

Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.

III. Mitteilung:

Versuche zur Herstellung von Zirkon-, Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen

von

R. Kremann, Josef Lorber und Rudolf Maas.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholzlegat der Kaiserlichen
Akademie der Wissenschaften in Wien.*

Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.

Der Ersatz von Zinn zu Bronzen durch andere billige Materialien wird bei Herstellung von Bronzen auf thermisch-mechanischem Wege vielfach geübt und ist eine bekannte Tatsache.

Es erschien uns nun von Interesse, Versuche darüber anzustellen, ob es gelingt, durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen durch Elektrolyse wässriger Lösungen Bronzen herzustellen, in denen Zinn durch andere Metalle ersetzt ist.

Vor allem kam für uns Zirkon in Betracht, das seit der Entdeckung der großen Zirkonlager in San Paolo in Südbrasilien ein ungemein billiges Material darstellt und allenthalben als Zinnersatz (z. B. zur Emaildarstellung), als basisches Futtermaterial in der Eisenindustrie und zur Herstellung von

Zirkonstahl Verwendung findet.¹ Bezüglich des Ersatzes von Zinn in elektrolytisch aus wässerigen Lösungen abgeschiedenen Bronzen durch Aluminium müssen wir von vornherein bemerken, daß unsere Versuche keinesfalls beabsichtigten, wirklich Aluminium einzuführen. Denn es ist aus der Literatur genugsam bekannt, daß sich Aluminium weder als solches noch in Form einer Legierung abscheiden läßt, da einerseits der Lösungsdruck dieses Metalles wesentlich größer ist, sein Abscheidungsdruck und andererseits die depolarisierende Wirkung eines Metalles nicht so groß ist, daß dessen Fällbarkeit mit Aluminium gleichzeitig ermöglicht würde. Demgemäß täuschen alle Patente, welche die Herstellung von Aluminiumlegierungen im besonderen von Aluminium-Kupferlegierungen in Form galvanischer Niederschläge betreffen, einen falschen Tatbestand vor (z. B. D. R. P. 48078 von R. Falk und A. Schaag). Trotzdem in den kathodischen Abscheidungen aus als »Aluminium-bronzebäder« angepriesenen Bädern kein Aluminium erhalten werden kann, besteht doch ein Einfluß des Zusatzes von Aluminiumverbindungen. So ist der Einfluß von Zusatz von Aluminiumsalzen zu Messingbädern nicht zu verkennen, indem Aluminiumzusatz einen wärmeren, satteren Messington zur Folge hat. In kupferreichen Bädern gleicht der Niederschlag bei Zusatz von Aluminiumsalzen zum Bade fast dem Rotgold.

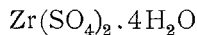
Zum Studium dieser Erscheinungen haben wir in Zinnbronzebädern den Zinngehalt im Bade durch einen solchen an Aluminium ersetzt. Was den Ersatz von Zinn durch Antimon anlangt, so ist die Möglichkeit eines solchen ja leicht aus der gegenseitigen natürlichen Stellung beider Metalle in der Spannungsreihe vornherein zu erwarten. Auch die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Chrom ist denkbar, da ja Chrom sich bekanntlich unter bestimmten Bedingungen aus wässerigen Lösungen abscheiden läßt.

¹ Vgl. L. Weiß, Zeitschr. f. anorg. Chem., 65, 178, und Wedekind und J. J. Lewis, Chem. Ztg., 1907, 654 bis 655.

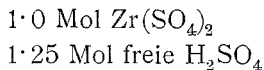
I. Versuche zur Herstellung von Zirkonbronzen.

1. Herstellung der Lösungen.

Ausgehend von 200 g Zirkonnitrat $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kahlbaum wurde dasselbe mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einer Platinschale abgeraucht. Das erhaltene Produkt wurde aus schwefelsaurer Lösung umkrystallisiert, wodurch ein neutrales Sulfat



erhalten wurde. Von diesem Salz wurde nun eine 1 molare Lösung hergestellt. Um hydrolytische Spaltung unter Abscheidung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$ hintanzuhalten, mußte gleichzeitig für einen bestimmten Gehalt an Schwefelsäure gesorgt werden. Es stellte sich, um haltbare Lösungen zu erhalten, heraus, daß eine Lösung hergestellt werden mußte, welche



enthielt. Da nach den Erfahrungen, die bei der Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen gemacht wurden, besonders alkalische Lösungen zur Erzeugung galvanischer Niederschläge sich gut eignen, beabsichtigten wir, Zirkon aus alkalischer Lösung abzuscheiden. Um die Fällung des Zirkons aus alkalischen Lösungen zu verhindern, war es notwendig, diesen Lösungen eine bestimmte Menge Weinsäure zuzugeben, da in alkalischer Lösung Zirkon mit Weinsäure leicht lösliche Komplexverbindungen bildet, wie aus der Tatsache, daß Weinsäure die Fällung von Zirkon durch Alkali verhindert,¹ hervorgeht. Wir stellten daher außer der obenerwähnten sauren Zirkonsulfatlösung noch eine:

1 molare Weinsäurelösung
und eine 6 molare Natronlauge

her und erhielten durch Mischung bestimmter Mengen dieser drei Standardlösungen eine geeignete Badflüssigkeit, indem

¹ Abegg; Handb. d. anorg. Chem., III, 2, p. 493.

zur Zirkonsulfatlösung zuerst die Weinsäurelösung und dann die Natronlauge zugegeben wurde.

2. Versuche mit alkalischen, weinsauren $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ -Bädern mit unangreifbaren Elektroden.

Es wurde folgende Badflüssigkeit hergestellt:

- 0·25 Mol ZrSO_4 im Liter, d. i. 0·25 Mol ZrSO_4 , d. i. 0·31 Mol
Na-Sulfat
0·31 » H_2SO_4 im Liter, d. i. 0·25 Mol weinsaures Natrium
0·25 » Weinsäure im Liter
3·00 » NaOH im Liter, d. i. 1·88 Mol freies Alkali

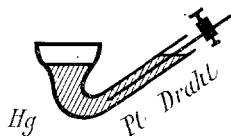
und zwischen Platinelektroden mit einer Klemmenspannung von 12 Volt und einer Stromstärke von 0·1 Ampere auf 25 cm^3 elektrolysiert.

Die Badspannung betrug anfangs 3·5 Volt und stieg während der Versuchsdauer von 21 Stunden allmählich auf 4·8 Volt. Während genannter Versuchsdauer schlug sich an der Elektrode ein schwarzer antimonartiger Beschlag nieder, der sich mit dem Finger leicht wegwischen ließ und eine so geringe Menge ausmacht, daß innerhalb von 0·001 g eine Zunahme der Kathode nicht zu konstatieren war. Der Niederschlag löst sich nicht in Flußsäure (wie Zirkon es tut), auch nicht in Salzsäure, nur in Königswasser zum Teil! Aus dieser Lösung konnte durch Natronlauge kein Niederschlag gefällt werden. Der Nachweis, um welche Abscheidung es sich hier handelt, gelang uns nicht. Jedenfalls geht aus dem Versuch hervor, daß eine nennenswerte Zirkonabscheidung nicht erfolgt war. Diese Resultate änderten sich auch nicht bei einem gleichzeitigen Gehalt an Rhodankalium im Bade.

3. Versuche zur Abscheidung von Zirkonamalgam.

In Berücksichtigung der Tatsache, daß die Abscheidung von Alkalien und Erdalkalien, welch letzteren Zirkon nahesteht, in Form von Amalgam gelingt, haben wir versucht, eine Zirkonabscheidung in Form eines Amalgams aus unseren Lösungen zu erhalten, indem als Kathode statt der Platinelektrode eine Quecksilberfläche in Verwendung kam.

Das Quecksilber der Kathode befand sich in einem GefäÙe nachstehender Form und betrug die aktive QuecksilberfläÙe 1 cm^2 .



Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

0·25 Mol	ZrSO ₄
0·25 »	weinsaures Natron
0·31 »	Na ₂ SO ₄
1·88 »	freie Natronlauge.

Als Anode kam eine Platinelektrode in Verwendung. Die Klemmenspannung betrug 12 Volt, die Badspannung 4·6 Volt, die Stromstärke auf 1 cm^2 Kathode 0·1 Ampere.

Bei Beobachtung der Verhältnisse während der Elektrolyse traten deutlich periodisch erfolgende Änderungen der Stromstärke auf, über welche Erscheinung der eine von uns bereits früher berichtet hatte.¹ Wie ausgeführt, handelt es sich hier um das Phänomen der schwingenden Wasserstoffelektrode, indem es auch in zirkonfreien Lösungen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auftritt. Die Herstellung eines Zirkonamalgams gelang uns also nicht.²

4. Versuche mit Zr OCl₂ haltigen Bädern unter Zusatz geringer Mengen von Eisen.

Während Sulfatlösungen von Zirkon als solche nicht, sondern nur bei Zusatz von Schwefelsäure haltbar sind, gelingt es leicht, haltbare Chloridlösungen des Zirkons zu erhalten. Wir stellten uns daher durch Lösen von Zirkonhydroxyd in Salzsäure und Krystallisation der Lösung ein Zirkonoxychlorid ZrOCl₂ dar, von welchem sich glatt eine lange Zeit haltbare 1 molare Lösung darstellen ließ. Zu dieser Lösung wurden nun Weinsäure und Alkali bestimmter Konzentration zugegeben und außerdem geringe Mengen von Ferrosalz.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 995 (1913).

² In Übereinstimmung mit Angaben von Coehn und Danneberg.

Becquerel hatte nämlich angegeben, daß bei Elektrolyse von eisenhaltigen Zirkonsalzlösungen sich zunächst Eisen-Zirkonlegierungen, späterhin aber reines Zirkon abscheide.

Mit solchen Lösungen wurden nun einige Versuche angestellt, deren Versuchsbedingungen aus der folgenden tabellari- schen Zusammenstellung ersichtlich sind.

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter						Kathode	Anode	Zunahme des Kupfer- voltameters	Amperestunden	Klemmenspannung
	Badflüssigkeit	ZrOCl ₂	Weinsäure	Alkali	Fe Cl ₂	freies Alkali					
I	80 cm	0.25	0.25	0.68	0.0025	0.18	Platin	Platin	Cu-Voltameter nicht ein- geschaltet, Zeitdauer der Elektrolyse 16 Stunden	ca. 1.6	6 Volt
II	320 cm	0.25	0.25	0.64	0.0025	0.14	Platin	Platin	4.266	1.56	6 Volt
									1.990	3.61	
III	400 cm	0.20	0.20	0.855	0.0020	0.455	Kupfer	Platin	20.641	17.49	6 Volt
									26.588	22.52	
									12.21	10.34	12 Volt

1 Von hier ab steigende Stromdichte.

Wie man aus Versuch I der Tabelle sieht, scheidet sich an der Kathode ein deutlich wägbarer Beschlag ab. Bei Versuch II, der mit höherer Stromdichte angestellt wurde und bei dem

gleichzeitig ein Kupfervoltmeter zur Messung der Strommenge eingeschaltet war, sieht man, daß die Abscheidung in wägbaren Mengen erfolgt und man, wenn im Verlaufe des Versuches die Ausbeute abnimmt, durch Steigerung der Stromdichte die Menge der Abscheidung wieder steigern kann. Berechnet man die Stromausbeute auf Zirkon, so sieht man, daß die Ausbeute

1.

Badspannung	Stromstärke	Kathodenfläche	Stromdichte	Kathodische Abscheidung	Kathodische Stromausbeute	Bemerkung
5·8	0·1	20 cm ²	0·5	0·006	—	Niederschlag grauweiß, unlöslich in HNO ₃ , HCl, wenig in Königswasser, etwas in HFl. Legiert sich beim Glühen mit Platin
3·8	0·2	20 cm ²	1·0	0·0246 0·0249 0·0004	1·8 ⁰ / ₁₀ 0·81 ⁰ / ₁₀ 0·04 ⁰ / ₁₀	
5·5	0·5	20 cm ²	2·5	0·0169	0·2 ⁰ / ₁₀	
5·0	0·5	25 cm ²	2·0	0·0123 0·0143	0·083 ⁰ / ₁₀ 0·074 ⁰ / ₁₀	

¹ Ahrens, Elektrochemie, 5, 225.

des abgeschiedenen Metalls eine ganz minimale ist. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei Versuch III, der gesteigertem Alkaligehalt entspricht.

Badzersetzungstabelle (Tabelle 2).

Versuch I.			Versuch II.		
Zeit	Titer		Zeit	Titer	
	Alkali-	Carbonat-		Alkali-	Carbonat-
0h	3·61	0·10	0h	2·82	0·15
16	2·73	0·88	6	2·10	0·97
40	2·00	4·84	21	1·37	1·35

Bemerkt soll nur noch werden, daß bei den beiden ersten Versuchen die Veränderungen im Bade durch Messung des Alkali-, beziehungsweise Carbonattiter zu verschiedenen Zeiten verfolgt wurde. Der Gang ist der gleiche wie bei den Bronzebädern höheren Alkaligehaltes, wo die Unangreifbarkeit der Kupferanode eintritt. Daß hier, wo von vornherein eine unangreifbare Platinanode in Verwendung kam, dieselbe Badzersetzung zu beobachten war, ist leicht verständlich.

Und nun zur Abscheidung des Versuches II. Dieselbe stellt ein graues, mehr oder minder metallisch glänzendes Pulver dar. Diese Abscheidung ist nun ganz merkwürdigerweise in HNO_3 und HCl nicht und nur schwer in Königswasser löslich, während sie von Flußsäure glatt gelöst wurde.

Erhitzt man das Platinblech mit der Abscheidung, so erleidet das Gesamtgewicht eine deutliche Abnahme durch Verstäubung des pulverigen Niederschlages und es tritt eine Legierung beider Metalle ein, wodurch das Platinblech gehärtet erscheint und unter dem Mikroskop eine einheitliche Krystallart, Mischkrystallbildung, aufweist.

Aus den oben erwähnten Löslichkeitsverhältnissen schöpften wir nun die Hoffnung, daß sich in der Tat Zirkon oder zum mindesten eine hochprozentige Zirkon-Eisenlegierung abgeschieden hätte. Nähere Versuche aber zeigten uns, daß sich diese Hoffnung als trügerisch erwies, indem lediglich reines Eisen abgeschieden worden war, das sich aber, was

beachtenswert erscheint, in passivem Zustand abgeschieden haben mußte, wodurch sich eine Resistenz gegen die verdünnten gewöhnlichen Mineralsäuren erklärt. Diese Erscheinung, auf die wir an anderer Stelle zurückkommen werden, erklärt Becquerel's Angaben. Derselbe hatte jedenfalls bei seinen Versuchen gleichfalls Eisen und nicht Zirkon erhalten. Da dasselbe möglicherweise infolge der Anwesenheit von Zirkon im Bade passiv war, ähnelt es in seinen Eigenschaften dem Zirkon und wurde von Becquerel daher als Zirkon angesprochen. Jedenfalls dürfte auch die minimale Spur der Abscheidung aus Sulfatbädern Eisenteilchen darstellen, die als Verunreinigung im Zirkonsulfat enthalten waren.

5. Versuche zur Abscheidung von Zirkonlegierungen.

Es ist bekannt, daß sich als solche schwer abscheidbare Metalle in Form von Legierungen zur Abscheidung zwingen lassen, weil, abgesehen vom Umstand der Bildung fester Lösungen, das leichter abscheidbare Metall für das andere als Depolarisator für die Abscheidung wirkt, auch die gegenseitige Überspannung zweier Metalle oft bei geeigneter Stromdichte eine zur gemeinsamen Abscheidung günstige Abänderung erfährt. Es sei nur auf den Umstand verwiesen, daß es gelingt, Nickel-Magnesium- und, wie später berichtet werde, auch Eisen-Magnesiumlegierungen aus wässrigen Lösungen abzuscheiden, während eine Abscheidung von Magnesium allein aus wässrigen Lösungen nicht gelingt. So haben wir versucht, aus solchen Lösungen Zirkon abzuscheiden, welche gleichzeitig Zink, Zinn, beziehungsweise Kupfer enthielten. Folgende tabellarische Wiedergabe diesbezüglicher Versuche zeigt, daß selbe resultatlos verliefen, da in keinem Falle neben den genannten drei Metallen eine Zirkonausscheidung erfolgte. (Siehe die nachfolgende Tabelle 3.)

Auf eine Beobachtung möchten wir aber zurückkommen. Bei der Zusammenstellung des Bades, das gleichzeitig Kupfer enthielt, griffen wir, da unser Vorrat an reiner Zirkonsulfatlösung erschöpft war, zum Zirkonoxychloridbad, das, wie erwähnt, einen Gehalt von 1% Eisen in bezug auf Zirkon hatte.

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter									
	Zirkonsulfat	H_2SO_4	Weinsäure	Alkali	Freies Alkali	Zirkonoxychlorid	$ZnSO_4$	$SnCl_4$	$CuSO_4$	$FeCl_2$, von Zr-Oxychlorid stammend
I	0·050	0·063	0·072	1·08	0·81	—	0·050	—	—	—
II	0·080	0·100	0·215	0·82	0·51	—	—	0·092	—	—
III	0·100	0·125	0·324	1·100	0·202	0·017	—	—	0·200	0·0017

¹ Die relativ geringe kathodische Stromdichte war nötig, weil sonst

3.

Anode	Kathode	Zunahme des Kupfer- voltameters	Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	Kathodenfläche	Kathodische Strom- dichte	Bemerkung
Zn	Pt	20·49	12 Volt	7 Volt	0·2	16·1 <i>cm</i> ²	1·25	Man erhält eine pulverige schwarze Abscheidung; nach Zugabe von 10 g NH ₄ Cl und 1 g Zitronensäure zum Badeschied sich ein elastischer Krystallschwamm von reinem Zink aus
Pt	Pt	1·47	6 Volt	5 Volt	0·05	4 <i>cm</i> ²	1·25	Glatte und feste Abscheidung von metallischem Zinn, das sich als reines 100% ₀ Zinn erwies
Kupfer gelöst. Cu an der Anode = 3·63 g	Fe	6·333	6 Volt	3 Volt	0·06	26 <i>cm</i> ²	0·23	In der ersten Zeit 0·969 g rötlichviolette Abscheidung, die festhaftet; dann bräunlicher Schwamm 0·8575 g. Über die Analyse der ersten Abscheidung siehe im Text

sofort schwammige Konsistenz der Abscheidung eintritt.

Betrachtet man nun die Kupferabscheidung aus dem Bad unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich, wie es das Photogramm Fig. 1 der Tafel zeigt, innerhalb der roten Hauptmasse helle, graue Flecken.

Als 0·6340 g des Kathodenproduktes zur Analyse in verdünnter Salpetersäure gelöst wurden, ging nur ein Teil in Lösung und es blieben schwarze Körner zurück, wie sie Photogramm Fig. 2 zeigt, und zwar 0·0304 g. Die Körner lösen sich nur glatt in Flußsäure, weshalb wir ursprünglich wie bei der Abscheidung des Versuches III der Meinung waren, daß wir elektrolytisch abgeschiedenes Zirkon in Händen hätten. Es stellte sich aber auch hier heraus, daß es sich um metallisches Eisen handelt, das unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen in passiver Form zur Abscheidung kommt. Die nun restlichen $0·6340 - 0·0304 = 0·6036$ g gaben schnellanalytisch 0·5447 g Kupfer. Da keine anderen Metalle vorlagen, dürfte der Rest Sauerstoff sein, indem das Kupfer sich

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter							Abscheidung im Kupfervoltmeter	Abnahme der Cu-Anode	Zunahme der Fe-Kathode
	CuK(CN) ₂	CuSO ₄	Weinsäure	KOH	Al ₂ (SO ₃) ₃	Freies Alkali	KCN			
I	—	0·116	0·412	0·83	0·116	0·246*	—	2·54 6·16	2·64 6·31	1·71 4·08
II	—	0·086	0·258	0·63	0·172	0·114	—	1·72 0·69	0·64 0·01	1·53 0·28
III	0·667	—	—	0·158	0·091	0·158	0·121	1·17 0·92	0·06 0·12	0·93 0·74

* 0·246 freie Säure.

zum großen Teil in Form von Oxydul abgeschieden hatte. Das Kathodenprodukt besteht demnach aus 86·0% Kupfer, 4·8% passivem Eisen und 9·2% Sauerstoff. Alle Versuche zur Zirkonabscheidung sind demnach ergebnislos verlaufen.

Als positive Gesichtspunkte der einschlägigen Versuche sind hervorzuheben:

1. Die Deutung der Becquerel'schen Versuche auf Grund unserer Erfahrungen und
2. die damit zusammenhängende Abscheidung von passivem Eisen unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen.

II. Versuche zur Abscheidung von Kupfer aus aluminiumhaltigen, weinsauren oder zyankalihaltigen Bädern.

Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt.

4.

Klemmenspannung	Badspannung	Stromstärke	Elektrodenfläche	Stromdichte	Zur Analyse eingewogen	Gefundenes Kupfer	Unlösliche Rückstände = Fe	% Cu nach Abzug von Fe
4 Volt	1 Volt	0·1	15 cm ²	0·67	0·275	0·214	0·0185	83·5
6 Volt	1·4 Volt	0·15	15 cm ²	1·0	braune, oxydierte Abscheidung			
4 Volt	0·5 Volt	0·05	15 cm ²	0·34	0·2561 ¹ 0·2028 ²	0·2463 0·185	—	96·0 91·0
4 Volt	1·8 Volt	0·08	40 cm ²	0·20	0·1614	0·1565	—	97·0

¹ Vorderseite der Gesamtabscheidung.

² Hinterseite der Gesamtabscheidung.

Die beiden ersten Versuche beziehen sich auf weinsaure Kupferbäder mit gleichzeitigem Aluminiumsulfatgehalt. Das Bad Nr. I ist ein saures Bad, das Bad Nr. II ein alkalisches Bad.

Demgemäß ist die anodische Stromausbeute beim ersten Bad eine praktisch 100prozentige, im zweiten alkalischen Bad nur sehr gering in Übereinstimmung mit unseren in der II. Mitteilung gemachten Befunden.

In Übereinstimmung mit Literaturangaben konnte ein Aluminiumgehalt in den abgeschiedenen Kathodenprodukten nicht aufgefunden werden.¹ Die kathodische Abscheidung aus dem sauren Bad ist auffallend stark oxydisch.² Im alkalischen Bad ist der Oxydulgehalt bedeutend geringer, jedoch noch ein relativ hoher. Die Rückseite ist noch stärker oxydisch. Analog zusammengesetzte Kupferbäder ohne Aluminiumzusatz geben, wie aus den Versuchen unserer II. Mitteilung hervorgeht, kathodische Kupferabscheidungen mit bedeutend geringeren Oxydgehalten. Wir glauben also zusammenfassend behaupten zu können, daß Aluminiumzusatz *ceteris paribus* den Oxydulgehalt der kathodischen Abscheidung erhöht. Es wäre nicht unmöglich, daß die in der Einleitung hervorgehobene eigenartige Wirkung des Aluminiumzusatzes in galvanischen Kupfer- und Messingbädern darauf beruht, daß spurenweise eine Steigerung des Oxydulgehaltes des Kathodenproduktes erfolgt, die in geringer Menge die Ursache des eigenartigen Farbtones ist.

Den gleichsinnigen Einfluß übt Aluminiumsulfatzusatz auch aus bei dem Cyankalibad Nr. III, bei dem ein auffallend hoher Oxydulgehalt zu konstatieren war, wie ein solcher *ceteris paribus* ohne Aluminiumsulfatzusatz in der Badflüssigkeit niemals auftritt.³

¹ cf. Einleitung.

² Der Gehalt an Oxyden (Oxydul) nimmt mit steigender Elektrolysedauer zu, indem bei Fortsetzung des Versuches nur mehr pulverige Abscheidung beobachtet wird.

³ Natürlich ist die Wirkung des Al-Zusatzes eine solche, daß das von Weinsäure nicht beanspruchte Alkali von dem vorhandenen Al zur Bildung von komplexen Ionen verbraucht wird. Auf die Verminderung des freien Alkali ist natürlich auch zum Teil die Erhöhung des Oxydulgehaltes zurückzuführen.

Auf eine Erscheinung möchten wir jedoch noch zurückkommen. Bei der Zusammenstellung des Bades I war ein etwas eisenhaltiges Aluminiumsulfat verwendet worden; bei den Bädern II und III späterhin ein eisenfreies Aluminiumsulfat. Als nun die kathodische Abscheidung zur Analyse abgewogen und in verdünnter Salpetersäure gelöst worden war, blieb, ähnlich wie bei den aus zirkonhaltigen Bädern erhaltenen kathodischen Kupferabscheidungen, ein unlöslicher Rückstand, der sich als metallisches Eisen identifizieren ließ, also in passiver Form abgeschieden wurde. Es scheint sich also hier um eine ganz allgemein auftretende Erscheinung zu handeln, daß Eisen in Lösungen beschriebener Art in einem hochpassiven Zustand abgeschieden wird. Auf die mechanische und metallographische Untersuchung der Kathodenprodukte kommen wir weiter unten zurück.

III. Versuche zur Abscheidung von Antimonbronzen.

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle 5 wiedergegeben, aus welcher neben den übrigen Versuchsbedingungen und Resultaten auch die Zusammensetzung der verwendeten Bäder ersichtlich ist.

Das Bad I dieser Versuchsreihe Tabelle 5 wurde durch Mischung in bestimmten Verhältnissen von einer 1 molaren Brechweinsteinlösung mit einem zu den früheren Versuchen hergestellten alkalisch-weinsteinsäuren Kupfer-Aluminiumbad hergestellt. Ein solches Bad von der in Tabelle 5 ersichtlichen Zusammensetzung schied bei den von uns eingehaltenen Bedingungen praktisch reines Antimon in Pulverform ab. Als jedoch das Bad in bestimmten Verhältnissen mit einer Lösung von Kupfercyanür und Cyankali gemischt wurde, wurden Bäder einer Zusammensetzung, wie sie in obiger Tabelle 5 bei Versuch II und III angegeben sind, erhalten. Beide Bäder schieden neben bestimmten Mengen von Antimon größere Mengen Kupfer ab, und zwar einen größeren Kupfergehalt bei Bad III, wo der Kupfercyanürgehalt im Bad größer und gleichzeitig der Cyankaligehalt kleiner ist. Jedenfalls infolge des gleichzeitigen Gehaltes von Al im Bade sind die kathodischen Abscheidungen

Tabelle

Nr.	Badzusammensetzung Mol. im Liter								Klemmenspannung	Badspannung
	CuSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Weinsäure	KOH	Freies Alkali	CuK (CN) ₂	KCN	Brechweinstein		
I	0·06	0·06	0·16	0·83	0·51	—	—	0·032	4	1·8
II	0·02	0·141	0·053	0·486	0·38	0·223	0·162	0·011	6	3·0
III	0·0168	0·1155	0·0434	0·397	0·31	0·366	0·1325	0·09	6	3·0

stark oxydulhaltig. Es gelingt also unter geeigneten Versuchsbedingungen, Antimon und Kupfer aus wässriger Lösung gemeinsam niederzuschlagen. Wie jedoch aus dem mikroskopischen Befunde hervorgeht, zeigen diese gemeinsamen Abscheidungen ein wesentlich anderes Verhalten als die gemeinsamen Abscheidungen von Zinn und Kupfer, wie wir sie in unserer II. Mitteilung beschrieben haben.

Ritzhärtebestimmung und metallographische Untersuchung der kathodischen Abscheidungen aus Aluminiumsalz- und antimonsalzhaltigen Bädern.

Die Versuchsergebnisse der Ritzhärtebestimmung mit 20 g Belastung sind in folgender Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Strichbreite von aus alkalisch-weinsaurem Bade abgeschiedenen Kupfer schwankt zwischen 0·183 bis 0·116 mm

5.

Stromstärke	Elektrodenfläche	Stromdichte	Kathodenmaterial	Kathodische Zunahme	Anodische Abnahme	Kupfervoltmeter	Bemerkung
0·2	40cm ²	0·5	Cu	0·84	0·1	2·78	Kathode mit schwarzem Staub bedeckt. Analyse ergab: 99·62% ₁₀ Sb, also fast reines Antimon
0·1	40cm ²	0·15	Fe	3·39	0·05	3·13	Kathode mit blaurotem, abblätterndem Überzug bedeckt. Analyse: 84·8% ₁₀ Cu, 13·80% ₁₀ Sb, 1·4% ₁₀ O ₂ .
0·1	40cm ²	0·15	Fe	3·42	1·04	3·12	88·1% ₁₀ Cu 7·9% ₁₀ Sb 4·0% ₁₀ O ₂

Strichbreite. Man sieht, daß ein Aluminiumgehalt im Bad keinen einsinnigen Befund auf die Ritzhärte des abgeschiedenen Kupfers ausübt; eher ist ein Einfluß der übrigen Badzusammensetzung zu ersehen, indem das aus cyankaliumhaltigem Bade erhaltene Kupfer weicher ist als das aus weinsäurehaltigem Bade, obschon der Oxydulgehalt ein geringer ist. Zum gleichen Befunde führt die metallographische Untersuchung. Bei gleichem Aluminiumgehalt in den beiden verschieden zusammengesetzten Bädern und annähernd gleichem Oxydulgehalt übt das Aluminium im Bad auf das Kleingefüge des kathodisch abgeschiedenen Metalls keinen einsinnigen Einfluß aus, wie Fig. 3 und 4 der Tafel zeigen, indem beide Photogramme ganz verschiedenen Habitus aufweisen. Während das aus weinsäurem Bad erhaltene Material Fig. 3 größere Krystallite zeigt, ist das aus cyankaliumhaltigem Bad erhaltene Material (Fig. 4) ungewein feinkörnig. Es herrscht hier derselbe Einfluß des Cyankaligehaltes des Bades

Tabelle 6.

Material	Zusammensetzung			Breite in Um- drehungen	Mittelwert	in <i>mm</i>
	% Cu	% Sb	Differenz = O ₂			
Von Versuch III, Tabelle 4	97·0	0·0	3·0	37·5, 37·5, 35, 36·5, 35·5, 36·5, 37·5, 35·5	36·5	0·161
Von Versuch II, Tabelle 4	96·0	0·0	4·0	26·5, 27·5, 26, 28, 29, 28, 26·5, 29	27·8	0·122
Sb Nr. II, Tabelle 5	84·8	13·8	1·4	24, 25, 26, 25, 25·5, 25·5, 25, 26, 25·5, 25·5	25·3	0·111
Sb Nr. III, Tabelle 5	88·1	7·9	4·0	25, 24, 26, 26, 24, 23·5, 25	24·8	0·109

vor, wie wir ihn auch bei den Zinnbronzen feststellen konnten, was eben mit der seit langem empirisch festgestellten Tatsache in Einklang steht, daß gerade aus cyankalihaltigen Bädern erhaltene galvanische Niederschläge die besseren Eigenschaften zeigen.

Was nun die beiden durch verschiedene Antimongehalte ausgezeichneten kathodischen Abscheidungen aus antimonhaltigen Bädern anlangt, so zeigt die mikrographische Untersuchung Fig. 5 und 6 der Tafel deutlich das Auftreten zweier Gefügebestandteile. In der antimonärmeren Abscheidung erscheinen im Gesichtsfeld zwischen groben, roten Kupferkristallen feine Äderchen von grauem Antimon (Fig. 5). Bei steigendem Antimongehalt der kathodischen Abscheidung (Versuch II, Tabelle 5) verbreiten sich diese merklich und die Kupferkristalle nehmen im Gesichtsfeld eine geringere Oberfläche ein (Fig. 6). Aus diesen metallographischen Befunden geht hervor, daß bei gleichzeitiger Abscheidung von Antimon und Kupfer die Neigung zur Bildung von festen Lösungen eine geringere

ist als *ceteris paribus* bei der gleichzeitigen Abscheidung von Zinn und Kupfer, wo das Auftreten von Zinnkristallen nur in vereinzeltten Fällen beobachtet wurde. Ob natürlich ganz reines Kupfer und ganz reines Antimon oder aber kupferreiche, beziehungsweise antimonreiche Mischkristalle vorliegen, ist a priori nicht zu entscheiden.

Diese Möglichkeit ist nicht von vornherein von der Hand zu weisen, da nach A. Baikow¹ bei Aufnahme des Zustandsdiagramms von Antimon-Kupferlegierungen im Konzentrationsintervall 0 bis 30 und 90 bis 100% Antimon keine eutektischen Haltpunkte auftreten, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kupferreichen, beziehungsweise antimonreichen Mischkristallen im genannten Konzentrationsintervall gegeben ist.

Für die Mischkristallbildung würde auch der Befund der Ritzhärtebestimmung sprechen, indem die Werte der Strichbreite gerade an der unteren Grenze der bei Kupfer beobachteten Härte liegen und trotz dem Vorliegen verschiedener Gefügebestandteile auf der geritzten Fläche ziemlich gleiche Werte ergaben.

IV. Versuche zur Abscheidung von Chromlegierungen, im besonderen von Chrom-Kupferlegierungen.

Es ist bekannt, daß die Abscheidung von metallischem Chrom aus den wässrigen Lösungen von Chromsalzen gelingt, wenn man genügend hohe Stromdichten anwendet. Solche erscheinen aber im allgemeinen nicht günstig bei der gleichzeitigen Abscheidung eines zweiten Metalls. Wir haben daher versucht, mit einer dem Salzer'schen D. R. P. 225769 entsprechenden Lösung zunächst metallisches Chrom abzuscheiden. Es kamen Lösungen zur Verwendung, die 44 g frischgefälltes Chromhydroxyd, 26 g CrO_3 und 24 g Chromosulfat in 200 g Wasser gelöst enthielten.

Während bei einer Stromdichte von zirka 2 Ampere pro Quadratdezimeter mit einer Stromausbeute von nur zirka 1% metallisches Chrom in Form haarfeiner Nadeln erhalten werden

¹ Veröff. d. Wegbauinst. Kais. Alexander I., Petersburg 1902.

konnte, erhielten wir bei Steigerung der Stromdichte auf 3 Ampere bereits oxydische Abscheidung an der Kathode.

Als gleichzeitig in einem solchen Bade Nickel enthalten war — wir dachten an gleichzeitige Abscheidung beider Metalle —, konnten bei einer Stromdichte von zirka $\frac{1}{2}$ Ampere keine, bei einer Stromdichte von zirka 3 Ampere minimale Mengen von Krystallen an der Kathode abgeschieden werden.

Beschäftigt mit der Abscheidung von Kupfer und dessen Legierungen aus alkalisch-weinsauren Lösungen, versuchten wir nun zu sehen, ob die Abscheidung von Chrom aus alkalisch-weinsauren Lösungen gelingt, eventuell in Form einer Legierung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfat im Bade. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Chromsulfat solange mit Kalilauge versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben aufgelöst hatte. Zu dieser Lösung wurde eine alkalische Weinsäurelösung, beziehungsweise eine alkalisch-weinsaure Kupfersulfatlösung in bestimmtem Verhältnis gemischt. Badzusammensetzung und Versuchsergebnisse der einschlägigen Versuche gibt in Auswahl folgende Tabelle wieder:

Badzusammensetzung Mol im Liter				Badspannung	Strom-		Bemerkung
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Weinsäure	Alkali	CuSO_4		stärke	dichte	
0·174	0·25	0·85	0·00	3 Volt	0·5	1·5	Keine Abscheidung
0·130	0·194	0·65	0·22	1·5 Volt	0·1	0·3	Geringe blätterige Abscheidung, bestehend aus: 95·83% Cu + 2·22% Cr

Wie man sieht, gelingt die Chromabscheidung aus weinsauren alkalischen Lösungen unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer im Bade erhält man — und zwar mit relativ geringer Strom-

ausbeute — eine blätterige Kupferabscheidung, die wohl 2·22% Chrom enthält. Da die Abscheidung aber stets ziemlich stark oxydulhaltig ist, entsprechend 2·20% O₂, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Chrom nicht als Metall, sondern in Form von Hydroxyd abgeschieden wurde und im abgeschiedenen Kathodenmaterial als solches eingeschlossen ist. Dies machen auch die metallographischen Untersuchungen wahrscheinlich, indem im Schliff kein metallisches Chrom zu sehen ist. Denn die Bildung fester Lösungen oder Verbindungen ist nach dem von Hindrichs aufgenommenen Zustandsdiagramm ausgeschlossen, aus dem hervorgeht, daß Chrom und Kupfer in festem Zustande keine festen Lösungen oder Verbindungen bilden, ja selbst in flüssigem Zustande beide Metalle eine Mischungslücke aufweisen.¹

Dieses Verhalten von Kupfer und Chrom machen es auch verständlich, daß Kupfer für die Abscheidung von Chrom keinesfalls als Depolarisator wirkt, d. h. die Chromabscheidung erleichtert.

¹ Hindrichs, Zeitschr. f. anorg. Chem., 59, 422.

Erklärung zu den Tafeln.

Fig. 1. Abscheidung von Tabelle 3, III. Versuch. Direkte Aufnahme der kathodischen Abscheidung $V \times 45$.

Fig. 2. Abscheidung von Tabelle 3, III. Versuch. Die in HNO_3 unlöslichen Körner $V \times 76$.

Fig. 3. Abscheidung von Tabelle 4, Versuch II (weinsaures Bad)

Fig. 4. » » » 4, » III (KCN-Bad)

Fig. 5. » » » 5, » III (Sb arme Abscheidung)

Fig. 6. » » » 5, » II (Sbreiche Abscheidung)

} poliert und
geätzt.
 $V \times 76$.

Kremann, R., J. Lorber und R. Maas:
Elektrolytische Abscheidung von Legierungen.

Fig. 1

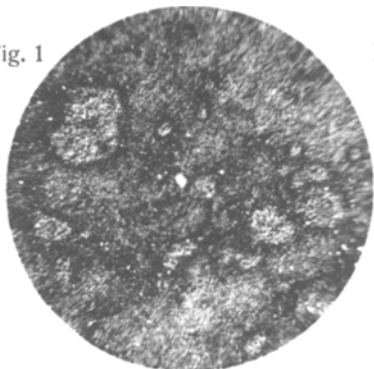


Fig. 2

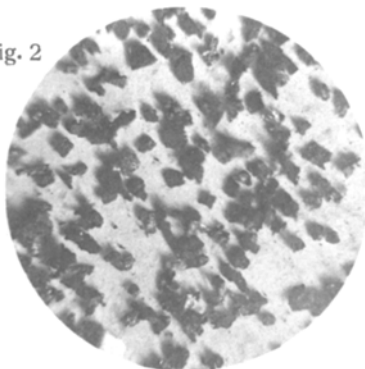


Fig. 3

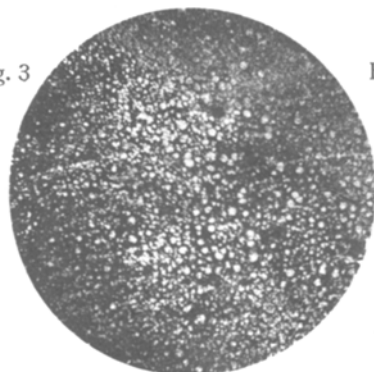


Fig. 4

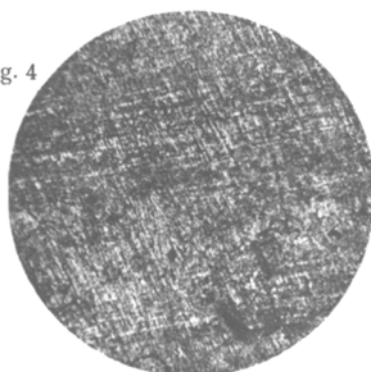


Fig. 5

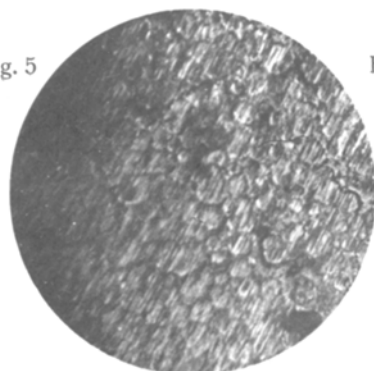
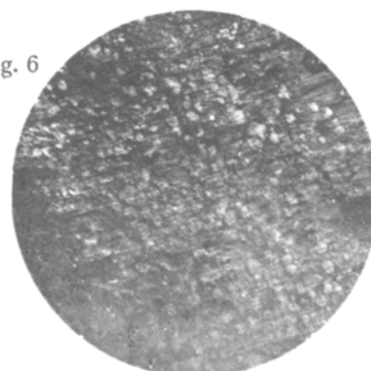


Fig. 6



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.