 1.0 Amp. pro Quadratdezimeter verwendet wurden. Unter gleichen Bedingungen gelingt eine festhaltende Abscheidung auf graphitertem, verzinktem oder verkupferten Eisen nicht, indem Abblättern eintritt. Gleichwohl können auch die auf Kohle abgeschiedenen Materialien keinen Anspruch auf direkte technische Brauchbarkeit machen, indem diese Abscheidungen infolge ihres Wasserstoffgehaltes ungemein spröde und brüchig sind, so daß

¹⁾ Abh. d. Bunsenges. 2, 886 und Marc, Zeitschr. f. Elektr. 19, 413.

sie sich z. B. nicht bohren lassen. Dies wird erst möglich, wenn die Abscheidung auf beginnende Weißglut erhitzt wurde. Hingegen findet die gemeinsame Abscheidung von Nickel und Eisen aus den gemischten Sulfat- bzw. Chloridbädern technische Verwertung zur Gewinnung des Nickels aus den im Verlauf der hüttenmännischen Verarbeitung der kanadensischen kupferreichen Nickelerze erhaltenen „Kupfernickensteinen“¹⁾). Diese werden in Säure gelöst und mit Eisen das Kupfer als Zementkupfer gefällt. Aus den resultierenden, Eisen- und Nickelsalze enthaltenden Ablaugen werden die Eisen—Nickellegierungen abgeschieden, die dann weiter im hüttenmännischen Betrieb verarbeitet werden.

2. Kobalt—Eisenlegierungen.

Auch bei Elektrolyse der gemischten Lösungen der Sulfate von Kobalt und Eisen, welche nach Guertler und Tammann²⁾ gleichfalls eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefern, enthält die kathodische Abscheidung mehr vom unedleren Metall, als der Zusammensetzung der Lösung entspricht, wie es die Versuche von Toepfer³⁾, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxalsaurem Ammon im Bade angestellt wurden, zeigen. Auch hier dürften mut. mutandis die gleichen Verhältnisse vorliegen, wie sie bei der Abscheidung von Eisen und Nickel diskutiert wurden.

Tabelle 15.

Prozent Eisen in der Lösung	Prozent Eisen in der kathodischen Abscheidung	Stromdichte in Amp.
10	13	0.2—4.2
50	63	0.2—4.0

3. Die Nickel—Zinklegierungen.

Trotz des relativ größeren Unterschiedes der Gleichgewichtspotentiale und der Kathodenpotentiale von Nickel und Zink bei verschiedenen Stromdichten gegen die Sulfatlösungen gelingt es, aus gemischten Lösungen der Sulfate die beiden Metalle gemeinsam

¹⁾ Nach einem britischen Patent von Cowing.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 217.

³⁾ l. c.

abzuscheiden, und es herrscht auch in diesem Falle in der kathodischen Abscheidung das unedlere Metall vor, wie F. Förster¹⁾, sowie Schoch und A. Hirsch²⁾ feststellen konnten. Daß das edlere Nickel eine depolarisierende Wirkung auf die Abscheidung des unedleren Zinks ausüben kann, geht aus dem Umstand hervor, daß nach dem Gleichgewichtsdiagramm Nickel und Zink³⁾ wahrscheinlich eine Verbindung $ZnNi$, sowie sicher eine solche der Zusammensetzung $NiZn_3$ liefert, welche letztere mit Zink feste Lösungen bildet, denen ein Grenzmischkristall mit 12.2 Proz. Nickel entspricht. Nach Schoch und Hirsch werden aus Sulfatlösungen, welche im Liter 0.056 bis 0.168 Mol $NiSO_4$ und daneben 3.45 bis 0.3 Mol Zinksulfat auf je 1 Mol $NiSO_4$ enthalten, Legierungen mit 4 bis 20 Proz., ausnahmsweise von 32 Proz. Nickel auf der Kathode niedergeschlagen.

Für ein und dieselbe Lösung sinkt der Nickelgehalt mit steigender Stromdichte und nähert sich meist von einer Stromdichte von 0.01 Amp. pro Quadratcentimeter einem konstanten Wert. Tritt der Zinksulfatgehalt im Bade zurück, so daß das Verhältnis Ni/Zn größer als 4:1 wird, dann steigt der Nickelgehalt in dem Kathodenprodukt etwas an. So wurde z. B. bei einem Verhältnis $Ni:Zn$ im Bade gleich 26:1 ein solcher von 42.4 Proz. Ni gefunden.

Hand in Hand mit dem Ansteigen des Nickelgehaltes geht die Tendenz zum Pulverigwerden der Niederschläge. Bei einem Badverhältnis $Ni:Zn = 50:1$ werden überhaupt nur mehr pulverige Niederschläge erhalten, während in Bädern, in denen das Verhältnis Ni/Zn kleiner als 4:1 ist, mit Sicherheit glatte und glänzende Niederschläge erhalten werden⁴⁾.

Auch aus ammoniakalischer Lösung der gemischten Sulfate werden Legierungen beider Metalle erhalten, wenn auch mit schlechterer Stromausbeute. Die Abscheidungen aus den ammoniakalischen Lösungen sind nickelreicher. So wurden z. B. für das Verhältnis $Ni:Zn = 4:1$ in den Legierungen 68 Proz. Nickel

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. **13**, 565 (1907).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 314 (1907).

³⁾ Voss, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 67 (1908) und Tafel, Metallurgie **4**, 784 (1907).

⁴⁾ Für die schöne Form der Abscheidungen kann möglicherweise auch das im Bade gleichzeitig enthaltene Aluminium von Einfluß sein.

gefunden, wenn der Elektrolyt etwa 0.05 g Atome Nickel im Liter enthielt.

Die experimentellen Belege für die Deutung der Verhältnisse bei der Abscheidung von Nickel—Zinklegierungen wurden von W. Treadwell¹⁾ beigebracht. Verfasser stellte in Übereinstimmung mit Schoch und Hirsch fest, daß bei gewöhnlicher Temperatur auch bei kleinen Stromdichten und beträchtlichem Nickelüberschuß²⁾ im Elektrolyt die kathodischen Niederschläge ganz überwiegend aus Zink bestanden. Bei höherer Temperatur bei gleich niedrigen Stromdichten erhält man *cet. par.* verhältnismäßig viel nickelreichere Abscheidungen. In ganz schwach saurer 0.01 *n*-Lösung sind die Verhältnisse in bezug auf die Zusammensetzung der Legierung ganz analog, nur beobachtete man weitaus niedrigere Stromausbeuten, d. h. es superponiert die Wasserstoffabscheidung. Diese Beobachtungen lassen folgende Erklärung zu. Bei niedriger Temperatur und niedrigen Stromdichten nähert sich die Stromdichtepotentialkurve der Nickelabscheidung ziemlich der der Zinkabscheidung infolge der auf S. 15 erwähnten Überspannungsercheinung des Nickels und gleichzeitiger depolarisierender Wirkung des Nickels für die Zinkabscheidung. Bei höherer Temperatur verläuft die Stromdichtepotentialkurve des Nickels von vornherein (vgl. Fig. 4) steiler, und bei gleicher Stromdichte ist jetzt der Potentialunterschied bei gleicher Größe der depolarisierenden Wirkung geringer, so daß nunmehr die depolarisierende Wirkung wohl ausreicht, nicht nur Spuren, sondern beträchtliche Mengen von Zink aufzunehmen, aber die Abscheidung des edlen Metalles superponiert gegenüber den Verhältnissen bei tieferer Temperatur. An der nun entstehenden nickelreichen Zinklegierung hat die Überspannung des Wasserstoffs einen geringeren Wert, so daß die Wasserstoffentwicklung begünstigt wird und daher auch aus ganz schwach sauren Elektrolyten der Metallniederschlag mit nur geringer Stromausbeute entsteht.

Mit steigender Stromdichte beobachtet man aber in diesen Lösungen bei 80° ein ganz eigenartiges Verhalten. Wie aus beistehender graphischer Darstellung, Fig. 14, zu sehen ist, steigt

¹⁾ Diss., Zürich 1909 und Zeitschr. f. Elektr. **17**, 884.

²⁾ Ausgenommen die Versuche mit zu schwach zinkhaltigen Lösungen, weil hier schwarze, nicht metallisch aussehende kathodische Niederschläge erhalten wurden.

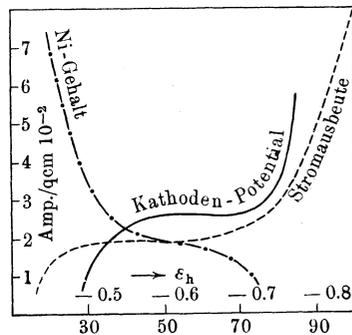
nach Überschreitung von niederen Stromdichten, bei denen die oben geschilderten Vorgänge eintreten, das verhältnismäßig niedrige und den Beträgen, bei denen bei gegebener Nickelkonzentration das Nickel bei Abwesenheit von Zink abgeschieden wird, entsprechende Kathodenpotential mit steigender Stromdichte plötzlich rapid auf die zur Zinkabscheidung erforderliche Höhe hinauf. Bei ungefähr der gleichen Stromdichte steigt auch die Stromausbeute an, und sinkt der Nickelgehalt des Kathodenproduktes entsprechend schnell ab, um sich mit weiter steigender Stromdichte asymptotisch dem Nullwert zu nähern. Dieser Sprung im Kathodenpotential der Stromausbeute und der Zusammensetzung des Kathodenproduktes erfolgt bei um so höherer Stromdichte, je höher die Temperatur und je größer die Nickelkonzentration des Elektrolyten ist. Beide Umstände vermindern übrigens auch die Schroffheit dieser plötzlichen Übergänge.

Diese Beobachtungen nun bei steigender Stromdichte lassen sich nun, wie Förster¹⁾ ausführt, folgendermaßen deuten. Mit steigender Stromdichte sind die vorhandenen Beträge der H⁺-Ionen zu gering, um für erhebliche Teile

der zu leistenden Stromarbeit zu genügen. Es müssen daher, wie die Beobachtung zeigt, erhebliche Beträge von Zinkionen abgeschieden werden, indem das Kathodenpotential auf den Wert der Zinkabscheidung auch in saurer Lösung steigt.

A priori wäre ja anzunehmen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickelionen im Elektrolyt bei Steigerung der Stromdichte in Lösungen dieser Acidität, ohne daß es zu merklicher Wasserstoffabscheidung kommt, also mit guter Stromausbeute, weiterhin eine Zink—Nickellegierung abgeschieden würde. Da dies aber nicht erfolgt, sondern nach Abscheidung einer Nickel—Zinklegierung zunächst die Wasserstoffabscheidung und dann die Zinkabscheidung superponieren, müssen wir schließen, daß nach Abscheidung einer Nickel—Zinklegierung an der so überzogenen

Fig. 14.



¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. 17, 884.

Elektrode die weitere kathodische Abscheidung des Nickels eine solche Verzögerung (Überspannung) erfährt, daß zunächst die Wasserstoffabscheidung superponiert und bei höherer Stromdichte, wo diese nicht mehr genügt, durch Abscheidung von immer zinkreicheren Legierungen abgelöst wird, bis sich schließlich fast reines Zink abscheidet.

4. Eisen—Zinklegierungen.

Ebenso wie Nickel die Abscheidung des Zinks depolarisiert und an der abgeschiedenen Legierung erhebliche Überspannung aufweist, scheint auch Eisen ein solches Verhalten bei der Abscheidung aus Sulfatbädern, die Zinksulfat enthalten, zu zeigen.

Nach Toepfer liegt in Lösungen, die 27.4 g FeSO_4 , 28.8 g ZnSO_4 mit 200 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ in drei Litern enthielten, die Zersetzungsspannung des Zinks um 0.41 Volt höher als die des Eisens. Gleichwohl superponiert bei der Elektrolyse von solchen Lösungen, die also 50 Proz. Zink vom Gesamtmetall im Elektrolyt enthalten, das Zink im kathodischen Niederschlag und dies mit sinkender Stromdichte in steigendem Maße, wie aus Tabelle 16 hervorgeht.

Tabelle 16.
50 Proz. Zink im Bad.

Prozent Zink in der Abscheidung	Stromdichte D_k	Prozent Zink in der Abscheidung	Stromdichte D_k
88.9	0.5	80.6	2.0
86.3	1.0	78.8	3.0
83.7	2.0	72.6	6.0

5. Nickel—Kobaltlegierungen.

Auch bei der Elektrolyse der reinen Sulfate von Nickel und Kobalt erhält man kathodische Abscheidungen, in denen das unedlere Metall, Kobalt, superponiert, und zwar sind bei gleicher Badzusammensetzung mit steigender Stromdichte die Abscheidungen kobaltärmer, wie Versuche von Toepfer ergaben:

Tabelle 17.
50 Proz. Kobalt im Bad.

Prozent Kobalt in der Abscheidung	Stromdichte D_k
82.5	0.2
71.35	0.6
55.6	0.7

Selbst bei höherer Temperatur superponiert der Kobaltgehalt der Abscheidung, wie aus Versuchen von F. Förster¹⁾ bei 60 bis 70° in neutraler Lösung der Sulfate beider Metalle (in denen in je 100 cm² Lösung 10 g Metall enthalten waren) mit einer Stromdichte von 1.5 Amp. pro Quadratdezimeter hervorgeht:

Tabelle 18.
Stromdichte 1.5 Amp.

Prozent Kobalt in der Lösung	Prozent Kobalt in der Legierung
2.7	9.7
10.0	25.8

Auch in alkalischen Tartratlösungen, in denen beide Metalle eine um nahezu 1 Volt verschiedene Zersetzungsspannung zeigen, beobachtete Root²⁾, daß sich Nickel bei gleichzeitiger Gegenwart von Kobalt bei einer weit niedrigeren Spannung abzuscheiden beginnt, als aus einer kobaltfreien Lösung. Da die beiden Metalle nach Guertler und Tammann³⁾ keine Verbindung, wohl aber eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefern, ist die Möglichkeit einer depolarisierenden Wirkung gegeben, doch dürfte ihre Intensität verhältnismäßig gering sein.

Die oben erwähnte Erscheinung, daß das unedlere Kobalt in der Abscheidung superponiert, dürfte daher in erster Linie wieder in der bekannten größeren Überspannung des Nickels ihre Erklärung finden.

6. Nickel—Silberlegierungen.

Für die Möglichkeit der gemeinsamen Abscheidung von Nickel und Silber müssen wir bedenken, daß Silber das edlere Metall ist und der Potentialunterschied beider Metalle ein ziemlich großer ist. Eine depolarisierende Wirkung des Silbers auf die Nickelabscheidung ist nicht zu erwarten, da die beiden Metalle keine Verbindung liefern und Nickel höchstens 4 Proz. Silber in festem Zustande löst⁴⁾. Um eine gemeinsame Abscheidung beider Metalle, die dieselben also nur als mechanisches Gemenge

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. **4**, 162.

²⁾ Journ. phys. Chem., Januar 1905.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 361.

⁴⁾ Petrenko, ebenda **53**, 213 (1907).

enthalten kann, zu erzielen, müssen wir eine Näherung der Stromdichtepotentialkurven beider Metalle durch Anwendung von geeigneten komplexen Salzen nach dem auf S. 5 ff. Dargelegten zu erzielen trachten.

So schlägt z. B. das Amer. Pat. 850944 von R. H. Marshall zur Erzielung einer Nickel—Silberlegierung folgendes Bad vor: 28.4 bis 42.6 Kaliumnickelcyanid und 28.4 bis 42.6 Kaliumsilbercyanid in 4.5 Liter Wasser. Zur Verwendung kamen Silberanoden. Von Zeit zu Zeit muß dem Bad Kaliumcyanid zugesetzt werden. Nach der Patentbeschreibung soll man eine Nickel—Silberlegierung von ungewöhnlichem Glanz erhalten, deren Oberfläche ungleich härter und weniger angreifbar als Silber ist. Nach Angaben von Langbein gelingt es jedoch nicht, mehr als unbedeutende Spuren von Nickel im Silberniederschlag zu erhalten, die auf die Härte und Haltbarkeit des Silbers von geringem Einfluß sind. Letztere Beobachtung ist verständlich, da ja Silber mit Nickel weder feste Lösungen noch eine Verbindung liefert.

7. Nickel—Platinlegierungen.

Für die gemeinsame Abscheidung von Nickel und Platin gilt das gleiche, was für die Möglichkeit der Abscheidung einer Nickel—Silberlegierung gesagt wurde. Nur liegen hier die Potentiale dieser beiden Metalle noch weiter auseinander, so daß also für die Annäherung der Stromdichtepotentialkurven der beiden Metalle durch geeignete Komplexbildner eine weitaus größere Verschiebung derselben notwendig sein wird. Nach Baum¹⁾ erhält man eine Platin—Nickellegierung aus einem folgendermaßen hergestellten Bade: 25 g Platinchlorid werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 100 g Ammonphosphat in 500 g Wasser gefällt und der Niederschlag samt der überstehenden Flüssigkeit in einer Lösung von 500 g Natriumphosphat in 1000 ccm Wasser zur Lösung gebracht. Hierzu gibt man 4000 g einer Lösung von phosphorsaurem Nickel und Natriumphosphat, welche im Liter 59 Proz. Nickel als Metall enthält und kocht so lange unter Ersatz von verdampfendem Wasser, bis das Bad schwach sauer ist und kein Ammoniak mehr entbindet. Aus diesem Bad läßt sich eine Legierung von Nickel mit Platin niederschlagen, die jedoch ziem-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 201 664.

lich platinarm zu sein scheint, denn die Patentschrift schlägt vor, nach Niederschlagung einer solchen Legierung auf ein Grundmetall in einem geeigneten Bade in mehrmaliger Folge reines Platin niederzuschlagen und diese Schicht unter jedesmaligem Glühen in einer reduzierenden Atmosphäre zu legieren.

Nach dem D. R.-P. Nr. 201 666 des gleichen Verfassers soll man aus einem analog zusammengesetzten Elektrolyten, in dem das Verhältnis Pt:Ni = 25:75 beträgt bei einer Stromdichte von 0.6 bis 0.8 Amp. und einer Spannung von 4 bis 6 Volt, einen Niederschlag von wenig Platin und viel Nickel erhalten. Mit steigendem Verhältnis Pt:Ni im Bade sollen dann die abgedehnten Platinlegierungen immer reicher an Platin werden. Wenn diese Angaben auf Richtigkeit beruhen, was Schlötter¹⁾ bezweifelt, so müßte angenommen werden, daß unter den gegebenen Bedingungen gegebenenfalls unter gleichzeitiger depolarisierender Wirkung des Platins auf die Nickelabscheidung, die hier nicht ausgeschlossen erscheint, die Abscheidungspotentiale soweit genähert sind, daß ein Wechsel der Zusammensetzung des Bades allein einen entsprechenden Wechsel der Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung verursacht.

Einen anderen Vorschlag zur Abscheidung von Nickel—Platinlegierungen macht das Amer. Pat. 548 824 von Altmann. Nach demselben erhält man Platinmetallegerungen aus Bädern, in denen Platin und Nickel im Verhältnis 1:3 gelöst sind. Die Zusammensetzung eines solchen Bades wird folgendermaßen angegeben:

340 g Nickelammonsulfat	}	in 4.5 Liter Wasser ²⁾ .
7 „ Platintetrachlorid		
5 „ Ätznatron		
354 „ Äthylamin		

Äthylamin kann auch durch Methylamin, Pyridin und andere anorganische Basen ersetzt werden. Als Anode verwendet man am besten eine Platin—Nickellegierung im gleichem Verhältnis, wie es der niederzuschlagenden Legierung entspricht. Bemerkenswert soll werden, daß in dem Patent sowohl von Baum als Altmann

¹⁾ Galvanostegie I, Knapps Verlag, Halle 1910, S. 252.

²⁾ Zur Bereitung des Bades löst man vorteilhaft Nickelsalz (in 4 Liter Wasser), Platinchlorid (in 0.25 Liter) und Ätznatron (in 0.25 Liter Wasser), jedes für sich getrennt, und gibt dann zur Platinlösung die des Ätznatrons, worauf man das Amin zufügt.

die Salze des Nickels durch solche anderer nahestehender Metalle, wie Eisen, Kobalt und andere ersetzt werden können, wodurch man *cet. parib.* zu entsprechenden Platinlegierungen der anderen genannten Metalle kommen soll.

8. Nickel—Magnesiumlegierungen.

Den extremsten Fall der gemeinsamen Abscheidung zweier Metalle, bei selbst großem Unterschied der Gleichgewichtspotentiale, stellt wohl die gemeinsame Abscheidung von Nickel—Magnesiumlegierungen aus den Lösungen ihrer einfachen Sulfate dar, wo der Potentialunterschied der beiden Metalle rund 1.26 Volt beträgt.

A. Coehn¹⁾ und A. Siemens²⁾ beobachteten, daß aus Nickel-salzlösungen bei geringer Magnesiumkonzentration³⁾ und bei Gegenwart von Ammonsalz sich bloß Nickel und kein Magnesium abscheidet. Ist jedoch der Elektrolyt mit Magnesiumsulfat stark angereichert, so läßt sich eine Nickel—Magnesiumlegierung abscheiden. Folgende Tabelle 19 gibt die Versuchsergebnisse von A. Siemens wieder, bei denen die Magnesiumsulfatkonzentration stets 8.0 normal war.

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, wächst bei den Versuchen bei 90° die Ausbeute an Magnesium mit abnehmender Nickelkonzentration. Bei zu geringer Nickelkonzentration von 8.0 *n* Magnesiumsulfat und 1.0 *n* Nickelsulfat ist eine Grenze dadurch gegeben, daß das Nickel schwarz und unzusammenhängend ausfällt. Geht man jedoch bei derartig zusammengesetzten Bädern von der verwendeten Stromdichte von 1.0 Amp. pro Quadratdezimeter herunter, so läßt sich die Ausbeute wieder steigern und liegt die Grenze der Nickelkonzentration, bei welcher der Niederschlag zusammenhängend wird, tiefer. Bei Zimmertemperatur ist bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen bei 10 Amperestunden überhaupt kein Niederschlag zu erhalten. Neben Nickelabscheidung ist starke Wasserstoffentwicklung und Hydroxydbildung zu beobachten. Durch eine mit abnehmender Nickelkonzentration abnehmende Stromdichte lassen sich Bedingungen finden, bei denen man auch bei Zimmertemperatur metallische

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. 8, 591.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 249—275.

³⁾ Lösungen, die auf 200 bis 250 ccm etwa 2 g Ni und 0.01 bis höchstens 0.19 g Mg enthalten.

Tabelle 19¹⁾.

Konzentration NiSO ₄	Amp. qdm	Prozentgehalt Mg bei	
		90 ⁰	20 ⁰
8.0 <i>n</i>	10	0.20	unw.
8.0	3	—	1.54
8.0	0.5	—	—
6.0	10	0.33	unw.
6.0	3	—	[3.44]
4.0	10	0.32	unw.
4.0	3	—	unw.
4.0	1	—	2.63
2.0	10	1.31	unw.
2.0	3	—	unw.
2.0	1	—	unw.
1.0	10	unw.	unw.
1.0	5	2.12	—
1.0	3	—	unw.
0.5	10	unw.	unw.
0.5	5	[4.69]	—
0.5	3	—	unw.

Niederschläge von Nickel—Magnesiumlegierungen erhält. Bei noch tieferer Temperatur, etwa 0⁰, kann man selbst bei der höchsten verwendeten Nickelkonzentration auch durch weiteres Herabmindern der Stromdichte keinen wägbaren Niederschlag erhalten. Man erhält Nickelhydroxyd, das Metallfitter eingeschlossen enthält.

Bei den verschiedenen Temperaturen steigt also die Ausbeute an Magnesium mit abnehmender Nickelkonzentration bis zu je einer Grenzkonzentration. Diese Grenzkonzentration wird nach unten verschoben, wenn man mit der Stromdichte herabgeht.

Die maximalsten Gehalte an Magnesium in den aus wässrigen Nickelsulfat—Magnesiumsulfatlösung erhaltenen kathodischen Abscheidungen betragen demgemäß:

bei 90 ⁰	2.12	Proz. Magnesium
„ 20 ⁰	2.63	„ „

¹⁾ „unw.“ bezeichnet einen nicht zusammenhängenden Niederschlag; die in Klammern [] gesetzten Gramm Mg bezeichnen solche Legierungen, die wohl kompakte Zusammensetzung haben, aber Salzeinschluß enthielten, bzw. dunkel und nicht vollständig kompakt waren.

so daß es nicht möglich erscheint, mehr als 3 Proz. Magnesium in der Legierung zu erhalten.

Für die theoretische Deutung müssen wir uns vor Augen halten, daß nach G. Voss¹⁾ Nickel und Magnesium zwei Verbindungen: Ni_2Mg und NiMg_2 liefern, so daß die Möglichkeit einer depolarisierenden Wirkung des Nickels für die Magnesiumabscheidung gegeben ist.

Den kathodischen Zersetzungspunkt einer Lösung von 2.0 *n* Nickelsulfat und 8.0 *n* Magnesiumsulfat an Nickel—Magnesiumelektroden fanden Coehn und Siemens bei — 0.281 Volt, während sie ihn bei reinem Nickelsulfat bei — 0.221 Volt liegend fanden.

Verfasser glaubt jedoch, daß es sich hier nur um den Zersetzungspunkt reinen Nickels handelt, der infolge einer Überspannungserscheinung an der genannten Elektrode etwas verschoben erscheint. Denn würde es sich hier um die Abscheidung einer Legierung, also einer der oben genannten Verbindungen handeln, so würden bei der Abscheidung höhere Magnesiumgehalte zu beobachten sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß erst bei höheren Stromdichten soweit eine Näherung der Stromdichtepotentialkurven erfolgt, daß bei der gleichzeitig vorhandenen depolarisierenden Wirkung des Nickels für die Magnesiumabscheidung und der Überspannung der Nickelabscheidung die Abscheidung einer Nickel—Magnesiumlegierung erfolgen kann. Immerhin dürfte diese Annäherung keine sehr weitgehende sein, weil eben immer noch das edlere Metall Nickel in den Abscheidungen sehr stark vorherrscht.

9. Kobalt—Magnesiumlegierungen.

Ganz analoge Verhältnisse liegen vor bei der Elektrolyse von Kobalt—Magnesiumsulfat.

Nach A. Siemens gelingt es, aus einer 4.0 *n* Kobalt- und einer 8.0 *n* Magnesiumsulfatlösung mit 0.25 Amp./qdm und 0.95 Volt Klemmenspannung bei Zimmertemperatur einen salzfreien, stark magnesiumhaltigen, metallischen Niederschlag zu erhalten, während aus reiner Kobaltsulfatlösung erst bei 3 Amp./qdm und 3 Volt ein oxydisch angelaufenes Kobalt fällt²⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. **57**, 64 (1908).

²⁾ Winkler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8** (1890).

10. Eisen—Magnesiumlegierungen.

Da die Abscheidung von Nickel—Magnesium- und Kobalt—Magnesiumlegierungen gelingt, war es naheliegend, auch die gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Magnesium zu versuchen, zumal die Gleichgewichtspotentiale der beiden Metalle sogar etwas näher liegen und bei der sonstigen Analogie der drei Metalle der Eisen-Gruppe die gleich günstigen Faktoren für die Abscheidung von Eisen—Magnesiumlegierungen zu erwarten wären.

Es scheinen hier jedoch andere Verhältnisse obzuwalten, indem bereits A. Siemens beobachtet hatte, daß die aus Eisen—Magnesiumsulfatlösungen gewonnenen, noch metallischen Niederschläge wohl mit Sicherheit Magnesiumgehalte aufweisen, jedoch deren Gehalt 0.3 Proz. in keinem Fall übersteigen. Verfasser schließt aus diesem Ergebnis, daß die Tendenz des Eisens, sich mit Magnesium zu legieren, vorhanden ist, aber in schwächerem Grade als bei Nickel und Kobalt, d. h. also, daß die depolarisierende Wirkung des Eisens auf die Magnesiumabscheidung eine geringere ist. Dies ist wohl möglich, aber es kann auch der geringere Magnesiumgehalt der kathodischen Abscheidung seinen Grund darin haben, daß bei gleicher Größe der depolarisierenden Wirkung die Stromdichtepotentialkurve des Nickels weiter nach der unedlen Seite verschoben erscheint, als es der Fall ist bei der des Eisens unter gleichen Bedingungen.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung von der Badzusammensetzung und der Stromdichte, unabhängig davon, ob die Abscheidung metallischen oder nicht metallischen Charakter besitzt, läßt sich auf Grund von Versuchen mit gemischten Magnesiumchlorid—Eisensulfatbädern bei Zimmertemperatur übersehen¹⁾.

Bei einer Stromdichte von 0.5 Amp. wird aus Lösungen der verschiedensten Verhältnisse von MgCl_2 6 aq/ FeSO_4 7 aq im Bade praktisch reines, oxydulfreies Eisen abgeschieden.

Bei höherer Stromdichte sind die Abscheidungen magnesiumhaltig und es geht mit steigender Stromdichte der Magnesium- und Hand in Hand damit aber auch der Oxydulgehalt durch ein Maximum. Die höchsten Magnesiumgehalte bis 3 Proz. erhält

¹⁾ R. Kremann und J. Lorber, Wiener Sitz.-Ber. **123**, Abt. IIb, 19. Februar 1914 und Monatsh. f. Chem. **35**, 603.

man in Lösungen, in denen das Eisensalz im Überschuß ist (Verhältnis MgCl_2 6 aq/ FeSO_4 7 aq = 0.57).

In solchen Lösungen ändert sich auch der Magnesiumgehalt mit der Stromdichte relativ am stärksten. Geringer ist der Einfluß der Stromdichte bei den Bädern, in denen das Verhältnis MgCl_2 6 aq/ FeSO_4 7 aq 1 und größer als 1 ist. Hier betragen die Gehalte an Magnesium in den kathodischen Abscheidungen nur einige Zehntel Prozente und der Oxydulgehalt ist ein geringer, so daß diese Abscheidungen wohl metallischen Charakter tragen. Diese Versuche korrespondieren mit den Siemensschen und führen zu übereinstimmenden Resultaten.

Die aus oberwähnten magnesiumarmen Bädern erhaltenen Abscheidungen, die bis 3 Proz. Magnesium enthalten, weisen äußerlich durchaus keinen metallischen Charakter auf, und bestehen der Hauptsache nach aus Ferrohydroxyd in kompakter Form. Gleichwohl enthalten sie sicherlich neben Magnesiumhydroxyd auch einzelne Einschlüsse einer Eisen—Magnesiumlegierung, indem einzelne rein metallische Gefügebestandteile nachgewiesen werden konnten, denen eine von reinem Eisen verschiedene Härte zukommt.

Geht man über zur Verwendung von Glycerinwassermischungen in genannten Bädern, erleidet das Glycerin durch die Elektrolyse eine Zersetzung, die in um so stärkerem Maße hervortritt, als Glycerin im Bade enthalten ist, d. h. die kathodischen Abscheidungen enthalten um so mehr von organischen Zersetzungsprodukten, werden also um so reicher an Kohlenstoffverbindungen, je größer der Gehalt an Glycerin im Bade ist. Bei höherem Glyzeringehalt des Bades (z. B. bei Auflösung der Salze in 75proz. Glycerin) haben die Abscheidungen bei höheren Stromdichten ein ganz kohliges Aussehen und erinnern an Koks. Bei niedrigen Stromdichten, etwa bei 0.26 Amp./qdm, beobachtete man jedoch ein ganz eigenartiges Verhalten. Mit steigendem Verhältnis FeSO_4 7 aq/ MgCl_2 6 aq im Bade steigt der prozentuelle Gehalt an Eisen an, und der von Kohlenstoff und Magnesium nimmt ab. Bei mittlerem Badverhältnis, um den Wert 1 bis 1.3 herum, und nur bei diesen, erhält man „funkende“ Abscheidungen, in denen das Verhältnis Fe:C:Mg etwa folgendes ist: 90:2:0.5 bis Spuren.

Steigt der Eisensulfatgehalt im Bade weiter an, so nimmt die Intensität des Funkenphänomens ab und hört schließlich auf. Beachtenswert ist, daß aus reinen Sulfatbädern beider Metalle

keine funkenden Abscheidungen erhalten werden, obschon die funkenden Abscheidungen Chlor in analytisch nachweisbarer Menge nicht enthalten.

Das Bedingungsintervall, in welchem solche funkende Abscheidungen erhalten werden, ist also in bezug auf das Verhältnis $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ aq} / \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$, den Glyzeringehalt im Bad, die Temperatur und Stromdichte eng begrenzt.

Der Magnesiumgehalt der kathodischen Abscheidung scheint nicht von Bedeutung für das Auftreten des Funkenphänomens zu sein, indem auch schwach funkende Abscheidungen aus Bädern erhalten wurden, in denen *et. parib.* das Magnesiumchlorid durch Ammoniumchlorid ersetzt war.

Hingegen scheint ein bestimmtes Verhältnis von metallischem Eisen und den kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukten, sowie

Fig. 15.

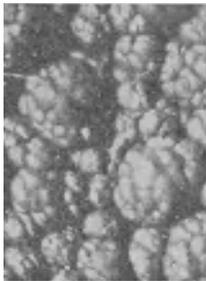
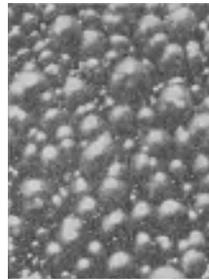
 $V = 76.$

Fig. 16.

 $V = 76.$

gleichzeitig eine bestimmte Zusammensetzung der letzteren für das Funkenphänomen von Bedeutung zu sein. Ersetzt man das Magnesiumchlorid im Bad durch technisches Cerchlorid, so scheint letzteres die Abscheidung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu befördern und man erhält im Habitus ähnliche und funkende Abscheidungen, wie aus gemischten Magnesiumchlorid—Ferro-sulfatbädern in 75proz. Glyzerin, bei Anwendung von 50proz. Glyzerin, während hier selbst bei niedriger Stromdichte aus 75proz. Glyzerin nur kohlige Abscheidungen erhalten werden. Jedenfalls scheint es also auch möglich, unter geeigneten Bedingungen Cer und Eisen gemeinsam zur Abscheidung zu bringen.

Erwähnenswert scheint nur noch der Habitus der Abscheidungen aus Glyzerinbädern. Mit steigendem Glyzeringehalt des Bades

zeigen die aus rein wässerigen Bädern *cet. parib.* erhaltenen glatten Abscheidungen immer mehr die Neigung zu einer kugelig warzigen Abscheidung, die die Gestalt von blumenkohlartigen Gebilden zeigen, wie es etwa eine Abscheidung aus 50proz. Glycerin zeigt, die in Fig. 15 abgebildet ist. Mit weiter steigendem Glycerin-gehalt, in 75proz. Glycerin, bei dessen Anwendung funkende Abscheidungen erhalten werden, bestehen dieselben ledig aus einer Reihe mehr oder minder fest zusammenhängender Kügelchen, zwischen denen und in die die obenerwähnten kohlenstoffhaltigen Verbindungen eingebettet sind, wie es eine in Fig. 16 gegebene Darstellung zeigt. Bemerkt soll werden, daß die Abscheidungsform nicht direkt mit dem Funkenphänomen zusammenhängt, indem wohl die funkenden Abscheidungen, die aus Magnesiumchlorid—Ferrosulfatbädern aus 75proz. Glycerin erhalten werden, fast immer diese Form zeigen, andererseits aber auch andere aus 75proz. Glycerin erhaltene Abscheidungen denselben Habitus aufweisen.

II. Magnesium—Zinklegierungen.

Während sich also Magnesium mit Nickel und in untergeordnetem Maße mit Eisen abscheiden lassen, gelingt hingegen nach Siemens und Coehn die gemeinsame Abscheidung mit Cadmium, Zink und Kupfer nicht, wenn die einfachen Lösungen der Sulfate der genannten Metalle mit Magnesiumsulfat im Bad enthalten sind.

Ist aber gleichzeitig ein Quecksilbersalz in Lösung, so scheint infolge der gleichzeitigen Abscheidung von Quecksilber auch Magnesium mit dem zweiten Metall abgeschieden zu werden, indem das Quecksilber bei seiner Abscheidung die gleichzeitige Abscheidung der beiden anderen Metalle depolarisiert, denn die Abscheidung von Magnesium—Zinklegierungen unter diesen Bedingungen hat das D. R.-P. Nr. 45 220 von A. Schaag, Eisenwerke Gaggenau, zum Gegenstand.

12. Kupfer—Zinklegierungen.

Bei dem großen Unterschied der Eigenpotentiale von Kupfer und Zink in den Lösungen der einfachen Salze wird man behufs gemeinsamer Abscheidung beider Metalle Lösungen geeigneter Komplexsalze, im besonderen solche der Metallcyanide mit entsprechendem Überschuß von Cyankalium verwenden müssen. Aus den auf S. 7 und 10 gegebenen Darlegungen ist zu sehen, daß es

gelingt, durch geeignete Zusätze von Cyankalium die Stromdichtepotentialkurve der beiden reinen Metalle zu nähern. Ja wir können, wie wir gesehen haben, die Eigenpotentiale beider Metalle sogar gleich machen. In solchen Lösungen würde aber die Stromdichtepotentialkurve in Gebieten liegen, in denen allein Wasserstoffabscheidung erfolgt. Eine so weitgehende Annäherung der beiden Stromdichtepotentialkurven scheint aber nicht nötig, da auch bei geringerer Annäherung derselben das Kupfer die Abscheidung des Zinks infolge Depolarisation erleichtert. Eine solche Depolarisation wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Kupfer und Zink eine Verbindung Cu_2Zn_3 liefern, die sowohl überschüssiges Kupfer als überschüssiges Zink in festem Zustand zu lösen vermag. Andererseits vermag auch sowohl Kupfer als Zink die Verbindung in festem Zustand zu lösen¹⁾.

Überwiegt in Kupfer—Zinklegierungen das Zink, so erhält man gelbe Legierungen von verschiedenem Farbton, die man bekanntlich schlechterdings als „Messing“ bezeichnet, während Legierungen, in denen das Kupfer überwiegt und die einen braunroten Farbton besitzen, als „Tombak“ bezeichnet werden. In letzterem Falle handelt es sich um kupferreiche Mischkristalle, im ersteren meist auch noch um dieselbe, jedoch zinkreiche Mischkristallart, indem Kupfer bis über 30 Proz. Zink in festem Zustand löst. Geeignete Bäder, in denen es gelingt, beide Arten von Legierungen aus wässrigen Lösungen abzuscheiden, hat empirisch schon seit langem die galvanische Technik aufgefunden. Alle diese Bäder bestehen im Prinzip aus Lösungen von Cyankupfer und Cyanzink in Cyankalium. Im Laufe der Zeit wurden für die Messingabscheidung die verschiedensten Vorschläge für ein geeignetes Verhältnis Kupfer-/Zinksalz im Bad gemacht. Dieselben sind nach

Russel und Woolvich	10 Cu : 1 Zn
Heeren	8 „ : 2 „
Salzède Bruel	1 „ : 2 „
Newton	2 „ : 1 „

Langbein²⁾ und Roseleur sind der Ansicht, daß ein Messingbad, in welchem Kupfer- und Zinksalz im gleichen Verhältnis

¹⁾ Sheperd, Journ. phys. Chem. 84, 21 (1904) und Tafel, Metallurgie 5, 349 (1908).

²⁾ Langbeins Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, S. 295 ff. Leipzig, Klinkhardts Verlag, 1906.

Tabelle 20.

Elektrolyt	Strom- dichte Amp./qcm	Kathoden- potentiale ϵ_h	Für beide Frozent	Zusammensetzung			Aussehen der kathodischen Abscheidung
				Kupfer	Zink	Atom- verhältnis Cu/Zn	
I. $\frac{m}{10} \left(\text{Cu CN} \cdot 2\text{K Cy} + \text{Zn CN}_2 \cdot 2\text{KCN} \right)$	0.001	0.80	53	92	8	11	Fast kupferrot
	0.002	0.99	66.5	85.5	14.5	6	Rotgulfarben
	0.003	1.05	69	73	27	2.8	Messinggelb
	0.005	1.11	52	74.5	25.5	3.0	Messinggelb, etwas grün- licher
	0.0075	1.15	31	80	20	4.1	Messinggelb, noch grün- licher
	0.010	1.17	30	79	21	3.9	Grüngelb
	0.015	1.19	20	83	17	5.0	Dunkelgelbrot
	0.020	1.24	13	80	20	4.1	Dunkelgelbrot, etwas röt- licher
	0.001	0.99	10.6	87	13	7	Fast kupferrot
	0.003	1.11	22.4	87	13	7	Messing mit Kupferflor
II. $\frac{m}{10} \left(\text{Cu CN} + \text{Zn CN}_2 + 5\text{KCN} \right)$	0.005	1.18	8.2	87	13	7	Rotgulfarben
	0.010	1.26	2.2	75	25	3.1	Etwas gelblicher
	0.003	1.13	86	70	30	2.4	Sammetartig, saftgrün
III. $\frac{m}{10} \left(\frac{1}{2} \text{Cu CN} + \frac{3}{2} \text{Zn CN}_2 + 4\text{KCN} \right)$	0.020	1.48	14.1	73	27	2.8	Fahlgelb, erdig.

enthalten ist, sich am besten zur Messingabscheidung eignet und am wenigsten Störungen unterworfen ist.

Es ist nach früher Ausgeführtem ja verständlich, daß vor allem auch das Verhältnis der Metalle zum überschüssigen Cyankaliumgehalt und die Stromdichte für eine geeignete Abscheidung von Messing, das ist eines zinkreichen Metalles, von Bedeutung ist. Die von der Technik vorgeschriebenen Bäder sind so zusammengesetzt, daß Kupfer stets noch mehr oder minder edler ist als Zink gegen diese Lösung. Hieraus resultiert unter Berücksichtigung des Verlaufes der Stromdichtepotentialkurven (vgl. Fig. 4), wie auch die Erfahrung es lehrt, daß bei geringeren Stromdichten röttere, kupferreiche Niederschläge, bei größerer Stromdichte dagegen gelbe, zinkreiche Niederschläge erhalten werden. Die Einhaltung einer bestimmten Stromdichte ist daher eine Hauptbedingung für die Erzielung einer Messingabscheidung von schönem, gelbem, einheitlichem Farbton.

Diese Erfahrungen der Technik finden ihre exakte Erklärung durch die interessante Arbeit von Spitzer¹⁾, der in verschiedenen zusammengesetzten Messingbädern die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung, die Stromausbeuteverhältnisse, sowie die Stromdichtepotentialkurven der Messingabscheidung bei 18° studierte. Aus den in vorstehender Tabelle 20 wiedergegebenen Versuchsergebnissen sieht man, daß die Stromausbeute sinkt, sobald D_k größer als 0.003 Amp./qcm ist.

Die Farbe des Beschlages wechselt mit der Stromdichte, und zwar geht sie bei Bad I von 0.001 bis 0.010 Amp./qcm von Gelbrot über Gelb nach Grüngelb über; weitere Erhöhung der Stromdichte gibt wiederum rötliche Niederschläge.

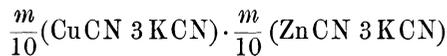
Die Zusammensetzung der Niederschläge steht mit der Farbe in keinem direkten Zusammenhang, was vielleicht darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die Gesamtzusammensetzung der analysierten Abscheidung eine andere ist, als die der jeweiligen, farbenbestimmenden Oberfläche.

Der Zinkgehalt erreicht bei Lösung I in dem gelben Niederschlag ($D_k = 0.003$ Amp./qcm) ein Maximum und erfährt bei weiterer Steigerung der Stromdichte mäßige Abnahme. Die Angabe der galvanotechnischen Handbücher, daß der Zinkgehalt mit

¹⁾ Zeitschr. f. Elektr. **11**, 345.

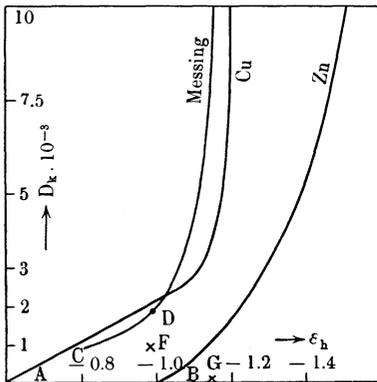
steigender Stromdichte zunehmen, scheint nach Spitzer also nur für das Intervall 0.001 bis 0.003 Amp./qcm richtig. Allerdings muß man bedenken, daß bei Verwendung von löslichen Anoden (aus Cu, Zn oder Messing, siehe Übertragungsbäder) die Verhältnisse etwas anders liegen können als bei Anwendung von unangreifbaren Elektroden (Spitzer).

Erhöhung des Überschusses an Cyankalium bewirkt ein starkes Herabsinken der Stromausbeute. In einer Lösung, die noch mehr Cyankalium im Überschuß enthielt als bei obigen Versuchen, etwa der Zusammensetzung:



entsprechend, konnte bei 0.003 und 0.010 Amp. kein Messing mehr an der Platinkathode abgeschieden werden, sondern innerhalb einer Stunde nur Wasserstoff. Das Potential stieg hierbei von 1.1 Volt bis auf 1.37 Volt. Dieser Versuch zeigt deutlich, warum z. B. in einer Lösung, in der die Eigenpotentiale von Kupfer und Zink praktisch gleich gemacht worden sind, keine Abscheidung

Fig. 17.



von Messing erfolgt, sondern nur Wasserstoffentwicklung, weil eben durch den hohen Cyankaliumgehalt der Lösung die Kathodenpotentiale weit aus unedler sind, als der Wasserstoffabscheidung (trotz der Überspannung desselben am Kathodenmetall) in der betreffenden Lösung entspricht.

Durch Erhöhung des Zinkgehaltes des Elektrolyten auf Kosten des Kupfergehaltes kann eine mäßige Erhöhung des

Zinkgehaltes des Niederschlages erreicht werden; auch die Stromausbeute scheint günstig beeinflusst zu werden.

Den interessantesten Einblick in den Mechanismus der Messingabscheidung gibt der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve, wie er in Fig. 17 für eine Lösung I, die der besten Stromausbeute, entspricht, wiedergegeben ist. In der Fig. 17 sind gleichzeitig die Stromdichtepotentialkurven für die Abscheidung der reinen Metalle,

bezogen auf die reinen Metallsalze mit einem korrespondierenden Überschuß an Cyankalium, eingetragen, wie sie den Daten der Tabelle 4 zu entnehmen sind. Wir machen hier die Annahme, daß diese Stromdichtepotentialkurven auch gelten würden für die Abscheidung der reinen Metalle, wenn beide Metallsalze gleichzeitig mit dem gleichen Cyankaliumgehalt in Lösung sich befänden, eine Annahme, welche sich von der Wirklichkeit nicht allzuweit entfernt¹⁾.

Aus den Stromdichtepotentialkurven der reinen Metalle allein wäre zu folgern, daß sich aus Lösungen, wie sie der Lösung I entsprechen, von einem Kathodenpotential von *A* bis zu einem solchen von *B* reines Kupfer, über einem solchen von *B* aber beide Metalle abscheiden können. Man sieht aber, daß der Punkt *C* in Fig. 17, welcher nach den Versuchen der Tabelle 20 einem zur Entstehung einer Legierung von 8 Proz. Zink genügenden Potential entspricht, mehr als 0.2 Volt tiefer liegt und daß selbst der Punkt *D*, welcher der nahezu 15 Proz. Zink enthaltenden Legierung entspricht, die bei 0.002 Amp./qcm ausfällt, um einige Hundertstel Volt tiefer liegt, als dem Kathodenpotential *B* entspricht. Auf demselben Potential liegt der Punkt *F*, entsprechend der 13 Proz. Zink enthaltenden Legierung, die bei 0.001 Amp./qcm aus der Messinglösung II ausfällt, also aus einer cyankalireicheren Lösung, der gegenüber das Eigenpotential des Zinks sicher erheblich rechts von *B* liegen muß (vielleicht bei *G*, dem Eigenpotential von Zink, gegen eine Lösung dieses Cyankaliumgehaltes). In allen diesen Fällen wird also Zink bei Potentialen abgeschieden, die weitaus niedriger liegen, als das Eigenpotential des Zinks gegen die betreffende Lösung. Es depolarisiert das Kupfer also die Zinkabscheidung etwa um 0.2 Volt, so daß zwischen Stromdichten von 0.001 bis 0.002 Amp./qcm die Stromdichtepotentialkurve der Messingabscheidung ganz nahe zu liegen kommt an die der Kupferabscheidung. Da die Stromdichtepotentialkurve der Messingabscheidung viel steiler ansteigt als die der Kupferabscheidung, so schneiden sich die beiden und zwar bei einer Stromdichte von etwa 0.0023 Amp./qcm, und über dieser Stromdichte entsprechen der Messingabscheidung niedrigere Poten-

¹⁾ In Wirklichkeit handelt es sich um Verschiebungen der beiden Stromdichtepotentialkurven um höchstens einige Hundertstel Volt.

tiale als der Kupferabscheidung. Es dürfte also hier zur Abscheidung der Verbindung Cu_2Zn_3 kommen, die gleichzeitig je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Kupfer in festem Zustand gelöst enthält, keinesfalls aber etwa, wie Bancroft¹⁾ meint, zur Abscheidung nebeneinander gelagerter Zink- und Kupferpartikeln, die den Eindruck der gelben Mischfarbe des Messings hervorrufen. Diese für die Abscheidung in einfachen Kupfercyan—Zinkcyan—Cyankaliumbädern genannter Zusammensetzung gültigen Stromdichtepotentialkurven können nun durch Zusätze eine Verschiebung erfahren. Solche für die Messingabscheidung günstigen Zusätze können entweder durch günstige Verschiebung der Stromdichtepotentialkurven, als Katalysatoren für den Legierungsvorgang, oder aber auch nur auf die Form der Abscheidung wirken. So sollen Zusätze von arseniger Säure die Vermessung lebhafter machen und der Bildung matter, lehmiger Niederschläge entgegenwirken; doch darf man nicht über ein Verhältnis 2 g pro 10 Liter Bad hinausgehen, da anderenfalls die Farbe der Abscheidung zu sehr ins Helle übergeht und leicht einen grauen Ton zeigt²⁾.

Um Messingniederschläge mit goldähnlichem Farbton zu erzielen ist empfohlen worden, dem Messingbad ein Aluminiumsalz zuzusetzen.

Trotz dem Angebot von Aluminiumbronzebädern³⁾, die also aluminiumhaltiges Messing erzeugen sollen, enthalten Messinge, die aus aluminiumhaltigen Bädern abgeschieden werden, kein Aluminium. Gleichwohl ist ein Einfluß des Zusatzes von Aluminiumverbindungen zu den Messingbädern auf den Ausfall des Messingtones unleugbar.

Versetzt man beispielsweise eines der gebräuchlichsten Messingbäder (wie sie weiter unten erwähnt werden) mit 2 bis 3 g Chloraluminium, so erhält man einen Niederschlag, der einen wärmeren, satteren Farbton des Messings zeigt, als ihn ein Bad ohne diesen

¹⁾ Elektrochemical Ind. **1**, 1315 (1903).

²⁾ Jedenfalls kommt es dann zu gleichzeitiger Abscheidung von Arsen.

³⁾ Zum Beispiel D. R.-P. Nr. 48 078 von R. Falk und Schaag, das ein Verfahren zur Erzeugung galvanischer Niederschläge von Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminium—Kupferlegierungen jeder gewünschten Färbung zum Gegenstand hat.

Zusatz liefert; und ist das Bad etwas kupferreicher, so gleicht die Farbe des Niederschlages fast dem Rotgold.

Es erscheint nicht unmöglich, daß diese Zusätze den Legierungsvorgang als solchen katalytisch beschleunigen, indem sie primär solche Form der Abscheidung bewirken, bei der die zum Gleichgewicht innerhalb der festen Lösungen führende Reaktion eine größere ist, so daß bei Anwesenheit solcher Zusätze die Abscheidung in weit ausreichenderem Maße (oder auch vollständig) sich dem Zustand des Gleichgewichtes, der für gewöhnlich nicht erreicht zu werden braucht, nähert.

Was nun die Zusammensetzung der von der Technik verwendeten Bäder anlangt, ist es notwendig, daß dieselben derjenigen Badzusammensetzung entsprechen und mit solcher Stromdichte betrieben werden, daß eine Näherung an die oben erwähnten Bedingungen eintritt.

Man geht entweder von den einfachen Salzen der beiden Metalle (den Sulfaten, Acetaten, Chloriden, auch Cuprocuprisulfid oder Cupron) aus, führt dieselben zunächst in die unlöslichen Cyanide über und löst dieselben durch geeigneten Zusatz von Cyankalium. Ein Beispiel ist das Bad von Roseleur¹⁾.

Neuerdings geht man naturgemäß zur Herstellung von Messingbädern direkt von den Cyanmetallen, die mit Cyankalium in Lösung gebracht werden, oder noch einfacher direkt von den löslichen Kaliumdoppelsalzen der betreffenden unlöslichen Cyanide²⁾ aus.

¹⁾ Eine Lösung von je 150 g Kupfervitriol und Zinkvitriol in 4 Liter Wasser wird mit einer Lösung von 400 g kristallisiertem Natriumcarbonat in 5 Liter Wasser gemischt, der Niederschlag der Carbonate 10 bis 12 Stunden absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abgossen. Zum un-
ausgewaschenen Niederschlag gibt man so viel Wasser, daß die Flüssigkeit 6 Liter beträgt und löst partienweise unter Umrühren je 200 g kristallisiertes Natriumcarbonat und doppeltschwefligsaures Natron (pulverig) auf. Nun gibt man hierzu eine Lösung von 200 g Cyankalium in 4 Liter Wasser und etwa 2 g arsenige Säure in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser, wodurch allenfalls unter Zugabe von noch etwas Cyankalium klare Lösung entsteht. Man arbeitet bei 10 cm Elektrodenabstand mit einer Stromspannung von 2,6 bis 2,8 Volt und einer Stromdichte von 0.32 Amp.

²⁾ Ein geeignetes Bad erhält man nach Langbein durch Lösen von 150 g Kaliumkupfercyanid, 165 g Kaliumzinkeyanid, 250 g Natriumsulfid und 20 g Kaliumcyanid in 10 Liter Wasser. Man arbeitet mit einer Stromspannung von 3 Volt bei 10 cm Entfernung der Elektroden und etwa 0.3 Amp. Stromdichte.

Um kupferreichere Niederschläge, also solche von Tombak zu erzielen, erhöht man den Kupfergehalt in den Messingbädern¹⁾. Hierdurch tritt eben eine Entfernung der Stromdichtepotentialkurven und damit eine Anreicherung am edleren Metall ein.

Außer der Variation der Badzusammensetzung, welche Änderungen der Zusammensetzung der Kupfer—Zinkniederschläge bzw. des Farbtones bezweckt, scheint auch, um Niederschläge bestimmter Zusammensetzung und bestimmten Farbtones zu erhalten, je nach dem Kathodenmaterial, auf welches ein Niederschlag erzeugt werden soll, eine bestimmte Badzusammensetzung nötig zu sein.

So werden eigene Bäder speziell zur Abscheidung von Messing auf Zink²⁾ und zur Abscheidung von Messing auf Eisenguß, Schmiedeeisen und Stahl³⁾ empfohlen. Hier scheinen Überspannungserscheinungen, die bei verschiedenen Kathodenmaterialien sich in verschiedenem Maße bemerkbar machen, eine Rolle zu spielen.

Kathodisch läßt sich Messing bzw. Tombak aber auch durch Übertragen der Anoden aus Messing bzw. Tombak⁴⁾ niederschlagen in Bädern, die von vornherein keine Kupfer- und Zinkionen enthalten⁵⁾. Die Übertragung beginnt naturgemäß, nachdem ein

¹⁾ So erhält man ein gut arbeitendes Tombakbad durch Lösen von 200 g Kaliumkupfercyanid, kristallisiert, 100 g Kaliumzinkcyanid, kristallisiert, 250 g neutralem schwefligsaurem Natron und 20 g Cyankalium in 10 Liter Wasser mit einer Stromspannung bei 10 cm Elektrodenabstand von 3 Volt, und einer Stromdichte von 0.3 Amp. Es ist gut, bei höherer Temperatur zu arbeiten, 30 bis 35°, weil dann die Niederschläge gleichmäßigere Farbe erhalten als bei gewöhnlicher Temperatur (bessere Legierung infolge Temperaturerhöhung).

²⁾ Roseleur empfiehlt zur Vermessingung von Zink folgendes Bad: Zu einer Lösung von 280 g kristallisiertem doppeltschwefligsaurem Natron und 400 g eines 70 proz. Cyankali in 8 Litern Wasser gießt man eine Lösung von 140 g neutralem essigsaurem Kupferoxyd, 140 g Chlorzink und 160 g Ammoniak (0.910 spez. Gew.) in 2 Liter Wasser.

³⁾ Zu diesem Zweck ist von Gore ein Bad empfohlen worden, das folgendermaßen bereitet wird: Zu einer Lösung von 1000 g kristallisiertem Natriumcarbonat, 200 g Natriumbisulfit und 380 g Kaliumcyanid in 8 Litern Wasser fügt man unter Umrühren eine Lösung von 100 g geschmolzenem Chlorzink, 125 g neutralem essigsaurem Kupferoxyd in 2 Liter Wasser, kocht und filtriert die Lösung.

⁴⁾ Hier wie bei den übrigen technischen Bädern verwendet man besser Anoden aus gegossenem als aus gewalztem Messing, weil sich erstere besser lösen.

⁵⁾ Ein solches Bad ist beispielsweise das von Hess angegebene, bestehend aus einer Lösung von 420 g doppeltkohlensaurem Natron, 275 g Chlorammonium und 75 g Cyankalium in 10 Litern Wasser.

mittelkräftiger Strom das Bad einige Stunden durchströmt hat, d. h. bis eben infolge Lösung von der Anode sich im Bad solche Konzentrationsverhältnisse der Ionen der beiden Metalle hergestellt haben, wie sie nach obigem für die Messing- bzw. Tombakabscheidung geeignet sind.

Wie schon betont, ist das schwierigste Moment bei der Abscheidung von Metallegierungen, während längerer Zeit die Abscheidungsverhältnisse so zu regeln, daß größere Mengen der kathodischen Abscheidungen vollkommen homogen zusammengesetzt sind, oder, was auf das gleiche hinauskommt, man mit ein und demselben Bad, wie es für die technische Vermessung von Bedeutung ist, bei längerem Gebrauch immer die identischen dünnen Überzüge erhält. Im besonderen beobachtet man, daß neu angesetzte Messingbäder meistens einige Zeit unregelmäßig arbeiten, indem sie bald zu kupferreiche, bald zu zinkreiche Niederschläge liefern. Die praktische Vorschrift, um ein Bad gut arbeiten zu machen, geht dahin, es tüchtig unter stetem Ersatz des verdampften Wassers abzukochen, oder das Bad vom Strom einige Zeit durcharbeiten zu lassen, bis ein Probeobjekt gut vermessungstauglich ist. Diese Erfahrungen der Praxis sind so zu deuten, daß hier, wo es sich um stete Neubildung von komplexen Ionen handelt, eine gewisse Zeit notwendig ist, um in der Lösung einen stationären Zustand herzustellen, der für das gleichmäßige Arbeiten des Bades nötig ist.

Für den weiteren Verlauf der Verwendung eines solchen Bades ist zu bedenken, daß mehr Kupfer im Messing abgeschieden wird als Zink. Das Bad verarmt an Kupfer und in weiterer Folge werden die Messingabscheidungen immer zinkreicher; es entstehen dann grünliche und graue Niederschläge. Man muß dann Kaliumkupfercyanid zugeben; ein solcher Zusatz irritiert aber nach oben Gesagtem das Bad und es ist einige Zeit zum „Durcharbeiten“ nötig, bis wieder normale Verhältnisse eintreten. Fehlt es im Bad an Cyankalium, so tritt Schlamm- oder Schlammflockenbildung ein. Auch großer Cyankaliumüberschuß ist schädlich, denn es bildet sich dann der kathodische Niederschlag zu langsam und mit zu geringer Stromausbeute, wie wir schon oben gesehen haben. Diese träge Niederschlagsbildung kann auch Folge des Mangels an Metallsalzen sein. Ferner ist für das praktische Arbeiten zu beachten, daß der Elektrodenabstand eine Rolle spielt. Je kleiner der Abstand, um so mehr

Zink reichert sich im Messing an, und umgekehrt. Dies geht aus der Beobachtung hervor, daß Waren, die Vertiefungen zeigen und in bestimmtem Abstand von der Anode sich befinden, an erhabenen Stellen einen helleren Messington, an den vertieften Stellen mehr röttere Partien zeigen. Zum Teil ist die Verminderung der Stromdichte hieran schuld, indem an schiefen Stellen die Stromdichte kleiner ist, d. h. mehr Kupfer abgeschieden wird.

13. Nickel—Kupfer—Zinklegierungen (Neusilber).

Wenn in zur Messingabscheidung geeigneten Bädern gleichzeitig Nickelsalze enthalten sind, ist es leicht einzusehen, daß auch Nickel gleichzeitig mit abgeschieden werden kann, denn Nickel steht in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Zink. Da es gleich wie die beiden anderen Metalle mit Cyanionen komplexe Ionen liefert, dürften in den verwendeten Bädern die Stromdichtepotentialkurven der Nickelabscheidung zwischen der der Kupfer- und Zinkabscheidung liegen. Die gleichzeitige Aufnahme von Nickel in die Kupfer—Zinkabscheidung in Form einer Legierung wird aus der Tatsache verständlich, daß Nickel und Kupfer eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefern¹⁾. Zum Niederschlagen einer Nickel—Kupfer—Zinklegierung kann man nach Erfahrungen von Langbein vorteilhaft Lösungen von Kupfer- und Zinksulfat in Cyankalium, dem man eine ammoniakalische Lösung von Nickelcarbonat zusetzt, verwenden. Die Lösung soll die Metalle in dem Verhältnis enthalten, wie sie das Neusilber aufweist, und als Anoden sollen solche aus Neusilber verwendet werden. Nach einer französischen Vorschrift läßt sich Neusilber mit einer Lösung ausführen, die folgendermaßen erhalten wird: Man löst gutes Neusilber in Salpetersäure und setzt eine Cyankalilösung zu, bis alles Metall als Cyanid gefällt ist. Den filtrierten und gewaschenen Niederschlag bringt man durch Cyankalium in Lösung und verdünnt auf das doppelte Volumen Wasser. Da nach Langbein das Nickel aus seinen Cyanverbindungen schwer ausscheidbar ist, scheint dieses Bad unzuverlässig.

14. Kupfer—Zinnlegierungen.

Das Zinn steht dem Kupfer in der Spannungsreihe näher als das Zink. Von diesem Gesichtspunkte erscheint eine zur gemein-

¹⁾ Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 27 (1907).

samen Abscheidung von Kupfer und Zinn genügende Annäherung der Stromdichtepotentialkurven noch leichter erreichbar. Demgemäß wird man neben Cyankaliumzusatz als geeignete Komplexbildner auch mit anderen Zusätzen — wie organischen Säuren — ausreichen können, die Komplexe geringeren Komplexitätsgrades liefern, zumal auch hier eine depolarisierende Wirkung des Kupfers auf die Zinnabscheidung zu erwarten ist. Denn nach dem Zustandsdiagramm bilden Kupfer und Zinn neben zinnreicheren Verbindungen die Verbindung Cu_3Sn , die sowohl überschüssiges Kupfer als auch Zinn in festem Zustand zu lösen vermag. Andererseits vermag auch Kupfer bis zu 12 Proz. Zinn in festem Zustand zu lösen¹⁾.

Die ältesten Angaben über die elektrolytische Darstellung von Bronze macht H. Ruolz²⁾. Indem er als Badflüssigkeit eine Lösung von „Kupfercyanid und Zinnoxid in gewissen Proportionen in Cyankalium“ verwendet, beobachtet er die kathodische Abscheidung von Bronze in Häutchen. Ein Bad mit Cyankaliumzusatz zur Herstellung von Bronzeniederschlägen gibt auch Salzède an, das Zinnchlorid, Kupferchlorid und Cyankalium sowie Kaliumcarbonat enthält. Bei Nachprüfung dieses Salzèdeschen Bades durch Langbein wurde jedoch keine Bronzeabscheidung, sondern nur ein Zinnniederschlag erhalten. Auch B. E. Currey³⁾ bestreitet die Möglichkeit der Darstellung von Bronzen aus Cyanidbädern. Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind vom Verfasser, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas angestellt worden⁴⁾.

Wenn man aus gemischten Kupfer—Zinnsalzlösungen bei Cyankaliumzusatz Bronzen abscheiden will, wird, wie aus dem auf S. 7 Gesagten ersichtlich ist, ein im Vergleich zu den Verhältnissen bei der Messingabscheidung viel geringerer Cyankaliumzusatz nötig sein. So sind z. B. in einer Lösung, die auf 1 Mol. Kupfercyanid bzw. 1 Mol. Zinnchlorid etwas über 3 Mol. Cyankalium enthält, die Gleichgewichtspotentiale von Kupfer und Zinn praktisch einander gleich. Bereits aus Bädern mit äquimolarem Verhältnis CuCN und KCN erhält man ein Kathodenprodukt mit

¹⁾ Heycock und Nevill, Phil. Trans. A I, 202 (1903); Sheperd und Blough, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 630 (1906); Giolitti und Tavanti, Gazz. chim. ital. **38**, II, 209 (1908).

²⁾ Ch. Walker, Galvanoplastik. 3. Aufl. (Deutsch von Thiele.)

³⁾ Journ. of Phys. Chem. **10**, 515.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **34**, 1757 (1913).

46.5 Proz. Zinn. Durch Steigerung des Cyankaliüberschusses werden die Kathodenprodukte noch zinnreicher, wie die beiden ersten Versuche der folgenden Tabelle 21 es zeigen.

Tabelle 21 ¹⁾.

Badzusammensetzung: g-Moleküle im Liter						Form der kathod. Abschei- dung
Cu K(CN) ₂	KCN	Sn Cl ₂	Sn Cl ₄	Na OH	Proz. Sn in der kathod. Absch.	
0.144	0.309	0.116	—	—	62.6	} Kristall- bäume
0.225	—	0.100	—	—	46.7	
0.17	0.168	—	0.06	0.64	5.6	} Bleche
0.06	0.06	—	0.18	2.00	38.1	

Bei Verwendung von Stannochlorid im Bad bestehen die Kathodenprodukte jedoch nicht aus zusammenhängenden Abscheidungen, sondern nur aus lose zusammenhängenden Kristallbäumen zum Teil von reinem Kupfer und reinem Zinn, zum Teil von legierten Kristallen einer Bronze.

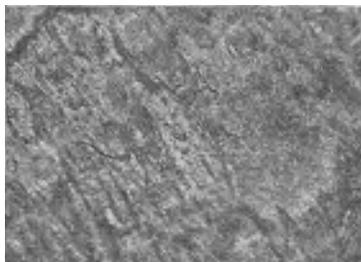
Abscheidungen von Bronze in Form von Blechen erhält man bei Anwendung von Stannichloridbädern, in denen man den Zinngehalt der kathodischen Abscheidung durch Steigerung des Verhältnisses CuCN/SnCl₄ im Bad steigern kann, wie die beiden letzten Versuche obiger Tabelle es zeigen.

Außer Zusatz von Kaliumcyanid als Komplexbildner ist auch noch Weinsäure vorgeschlagen worden. Nach Weil und Newton erhält man aus Bädern „von weinsaurem Kupferoxydkali und weinsaurem Zinnoxidkali“ in Ätzkali schöne Bronzebleche. Von Langbein (l. c.) wird diese Angabe bestritten. Verfasser konnte jedoch zeigen, daß man aus Bädern, die den Weil-Newtonschen analog zusammengesetzt sind, schöne Bronzeabscheidungen in Form von Blechen, welche ziemlich elastisch sind, erhalten kann. Um solche schöne, oxydulfreie Niederschläge zu erhalten, die etwa 10 Proz. Zinn enthalten, muß man jedoch den Alkaligehalt im Bad ziemlich hoch machen, mindestens über 1 Mol im Liter. Bei diesen hohen Alkaligehalten im Bad werden die verwendeten Kupfer- oder Bronzeanoden passiv. Damit geht eine Zersetzung des Bades Hand in Hand, die Abscheidung eines Gemenges von

¹⁾ Die Stromdichte betrug bei den Versuchen etwa 0.3 Amp. pro Quadratcentimeter.

metallischem Kupfer und Kupferoxydul, also eine Verarmung des Bades an Kupferionen bewirkt, so daß in Kürze die kathodischen Abscheidungen immer zinnreicher werden. Diese Erscheinungen klären die technische Unbrauchbarkeit der Weil-Newtonschen Bäder auf. Bei der metallographischen Untersuchung zeigt sich, daß die aus weinsauren Bädern abgeschiedenen Bronzen in geringerem Maße einheitlich legiert sind, als *cet. parib.* die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen. Daß in beiden Fällen das Zinn nicht als solches in den Abscheidungen enthalten ist, sondern in Form fester Lösung bzw. fester Lösung einer Verbindung, geht außer aus dem metallographischen Befund aus dem Umstand hervor, daß sämtliche Bronzen gegen Zinn sich edler erwiesen als reines Zinn, welches potentialbestimmend wirken müßte, wenn es als solches in den kathodischen Abscheidungen vorhanden wäre. Das ziemlich einheitliche Gefüge einer Bronze mit 38 Proz. Zinn, wie sie bei den Bedingungen des vierten Versuches der Tabelle 21 erhalten wurden, stellt beistehende Figur dar.

Fig. 18.



Über Versuche der Bronzeabscheidung aus oxalsaurer Lösung berichtet B. E. Currey¹⁾. Verfasser stellte, ausgehend von zwei Standardlösungen: 5 g Oxalsäure, 55 g oxalsaures Ammon und 15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie 5 g Oxalsäure, 55 g oxalsaures Ammon und 18 g SnC_2O_4 in je 1 Liter Wasser, eine Reihe von Mischungen her, die als elektrolytische Bäder verwendet wurden.

Die Zusammensetzung der Bronze hängt in hohem Maße von der der Lösung ab. Mit steigendem Prozentgehalt an Zinn nimmt der Kupfergehalt der Bronzen zunächst linear ab und wird dann annähernd konstant. Werden die Kathoden bewegt, ist der Niederschlag schön glänzend, wenn nicht, so wurde er rasch schwarz. Als Anoden dienten Bronzen von derselben Zusammensetzung, wie sie die Lösung hat, die, wie Verfasser früher gefunden hatte, sich in sauren Oxalatlösungen glatt anodisch auflösen²⁾.

¹⁾ The Journ. of Phys. Chem. **10**, 515—520.

²⁾ Ebenda **10**, 487.

Die elektrolytischen Bronzen sind nach Verfasser, wenn ihr Gehalt an Kupfer größer als 90 Proz. ist, unter dem Mikroskop homogen (α -Kristalle); die Bronzen mit 76 Proz. Cu sind nahezu homogen (δ -Kristalle), und die mit 83 Proz. Cu bestehen aus einer Mischung von α - und δ -Kristallen. Es ist nach Currey schwer, eine gute Bronze von weniger als 75 Proz. Kupfer elektrolytisch herzustellen. Die kathodisch gefällten und die zusammengeschmolzenen Bronzen haben völlig das gleiche Aussehen. Auch Förster hat aus oxalsauren Lösungen Bronzen abscheiden können.

Für praktische Zwecke scheinen jedoch alle oben erwähnten Bäder gewisse Nachteile zu besitzen, die das Langbeinsche Bad vermeidet. Zur Herstellung desselben wird aus einer Kupfervitriollösung durch phosphorsaures Natron phosphorsaures Kupferoxyd gefällt und dieser Niederschlag nach dem Absitzenlassen und Abgießen der klaren Lauge mit einer konzentrierten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron gelöst. Andererseits gibt man zu einer gesättigten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron so lange von einer Zinnsalzlösung zu, als sich der entstehende milchige Niederschlag noch auflöst. Durch Mischung beider Lösungen mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron in geeigneten Verhältnissen erhält man Bäder zur elektrolytischen Bronzeabscheidung, deren Zusammensetzung und Farbton von dem Mischungsverhältnis der drei Lösungen abhängt. Als Anoden verwendet man gegossene Bronzeplatten. Von Zeit zu Zeit ist etwas pyrophosphorsaures Natron und, wenn die Farbe zu hell wird, Kupferlösung, wenn sie zu dunkel wird, Zinnsalzlösung zuzusetzen.

15. Kupfer—Zinn—Nickellegierung (Nickelbronze).

Wie man in Messingbädern (s. S. 60) durch Zusatz von geeigneten Nickelsalzen auch gleichzeitig als drittes Metall Nickel abscheiden kann, ist auch eine gleichzeitige Abscheidung von Nickel mit Kupfer und Zinn durchführbar. Ein geeignetes Bad, um Metallwaren mit einer Nickel—Kupfer—Zinnlegierung (Nickelbronze) zu überziehen, stellt man nach Langbein¹⁾ dar, wenn man die phosphorsauren Metalloxyde in pyrophosphorsaurem Natron löst. Aus einer Lösung von Kupfervitriol wird durch Vermischung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron phosphor-

¹⁾ l. c. S. 268.

saures Kupferoxyd gefällt und diese Fällung abfiltriert und gewaschen; auf gleiche Weise wird phosphorsaures Nickeloxydul aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul hergestellt. Diese phosphorsauren Salze werden nun jedes für sich in einer konzentrierten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron gelöst, während man Chlorzinn direkt in pyrophosphorsaurem Natron auflöst, bis die anfänglich rasch verschwindende Trübung nur noch langsam verschwindet. Je nach der gewünschten Farbe des Niederschlages läßt man die Verhältnisse der drei Lösungen im Bade wechseln. Die Erzielung stets gleicher Nuancen aus diesem Bade erfordert sehr große Aufmerksamkeit.

16. Kupfer—Antimonlegierungen.

Bei der weitgehenden Analogie des Antimons und des Zinns erscheint es leicht, Lösungen aufzufinden, aus denen Antimon und Kupfer sich abscheiden lassen, zumal Kupfer, ähnlich wie mit Zinn, mit Antimon zwei Verbindungen, Cu_3Sb und Cu_2Sb , liefert und im Intervall 0 bis 30 und 90 bis 100 Proz. Sb feste Lösungen vorliegen ¹⁾.

Tabelle 22.

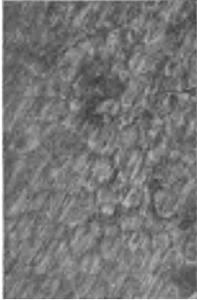
Nummer	Badzusammensetzung: g-Moleküle im Liter								Stromdichte	Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung
	CuSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Wein-säure	KOH	Freies Alkali	$\text{CuK}(\text{CN})_2$	KCN	Brech-weinstein		
I	0.06	0.06	0.16	0.83	0.51	—	—	0.032	0.5	99.62 Proz. Sb
II	0.02	0.141	0.053	0.486	0.38	0.223	0.162	0.011	0.25	{ 84.8 Proz. Cu 13.80 Proz. Sb
III	0.0168	0.1155	0.0434	0.397	0.31	0.366	0.1325	0.09	0.25	{ 88.1 Proz. Cu 7.9 Proz. Sb

Durch geeignete Mischung verschieden zusammengesetzter Bäder haben Verfasser, Lorber und Maas Lösungen erhalten, aus denen die gemeinsame Abscheidung von Kupfer und Antimon gelingt. Beistehende Tabelle 22 gibt die Zusammensetzung der verwendeten Bäder, wie die der erhaltenen Kathodenprodukte wieder. Beachtenswert ist, daß hier, obschon der Zusammen-

¹⁾ Nach Baikow, Veröff. d. Wegbauinst. Alex. I. Petersburg 1912. Monatsh. f. Chem. **35**, 581.

setzung der erhaltenen Antimonlegierungen Bildung kupferreicher Mischkristalle von Kupfer und der Verbindung Cu_3Sb entsprechen würde, im Gegensatz zu den galvanisch abgeschiedenen Zinnbronzen nicht die Abscheidung einer einheitlichen Kristallart erfolgt, sondern man im Gefügebild, wie es beispielsweise Fig. 19

Fig. 19.



zeigt, Kupfer als rote, Antimon als dunkle, antimonreiche Gefügebestandteile sieht. Wir müssen hieraus also schließen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion, die zur Bildung der festen Lösung bzw. der Verbindung führt, wenigstens bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen, die sonst ganz mit den bei der Abscheidung von Zinnbronzen eingehaltenen korrespondieren, hier eine weitaus geringere ist, als bei der Bildung von festen Lösungen bzw. Verbindungen von Zinn und Kupfer, indem es hier höchstwahrscheinlich nur zu einer Abscheidung eines mechanischen Gemenges von Kupfer und Antimon, bzw. sehr antimonarmer bzw. kupferarmer Mischkristalle von Kupfer und Antimon kommt.

17. Zirkonlegierungen.

Zirkon scheint sich bezüglich seiner Abscheidung aus wässrigen Lösungen ebenso wie das Aluminium zu verhalten, von dem wir wissen, daß es sich weder als solches, noch in Form von Legierungen abscheiden läßt. Einerseits ist der Lösungsdruck dieses Metalles wesentlich größer als sein Abscheidungsdruck, und andererseits scheint kein Metall eine solche depolarisierende Wirkung auf die Abscheidung des Aluminiums auszuüben, so daß es in Form einer Legierung abgeschieden wird. Ebenso wird Zirkon weder als solches, noch als Amalgam¹⁾ abgeschieden, und auch die Möglichkeit der Abscheidung in Form einer Legierung mit irgend einem anderen Metall scheint unwahrscheinlich. Becquerel²⁾ gibt zwar an, daß man aus gemischten Zirkon—Ferrosalzlösungen Zirkon—Eisenlegierungen abscheiden kann. Verfasser scheint es vielmehr wahrscheinlich, daß, wenn Zirkon im Bad ist, ein

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **35**, 581.

²⁾ Ahrens, Zeitschr. f. Elektrochemie **35**, 221, 581.

hoch passives Eisen, das sich nur in Flußsäure löst, zur Abscheidung kommt, das Zirkon vortäuscht.

Versuche des Verfassers mit Lorber ergaben nämlich, daß aus alkalischen weinsauren Bädern von Kupfersulfat und Zirkonchlorid kein Zirkon abgeschieden wird, sondern lediglich oxydulhaltiges Kupfer. Sind im Bad aber kleine Mengen von Eisen enthalten, so wird das Eisen gemeinsam abgeschieden, aber in einem in verdünnter Salpetersäure sowie, in Königswasser unlöslichen Zustand. Dieses passive Eisen ist nur in Flußsäure löslich, so daß auch fürs erste die Abscheidung von Zirkon vorgetäuscht werden könnte.

18. Zinn—Zinklegierungen.

Zinn und Zink bilden keinerlei Verbindungen. Nur Zinn löst geringe Mengen, etwa 2 bis 3 Proz., Zink in festem Zustand¹⁾. Wenn wir daher diese beiden Metalle gemeinsam abscheiden, so wird es zur Abscheidung eines mechanischen Gemenges der beiden Metalle kommen.

Praktisch gelingt eine solche Abscheidung aus einem von Langbein²⁾ angegebenen Bad, das durch Lösen von 12 g Chlorzink, 6 g kristallisiertem Zinnchlorid, 16 g pulverisiertem Weinstein und 5 g pyrophosphorsaurem Natron in 1 Liter Wasser bei Siedehitze hergestellt wird. Als Anoden dienen gegossene Platten von Zink und Zinn. Ein Niederschlag, der Zink in starkem Überschuß enthält, wirkt fast ebenso rostschtzend auf Eisen, wie ein reiner Zinkniederschlag. Stellt man ein Bad her, welches als Leitungssalz zitronensaures Natron und Chlorammonium, die Chloride der Metalle im Verhältnis von 4 Zinkchlorid : 1 Zinnchlorid enthält, so resultiert ein Niederschlag, der einmal ziemlich rostschtzend wirkt, aber auch besser in die Tiefe geht als reines Zink. Es handelt sich also hier nicht um die Abscheidung von einer Legierung zweier Metalle, als vielmehr um eine Legierung der beiden abgeschiedenen Metalle mit dem Kathodenmaterial, indem Eisen bis 19 Proz. Zinn in festem Zustand zu lösen vermag und vermutlich eine Verbindung Fe_3Sn liefert³⁾. Desgleichen

¹⁾ Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **71**, 383 (1897) und Arnemann, Metallurgie **7**, 201 (1910).

²⁾ l. c.

³⁾ Isaac und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 285 (1907).

liefert Zink und Eisen die Verbindungen FeZn_3 und FeZn_7 ¹⁾. Es scheint sich also die Legierung des Kathodenmaterials leichter mit Zinn als mit Zink zu vollziehen. Setzt man dem Bad etwas Quecksilber oder Chlornickel zu, so entstehen Legierungen von Zink, Zinn und Quecksilber bzw. Zink, Zinn und Nickel, die sich durch weit feinere Struktur vor dem reinen Zinkniederschlag auszeichnen.

Einen zinnhaltigen Zinkniederschlag erhält man nach dem D. R.-P. Nr. 49 825 von A. Schaag und R. Falk aus einem Bad, das durch Sättigung einer Lösung von 30 g Chlorzink in einem Liter mit Zinnchlorid unter Zusatz einer Lösung von 1.5 g Zitronen-, Wein- oder Essigsäure in 6 cm³ Wasser erhalten wird. Als Anoden dienen Legierungen aus 98 Proz. Zink und 2 Proz. Zinn.

19. Cadmium—Kupfer- bzw. Cadmium—Zinklegierungen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 80 740 von Schmid erhält man aus Lösungen von Cadmiumcyanid und Kupfercyan bzw. Zinkcyanid im Verhältnis 1:1, denen etwa so viel Kaliumcyanid zugesetzt ist, als zur Lösung der Metallsalze nötig ist, mit einer Stromdichte von 0.5 Amp. und unter Anwendung von Kupfer- bzw. Zinkanoden Legierungen beider Metalle, und zwar solche von 60 Proz. Kupfer und 40 Proz. Cadmium, bzw. 20 Proz. Zink und 80 Proz. Cadmium.

Die Näherung der Stromdichtepotentialkurven in Lösungen der Doppelcyanide ist nach dem S. 6 Gesagten verständlich. Man sieht, daß in beiden Abscheidungen der edlere Anteil superponiert. Wenn die Kupfer—Cadmiumlegierungen relativ mehr vom unedlen Metall (40 Proz. Cd) enthalten als die Zink—Cadmiumlegierungen (20 Proz.), so wird dies verständlich, wenn man bedenkt, daß im ersten Fall eine depolarisierende Wirkung des Kupfers für die Cadmiumabscheidung denkbar ist, da Kupfer mit Cadmium zwei Verbindungen: Cu_2Cd und Cu_3Cd liefert²⁾, während eine solche depolarisierende Wirkung des Cadmiums auf die Zinkabscheidung unmöglich ist; denn Zink und Cadmium liefern weder Verbindung noch feste Lösungen³⁾.

¹⁾ Vegesack, ebenda **52**, 37 (1907).

²⁾ R. Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 305.

³⁾ Hindrichs, ebenda **55**, 417; Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **71**, 383 (1897) und Gautier, Bull. soc. d. Encour (5) **1**, 1293 (1896).

Auch das D. R.-P. Nr. 62 555 der Lond. Metallurg. Comp. hat die Abscheidung von Zink—Cadmiumlegierungen zum Gegenstand.

20. Silber—Cadmium- und Silber—Zinklegierungen.

Auch Legierungen von Silber mit Cadmium sowie von Silber und Zink können aus entsprechenden Lösungen der Doppelcyanide abgeschieden werden, wie aus dem D. R.-P. Nr. 62 555 der Lond. Metallurg. Comp. ersichtlich ist (Arkasversilberung). Man löst Cyanzink oder Cyancadmium mit so viel Cyankalium, daß dies in kleinem Überschuß vorhanden ist und gibt sodann Kaliumsilbercyanid zu der Lösung.

Als Anoden werden Legierungen je der beiden Metalle verwendet und zwar einer solchen Zusammensetzung, wie sie für die Kathodenprodukte gewünscht wird.

Aus den Stromdichtepotentialkurven von Silber und Cadmium ergibt sich, daß die Abscheidung von Cadmium neben Silber aus der Cyankaliumlösung erst über Kathodenpotentialen von etwa 0.7 Volt möglich ist. In der Tat beobachtete Langbein¹⁾, der die oben erwähnte Patentschrift nachgeprüft hatte, daß sich Silber und Cadmium bei einer Spannung von 0.75 Volt gleichzeitig abscheiden lassen. Mit steigender Spannung nimmt natürlich die Menge des Cadmiums zu, womit sich auch die Härte der Legierung vergrößert.

Eine Unterstützung dürfte die kathodische Abscheidung des unedlen Cadmiums durch eine depolarisierende Wirkung des Silbers erfahren, da Cadmium und Silber die Verbindungen AgCd_4 , AgCd_3 und Ag_2Cd_3 liefern, die untereinander sowie mit dem reinen Metall feste Lösungen geben. Ein Gleiches ist der Fall bei den Silberzinklegierungen²⁾, wo die Verbindungen Ag_3Zn_2 , AgZn , Ag_2Zn_3 und AgZn_5 vorliegen, die sowohl untereinander, als mit Silber und Zink feste Lösungen liefern.

21. Das Dreiphasenplattiersystem von Jacobs.

Zur gemeinsamen Abscheidung zweier verschieden edler Metalle an der Kathode hat Jacobs³⁾ ein Verfahren ausgearbeitet,

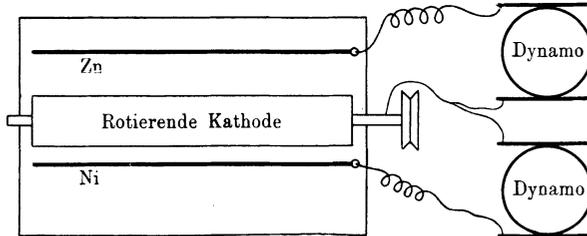
¹⁾ G. J. Petrenko und A. S. Fedorow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 168 (1911).

²⁾ G. J. Petrenko, ebenda **48**, 351.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 472 und 76 und Zeitschr. f. Elektr. 1906, S. 17.

das eine Annäherung der Kathodenpotentiale beider abzuscheidender Metalle unnötig macht, und daher eine gemeinsame Abscheidung in solchen Fällen ermöglicht, wo die bisher diskutierten Methoden versagen. Zur Abscheidung der Metalle werden stets die reinen Sulfatlösungen verwendet, die zur Regulierung des inneren Widerstandes mit wechselnden Mengen von Ammoniumsulfat und Ammonchlorid versetzt werden. Der Kernpunkt der Methode, die für die gemeinsame Abscheidung von Zink und Nickel ausgearbeitet wurde, beruht, wie es beistehende Fig. 20 zeigt, darin, daß eine rotierende Kathode sich zwischen zwei Anoden aus den beiden gemeinsam abzuscheidenden Metallen befindet. Jede der beiden Anoden wird nun mit einer **gesonderten** Stromquelle verbunden,

Fig. 20.



die je einen Strom verschiedener Spannung liefert. Die Schließung der Stromkreise erfolgt, wie es Fig. 20 veranschaulicht, dadurch, daß die langsam rotierende, 2 bis $2\frac{1}{2}$ Umdrehungen in der Minute machende Kathode durch eine gemeinsame Leitung mit beiden Stromquellen in Verbindung steht. Man sieht, daß man die Spannungsdifferenz der Kathode und jeder der beiden Anoden je nach dem zur Abscheidung des betreffenden Metalles nötigen Kathodenpotential regulieren kann, so daß eine gemeinsame Abscheidung beider Metalle auch bei sehr verschiedenen Gleichgewichtspotentialen gelingt, als auch die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Mengen der beiden Metalle reguliert werden kann. Die Stromstärke kann in beiden Hälften der Anordnung durch die Entfernung der Elektroden reguliert werden.

Im Prinzip handelt es sich natürlich hier um keine direkte gemeinsame Abscheidung beider Metalle, sondern infolge der rotierenden Bewegung der Kathode um eine folgeweise Niederschlagung sehr dünner Schichten beider Metalle, für die schon während der Abscheidung eine Legierung möglich ist (vgl. S. 21 ff.),

so daß man Abscheidungen größerer Homogenität erhält. Jacobs hat mittels dieser Anordnung eine Nickelzinklegierung von feinkörniger Struktur und großer Dichtigkeit und größerem Zinkgehalt erhalten. Der hohe Zinkgehalt, der von vornherein für die Brauchbarkeit dieser Methode zur gemeinsamen Abscheidung zweier Metalle größeren Spannungsunterschiedes sprechen würde, kann im besonderen Falle jedoch kaum als Kriterium für die Wirksamkeit der Methode herangezogen werden, da wir gesehen haben, daß auch bei der einfachen gewöhnlichen Anordnung aus der Sulfatlösung zinkreiche Legierungen abgeschieden werden. Viel drastischer charakterisiert die Vorteile dieser vom Verfasser als „Dreiphasenplattiersystem“ angesprochenen Versuchsanordnung die Angabe des Verfassers, daß es gelingt, Kupfer und Zink gemeinsam auf der Kathode niederzuschlagen, und zwar nicht nur aus den Cyanidlösungen, was ja nichts Neues wäre, sondern auch aus einfachen Sulfatlösungen.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode für die Messingabscheidung liegt nach Verfasser darin, daß es mit derselben gelingt, mit demselben Bad Farbe und Zusammensetzung des Messingniederschlages in weitgehendem Maße zu variieren und zu regulieren, als bei Anwendung einer Messinganode.
