

## GALVANISCHE ABSCHEIDUNG VON LEGIERUNGEN AUS METALLCYANIDEN IN CYANIDLÖSUNG.

Von Kosaku MASAKI.

Eingegangen am 8. März 1932. Ausgegeben am 28. Mai 1932.

Im Verlauf einer Arbeit über komplexe Cyanradikale von Metallen hatte der Verfasser Gelegenheit einige Studien über die galvanische Abscheidung verschiedener Legierungen aus Metallcyaniden in Cyanidlösung zu machen. Messing, Silber-Cadmium-, Kupfer-Cadmium-, Kupfer-Silber- und Kupfer-Nickel-Legierungen sind bereits von einer Anzahl Forscher untersucht worden. So hat Morgan<sup>(1)</sup> in seiner Arbeit über die Abscheidung von Messing aus einer Lösung der komplexen Cyanide von Kupfer und Zink festgestellt, dass komplexe Ionen von Kupfer und Zink anwesend sein müssen und dass die Konzentration der Kupferionen möglichst klein gehalten werden soll, damit eine gute Abscheidung erfolgt. Einige andere Forscher<sup>(2)</sup> haben auch die Abscheidung von Messing aus Cyanidlösungen bearbeitet und den Einfluss der Temperatur und des Verhältnisses Kupfer-Zink studiert.

Aten und Putten<sup>(3)</sup> haben eine Arbeit über Elektroplattierung mit Silber-Cadmiumlegierungen in einem Bade der Metallcyanide in Cyanid veröffentlicht und mitgeteilt, dass Cadmiumgehalt im Niederschlag mit steigender Stromdichte wächst. G. Tammann<sup>(4)</sup> hat die Abscheidung einer Kupfer-Cadmium-Legierung aus der Lösung der Sulfate, Field<sup>(5)</sup> die Abscheidung einer Kupfer-Silberlegierung aus Cyanidlösungen studiert. Proctor,<sup>(6)</sup> Hineline und Cooley,<sup>(7)</sup> sowie Stont, Burch und Langsdorf<sup>(8)</sup> haben die Niederschlagung von Legierungen des Kupfers mit Nickel aus den komplexen Cyaniden untersucht.

Aber keiner der Forscher hat Angaben gemacht über die Potentiale zwischen Metall und Metallsalzlösung, obwohl es doch für die Ermittlung der jeweils günstigsten Arbeitsbedingungen bei der Abscheidung der

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, **22** (1900), 93.

(2) Spitzer, *Z. Elektrochem.*, **11** (1905), 172; Field, *Trans. Faraday Soc.*, **9** (1909), 172; Bennett und Davison, *Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **25** (1914), 347; Honig, *Z. Elektrochem.*, **22** (1916), 286; Ferguson und Sturdevant, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **38** (1920), 167.

(3) *Rec. Trav. Chem.*, **44** (1925), 861.

(4) *Z. anorg. Chem.*, **107** (1919), 1.

(5) *Z. Elektrochem.*, **17** (1910), 61.

(6) *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **23** (1913), 277.

(7) *Ibid.*, **48** (1925), 61.

(8) *Ibid.*, **57** (1930), 113.

Legierungen von grossem Wert wäre Genaueres über die auftretenden Spannungsdifferenzen aussagen zu können. Daher sollen in dieser Untersuchung stets zuerst die Potentiale Metall-Metallcyanid gemessen und dann auf Grund dieser Messungen die Abscheidungsbedingungen verschiedener Legierungen aus den komplexen Cyanidlösungen studiert werden.

### Experimenteller Teil.

**Herstellung der Metallcyanide.** Die Sulfate von Kobalt, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink, sowie Silbernitrat wurden durch Umkristallisation gereinigt.

1) Cadmiumcyanid:<sup>(1)</sup> Kleine, gelbliche, rhombisch-prismatische Kristalle von Cadmiumcyanid wurden erhalten durch Zugabe einer Natriumcyanidlösung zu überschüssiger Cadmiumsulfatlösung.

2) Kobaltcyanid: Ein schwach rosa gefärbter Niederschlag von Kobaltcyanid wurde hergestellt durch Zusatz von Natriumcyanid zu Kobaltosulfat und durch Waschen mit Leitfähigkeitswasser gereinigt.

3) Kuprocyanid: Ein dicker weisser Niederschlag von Kuprocyanid liess sich erzielen durch Hinzufügung einer Natriumcyanidlösung zu Kupfersulfatlösung, die mit Schwefeldioxyd gesättigt worden war. Auch dieses Produkt wurde mit Leitfähigkeitswasser gereinigt.

4) Nickelcyanid<sup>(2)</sup>: Nickelcyanid wurde als apfelgrüne gelatinöse Fällung erhalten durch Mischung einer Natriumcyanidlösung mit überschüssigem Nickelsulfat.

5) Silbercyanid: Silbercyanid fiel als weisser, käsiger Niederschlag aus beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Natriumcyanid. Die Fällung wurde im Dunkelraum ausgeführt.

6) Zinkcyanid<sup>(3)</sup>: Eine weisse amorphe Fällung von anhydrischem Zinkcyanid wurde bereitet, indem Natriumcyanidlösung in Zinksulfatlösung gegeben wurde.

7) Mercuricyanid: Das in dieser Untersuchung verwandte Mercuricyanid war ein Kahlbaumsches Präparat.

**Untersuchung der Materialien und Produkte.** Die Konzentration der Natriumcyanidlösung wurde durch Titration mit Silbernitrat bestimmt, wobei zur leichteren Erkennung des Endpunktes Kaliumjodid als Indikator verwendet wurde. Die Analyse der Legierungen wurde so durchgeführt, dass nach der Auflösung in Salpetersäure das Silber mit

(1) K. Masaki, dieses Bulletin, **6** (1931), 60.

(2) K. Masaki, l. c., 233.

(3) K. Masaki, dieses Bulletin, **6** (1931), 89.

Kaliumchlorid als Chlorsilber, das Nickel in den Nickellegierungen mit einer 1%-igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim bestimmt wurde; andere Legierungen wurden auch durch Elektro-Analyse bestimmt.

**Die Messungen der elektromotorischen Kräfte.** Wir haben nun eine Reihe von Bestimmungen der Potentiale zwischen Metallektroden und ihren Cyanidlösungen ausgeführt. Die für diese Messungen benutzten Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen geeigneter Mengen der reinen Metallcyanide in jeweils 100 Teilen Natriumcyanidlösung wechselnder Konzentration; die Zelle war von der üblichen Form.

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte wurden bei  $25^\circ \pm 0.1^\circ$  gegen eine Normal-Kalomelektrode unter Anwendung einer gesättigten Kaliumchloridlösung als Zwischenelektrolyt gemacht. Folgende Ketten wurden gemessen:

- 1) Me | Me(CN)<sub>2</sub> oder MeCN, xn NaCN | KCl(ges.) | nKCl, HgCl | Hg
- 2) Me | MeSO<sub>4</sub> oder Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, xn NaCN | KCl(ges.) | nKCl, HgCl | Hg
- 3) Me-Hg | Me(CN)<sub>2</sub> oder MeSO<sub>4</sub>, xn NaCN | KCl(ges.) | nKCl, HgCl | Hg,

wobei unter Me das in Frage kommende Metall zu verstehen ist; lediglich im Falle des Kobalts kam eine Amalgamektrode zur Anwendung. Der Verfasser fand bei diesen Versuchen, dass die gemessenen Potentiale über einen Zeitraum von 30 Minuten und länger konstant blieben. Die mittlere Abweichung der erhaltenen EMK-Werte war in keinem Fall grösser als 0.0003 Volt. Die Ergebnisse sind in Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Eine Umrechnung der Konzentrationen auf Aktivitäten wurde nicht vorgenommen und eine Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialerübrigte sich auf Grund ihrer Elimination in der Messanordnung.

Tabelle 1.

Die elektromotorische Kraft von Metall in 0.05 molarer Lösung des Metallcyanids in Natriumcyanidlösungen wechselnder Konzentration gegen die Normal-Kalomelektrode.

NaCN xn (1)	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> (2)	Cd(CN) <sub>2</sub> (3)	AgCN (4)	Ni(CN) <sub>2</sub> (5)	Co(CN) <sub>2</sub> (6)	Zn(CN) <sub>2</sub>
0.2786	0.8001	1.1380	0.6491	0.5768	0.6000	1.4664
0.5794	1.0862	1.1931	0.7550	0.6510	0.7308	1.5159
1.0099	1.3000	1.2106	0.7972	0.7002	0.7636	1.5417
1.4500	1.4726	1.2417	0.8273	0.7374	0.7823	1.5628
2.0015	1.5500	1.2603	0.8613	0.7715	0.8105	1.6000
3.1470	1.6233	1.2713	0.9128	0.7822	0.8374	1.6332

Tabelle 2.

Die elektromotorische Kraft von Metall in 0.01 molarer Lösung des Metallcyanids in Natriumcyanidlösungen wechselnder Konzentration gegen die Normal-Kalomelelektrode.

NaCN xn	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> (7)	Hg(CN) <sub>2</sub> (8)	AgCN (9)	Ni(CN) <sub>2</sub> (10)	Co(CN) <sub>2</sub> (11)	Zn(CN) <sub>2</sub> (12)
0.1456	1.0359	0.6000	0.6993	0.6152	0.6993	1.4800
0.5699	1.1200	0.6732	0.7927	0.6624	0.7452	1.5282
0.9751	1.1710	0.6992	0.8348	0.6720	0.7520	1.5776
1.6716	1.3132	0.7214	0.8857	0.6997	0.7964	1.6099
3.4414	1.5489	0.7521	0.9285	0.7059	0.8195	1.6569

Tabelle 3.

Die elektromotorische Kraft von Metall in einer 0.01 molaren Lösung des Metallsulfats in Natriumcyanidlösungen wechselnder Konzentration gegen die Normal-Kalomelelektrode.

NaCN xn	CdSO <sub>4</sub> (13)	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (14)	NiSO <sub>4</sub> (15)	CoSO <sub>4</sub> (16)	ZnSO <sub>4</sub> (17)
0.3261	1.1607	0.7318	0.7867	0.7100	1.5179
1.3550	1.2591	0.8490	0.8979	0.7615	1.5949
2.6151	1.3031	0.9176	0.9100	0.7850	1.6423
3.4889	1.3281	0.9344	0.9286	—	1.6440

Wie man sowohl aus den Tabellen, wie auch aus den Kurven ersehen kann, sind die Potentiale Zink-Zinkcyanid und Zink-Zinksulfat in 0.01 molarer Lösung annähernd gleich. Es zeigt sich auch, dass die Potentiale Silber-Silbercyanid und Zink-Zinkcyanid bei niedrigen Konzentrationen von Silbercyanid, bzw. Zinkcyanid ansteigen, während sie im Falle von Nickel-Nickelcyanid, Kupfer-Kuprocyanid und Kobaltamalgam-Kobaltcyanid bei niedrigen Konzentrationen der Metallcyanide fallen. Bei den genannten Kurven erhielten wir auch eine Anzahl Schnittpunkte. Betrachten wir für diese Fälle die Nernstsche Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P'}$$

$E$  ist hier das Gleichgewichtspotential, das überschritten werden muss, damit Metallionen sich aus der Lösung abscheiden können,  $P$

ist der elektrolytische Lösungsdruck und  $n$  die Wertigkeit des Metalls,  $P'$  der osmotische Druck der Metallionen.

Nehmen wir jetzt den Schnittpunkt 1 in dem Kurvendiagramm. In diesem Punkte 1 muss  $E_{Cu}$  gleich  $E_{Cd}$  sein. Nach der Nernstschen Formel ergibt sich:

$$E_{Cu} = \frac{RT}{n_{Cu} F} \ln \frac{P_{Cu}}{P'_{Cu}} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$E_{Cd} = \frac{RT}{n_{Cd} F} \ln \frac{P_{Cd}}{P'_{Cd}} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\text{Nun ist } E_{Cu} = E_{Cd} \text{ oder } \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cu}}{P'_{Cu}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cd}}{P'_{Cd}} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

Wir können also voraussagen, dass sich unter den im Schnittpunkte der Kurven obwaltenden Bedingungen Legierungen abscheiden müssen. Die für die Elektrolyse notwendige Natriumcyanid-Konzentration ergibt sich aus den besagten Kurvenpunkten.

**Abscheidung von Legierungen.** Aus den obigen Versuchen ergaben sich folgende Zusammensetzungen für die Lösungen zur Abscheidung von Legierungen aus cyanidischem Bade. Die Versuchsergebnisse sind hier zusammengestellt.

(1) Kupfer-Cadmium-Legierungen.

Bez. der Lösung	Reagens	Mole pro Liter	Gramm pro Liter
A-Lösung	3CdSO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0.01	7.6955
	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	0.01	1.7916
	NaCN	1.33	65.1833
B-Lösung	Cd(CN) <sub>2</sub>	0.05	8.2215
	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	0.01	1.7916
	NaCN	1.15	56.3615
C-Lösung	Cd(CN) <sub>2</sub>	0.05	8.2215
	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	0.05	8.9580
	NaCN	0.72	35.2872

## (2) Kupfer-Nickel-Legierungen.

Bez. der Lösung	Reagens	Mole pro Liter	Gramm pro Liter
D-Lösung	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01	2.8087
	$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	0.05	8.9580
	NaCN	0.25	12.2525

## (3) Silber-Nickel-Legierungen.

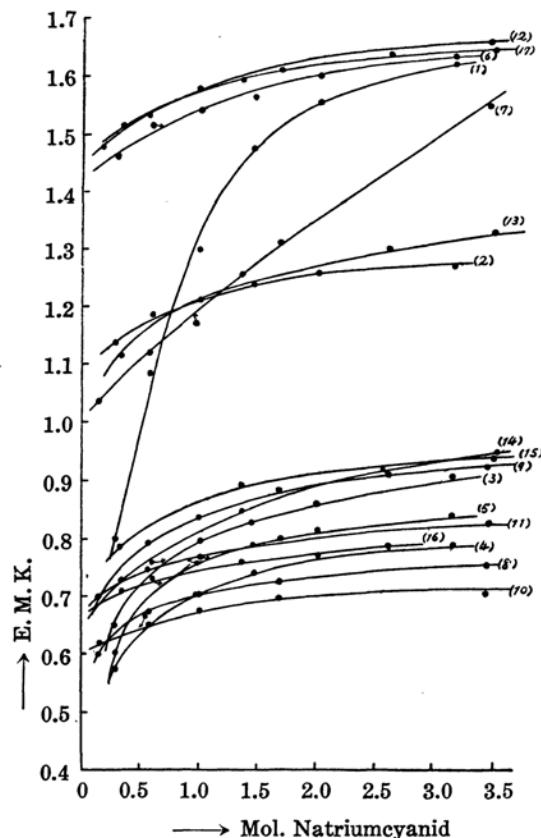
Bez. der Lösung	Reagens	Mole pro Liter	Gramm pro Liter
E-Lösung	AgCN	0.05	6.6945
	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	0.01	1.1077
	NaCN	0.24	11.7624
F-Lösung	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0.01	3.1182
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01	2.8087
	NaCN	3.25	159.2825

## (4) Silber-Kobalt-Legierungen.

Bez. der Lösung	Reagens	Mole pro Liter	Gramm pro Liter
G-Lösung	AgCN	0.05	6.6945
	$\text{Co}(\text{CN})_2$	0.01	1.1099
	NaCN	0.51	24.9951
H-Lösung	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0.01	3.1182
	$\text{Co}(\text{CN})_2$	0.01	1.1099
	NaCN	0.25	12.2525
I-Lösung	AgCN	0.01	1.3389
	$\text{Co}(\text{CN})_2$	0.01	1.1099
	NaCN	0.15	7.3515
J-Lösung	AgCN	0.05	6.6945
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01	2.8112
	NaCN	0.50	24.5050

## (5) Nickel-Kobalt-Legierungen.

Bez. der Lösung	Reagens	Mole pro Liter	Gramm pro Liter
K-Lösung	Co(CN) <sub>2</sub>	0.05	5.5495
	Ni(CN) <sub>2</sub>	0.01	1.1077
	NaCN	0.35	17.1535
L-Lösung	Co(CN) <sub>2</sub>	0.05	5.5495
	Ni(CN) <sub>2</sub>	0.05	5.5385
	NaCN	0.22	10.7822



**(1) Galvanische Abscheidung von Silber- und Kobaltlegierungen.** Die Konzentrationen des Silber-, Kobalt- und Natriumcyanids sind bereits festgelegt worden. Die verwendete Badlösung war eine B-Lösung, in diesem Falle von zitronengelber Farbe, als Anoden dienten zwei Silberplatten von der Grösse  $3 \times 5 \text{ cm}^2$  und als Kathode eine Kupferplatte gleicher Grösse. Die Flüssigkeit wurde nicht gerührt. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt (etwa  $18^\circ\text{C}$ .) und das Volumen der Flüssigkeit betrug 500 ccm., während ihre Schichthöhe 7 cm. war. Die Elektroden hatten einen Abstand von 4.5 cm.

Vor der Elektroplattierung mit Silber-Kobalt wurden die Kathoden einer gründlichen Reinigung unterworfen, indem sie in siedendheisser alkalischer Reinigungslösung elektrolytisch gesäubert und mit Wasser gut gespült wurden. Die Kathoden wurden dann in das Silber-Kobalt-Bad eingesetzt und der Strom eingeschaltet. Mit diesen Lösungen wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4.

Platten-nummer	Zeit in Minuten	Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup> .	Kathoden-potential	Zellen-spannung	Abgesch. Metall (gr.)	Ag/Co	Bemerkungen
11	30	0.0073	0.8311	1.30	0.2070	4	Grauweisse Farbe, feines Korn
12	30	0.0066	0.8237	1.25	0.1398	2.7	Gleiche, Farbe, feines Korn
13	30	0.0047	0.8234	1.20	0.1320	8.1	Hochglänzend
14	30	0.0030	0.8232	1.00	0.0942	3.6	Hochglänzend

*Einfluss der Temperatur.* Die Daten in Tabelle 5 zeigen den Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis der Metalle im elektrolytischen Niederschlag, erhalten aus Bädern gleicher Zusammensetzung. Man sieht deutlich, dass das Verhältnis des Kobalts zum Silber ansteigt mit steigender Temperatur.

Tabelle 5.

Platten-nummer	Temp.	Zeit in Min.	Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup> .	Zellen-spannung	Abgesch. Metall (gr.)	Ag/Co	Bemerkungen
51	25	30	0.0033	0.8	0.1410	4.4	Dunkelgelbe Farbe
52	35	30	0.0033	0.8	0.1521	3.9	Glänzendweisse Farbe
53	60	30	0.0033	0.8	0.1800	3.7	Gleiche Farbe

Wie man aus Tabelle 5 ersehen kann, steigt das Gewicht des Niederschlags mit steigender Temperatur.

(2) **Galvanische Abscheidung von Silber - Nickel - Legierungen.** Konzentration und Zusammensetzung der Bäder sind bereits beschrieben worden. Die jeweiligen Bedingungen waren die gleichen wie bei den Silber-Kobalt-Legierungen. Die Badlösung war von gelber Farbe. Bei diesen Versuchen wurde der Einfluss der Temperatur nicht weiter verfolgt. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Tabelle 6.

Plattennummer	Zeit in Min.	Stromdichte Amp./cm. <sup>2</sup>	Kath. Potential	Zellenspannung	Abgesch. Metall (gr.)	Ag/Ni	Bemerkungen
10	30	0.0088	0.7421	2.5	0.3018	4.6	Grauweisse Farbe
7	30	0.0044	0.7405	1.4	0.1950	4.7	"
9	30	0.0038	0.7341	1.3	0.1632	5.8	"
6	30	0.0022	0.7312	0.6	0.1203	7.2	"

Aus Tabelle 6 und der Kurve erkennen wir, dass die abgeschiedene Menge der Legierungen steigt mit steigender Stromdichte, dass aber das Verhältnis Silber zu Nickel fällt. Bei den Platten 10 und 7 hatten wir ein sehr feines Korn an den Rändern und bei 9 und 6 war die Oberfläche sehr glatt.

(3) **Galvanische Abscheidung von Kupfer- und Nickel - Legierungen.** Stont, Burch und Langsdorf<sup>(1)</sup> haben die elektrolytische Abscheidung von Kupfer- und Nickel-Legierungen unter verschiedenen Bedingungen untersucht, dabei den Einfluss der Badzusammensetzung und der Stromdichte studiert und sind auf Grund ihrer Resultate zu folgenden Schlüssen gekommen: (1) Man darf annehmen, dass die Legierungen von Nickel und Kupfer aus Lösungen erzielt werden, die Mischungen ihrer Kaliumcyanidkomplexe enthalten. (2) Die prozentuale Zusammensetzung der niedergeschlagenen Legierungen hängt von dem Metallverhältnis im Bade, von der kathodischen Stromdichte und von der Temperatur ab. (3) Erhöhung des Kupfergehalts im Bade erhöht den Kupfergehalt im Niederschlage, aber in einem viel geringeren Ausmaße, als aus dem Kupfergehalt des Elektrolyten geschlossen werden könnte. (4) Das Verhältnis Kupfer zu Nickel auf der Platte steigt

(1). Loc. cit.

linear mit der Temperatur. (5) Niedrige kathodische Stromdichte begünstigt die Bildung von Niederschlägen mit hohem Kupfergehalt. (6) Bäder von niedrigem Gehalt an freiem Cyanid sollten verwendet werden zur Erzielung möglichst hoher Niederschlagsmengen.

In unserer Untersuchung wurden Konzentration und Zusammensetzung der Badlösung aus den bereits beschriebenen Kurven erhalten und die anderen Bedingungen in der gleichen Weise gewählt wie im vorhergehenden Fall. Die Farbe des Elektrolyten war diesmal von einer gelblichen Farbe. Als Anoden wurden zwei Nickelplatten verwendet. Die Legierungen ließen sich nicht unterhalb einer Stromdichte von 0.0080 Amp./cm.<sup>2</sup> erzielen. Die Resultate sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 7.

Platten-nummer	Zeit in Min.	Stromdichte Amp./cm. <sup>2</sup>	Kath. Potential	Zellen-spannung	Abgesch. Metall(gr.)	Cu/Ni	Bemerkungen
107	30	0.0458	0.8492	20	0.0736	8.3	Rötlichweisse Farbe
106	30	0.0295	0.8256	17	0.0680	13.5	Gleiche Farbe
105	30	0.0250	0.8035	13	0.0560	17.9	"
104	30	0.0183	0.7466	7	0.0490	28.5	"
102	30	0.0081	0.7225	3.3	0.0428	Kein Ni	"

Bei diesem Beispiel fanden wir, dass das Verhältnis Kupfer zu Nickel fällt, das Potential an der Kathode aber steigt mit steigender Stromdichte.

(4) **Galvanische Abscheidung von Kupfer- und Cadmium-Legierungen.** Der Elektrolyt, dessen Zusammensetzung bereits beschrieben worden ist, war hier von einer gelben Farbe. Die Anoden bestanden aus zwei Kupferplatten. Die Ergebnisse sind im folgenden wiedergegeben:

Tabelle 8.

Platten-nummer	Zeit in Min.	Stromdichte Amp./cm. <sup>2</sup>	Kath. Potential	Zellen-spannung	Abgesch. Metall(gr.)	Cu/Cd	Bemerkungen
20	30	0.0081	1.3280	0.80	0.1248	2.8	Bläulichweisse Farbe
19	30	0.0043	1.3300	0.60	0.0780	3.2	Gleiche Farbe
17	30	0.0029	1.3327	0.55	0.0636	3.7	"
16	30	0.0022	1.3383	0.50	0.0384	4.5	"

**Zusammenfassung.**

- (1) Die Potentiale von Metall-Metallocyanid in Alkalicyanidlösung wurden einer Untersuchung unterzogen.
- (2) Aus den erhaltenen Einzelpotentialen konnte der Verfasser die optimalen Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung von Legierungen ermitteln.
- (3) Unter Anwendung der ermittelten Daten konnte die elektrolytische Abscheidung von Legierungen mit gutem Erfolg durchgeführt werden.

Technische Hochschule, Yokohama.

---