

# Zur Kenntnis der komplexen Metall-Thioharnstoffsalze V

## Beitrag zum elektrochemischen Verhalten komplexer Metall-Thioharnstoffsalze

Von

GEORG WALTER, MAX ADLER und GEORG REIMER

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

Die komplexen Metall-Thioharnstoffsalze, insbesondere die Cuproverbindungen<sup>1</sup>, waren schon wiederholt Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen, insbesondere von Leitfähigkeitsmessungen<sup>2</sup>. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war vor allem die Ermittlung der Metallionenaktivitäten in den Lösungen einzelner dieser Komplexsalze durch potentiometrische Messungen, die eine vergleichsweise Bestimmung des Komplexitätsgrades ergaben. Auf Grund der sich hieraus sowie aus Fällungsversuchen für äquivalente Lösungen ergebenden Umstellung der elektrolytischen Spannungsreihe wurden ferner Elektrolyseversuche zur Niederschlagung der betreffenden Metalle auf verschiedenen Kathoden vorgenommen und die Haftfestigkeit der Niederschläge geprüft. In geeigneten Lösungen wurden auch Stromausbeuten bestimmt und die Stromdichte-Potentialkurven aufgenommen.

Folgende Verbindungen wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen: Cuprotrithioharnstoffchlorid, Silberpentathioharnstoffchlorid, Silbertrithioharnstoffnitrat, Kadmiumdithioharnstoffchlorid und Zinkdithioharnstoffchlorid. Die edlen Metalle (Silber und Kupfer) liefern auch in Lösung sehr beständige Kom-

<sup>1</sup> V. KOHLSCHÜTTER, B. 36, 1903, S. 1151; Derselbe und C. BRITTLEBANK, A. 349, 1906, S. 232.

<sup>2</sup> V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTLEBANK, l. c.; R. MALY, B. 9, 1876, S. 172; A. ROSENHEIM und W. STADLER, Z. anorg. Chem. 49, 1906, S. 1; A. ROSENHEIM und W. LÖWENSTAMM, ebenda, 34, 1903, S. 62.

plexe, die unedlen (Kadmium und Zink) dagegen solche, die in Lösung weitgehend oder gänzlich zerfallen sind. Auf ähnliche Verhältnisse wurde zum Teil bereits von früheren Autoren auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen geschlossen, die jedoch nur ungefähre und überdies nicht eindeutige Folgerungen zulassen. Die Metallionenaktivitäten der Komplexsalze der edlen Metalle weisen einen absoluten Anstieg beim Verdünnen ihrer Lösungen auf, ein Befund, der auch sonst schon bei Komplexsalzen erhoben werden konnte.

### Erster Teil: Potentialmessungen.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte bei Zimmertemperatur nach der Kompensationsmethode wurde als Bezugselektrode für alle Messungen eine gesättigte Kalomelektrode, welche von Zeit zu Zeit gegen die Chinhydrin-Standardazetatelektrode kontrolliert wurde, verwendet. Das  $E_h$  der Kalomelektrode, dessen Wert bei Zugrundelegung der Aktivitäten in der Literatur noch nicht gerechnet ist, wurde auf folgende Art bestimmt:

FALES und MUDGE<sup>3</sup> haben die elektromotorische Kraft einer Kette:



mit 0.310 Volt angegeben (25° C). Unter  $c$  sind Mole pro Liter Lösung zu verstehen. Das  $m$  (Mole pro 1000  $g$  Lösungsmittel) kann in diesem Fall ohne weiteres  $= c = 0.1$  gesetzt werden. Den Aktivitätskoeffizienten für das Wasserstoffion ( $\text{H}^+$ ) bei der Ionenstärke  $\mu = m = 0.1$  findet man in LEWIS RANDALLS Thermodynamik<sup>4</sup> mit 0.84 angegeben. Die Aktivität  $a_{\text{H}^+}$  des  $\text{H}^+$  in der verwendeten  $\text{HCl}$  ist also  $(\text{H}^+) = \gamma_{\text{H}^+} \cdot m = 0.084$ . Aus der Gleichung:

$$E_h (\text{Kalomelektrode}) = E (\text{beob.}) + 0.058 \log (\text{H}^+)$$

findet man das Potential der Kalomelektrode mit + 0.248 Volt, welcher Wert den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt wurde. Dieser Wert unterscheidet sich sehr wenig von dem alten, aus Ionenkonzentrationen berechneten, was in der geringen Differenz zwischen den Aktivitäten und den Ionenkonzentrationen liegt.

Als Verbindungsflüssigkeit für die beiden Halbelektroden wurde bei allen Messungen gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet. Als Normal-element diente ein Standard-Weston-Element (1.0185 Volt). Die Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser von der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa = 2.7 \cdot 10^{-6}$  hergestellt. Aus den gemessenen Kathodenpotentialen können die Ionenaktivitäten der Metallionen in den Komplexsalzlösungen berechnet werden.

<sup>3</sup> Am. Soc. 42, 1921, S. 2434.

<sup>4</sup> Verlag Springer, Wien, 1927, S. 329.

*A. Cuprotrithioharnstoffchlorid [CuThi<sub>3</sub>]Cl<sup>5</sup>.*

Von den Thioharnstoffkomplexsalzen sind die Eigenschaften der *Cuprothioharnstoffchloride* genauer bekannt. Dargestellt von RATHKE<sup>6</sup>, wurden sie von V. KOHLSCHÜTTER<sup>7</sup> eingehend untersucht und ihre Konstitution aufgeklärt. In den Cuprothioharnstoffchloriden hat das Kupfer die Koordinationszahl 3; ein Thioharnstoff besetzt eine Koordinationsstelle, wobei die Koordinationsbindung am Schwefelatom angreift, analog wie bei den Harnstoffkomplexsalzen am Sauerstoffatom. Es sind folgende Cuprothioharnstoffchloride bekannt: Cuprotrithioharnstoffchlorid, Cuprodithioharnstoffchlorid und Cupromonothioharnstoffchlorid. In den Cuprotrithioharnstoffverbindungen ist ein Thioharnstoff durch Wasser ersetzbar, wobei Cuprodithioharnstoffaquosalze entstehen. Ein solches Cuprodithioharnstoffaquonitrat wurde von V. KOHLSCHÜTTER<sup>8</sup> isoliert. Zur Untersuchung in der vorliegenden Arbeit wurde von den Cuprothioharnstoffchloriden das *Cuprotrithioharnstoffchlorid* verwendet, da die beiden anderen Salze in Wasser schwer löslich bzw. zersetzlich sind. Cuprotrithioharnstoffchlorid wurde nach der Vorschrift von V. KOHLSCHÜTTER<sup>9</sup> dargestellt und nach mehrmaligem Umkristallisieren ein konstanter Schmelzpunkt von 172° gefunden.

Zur Feststellung der Anwendbarkeit der Versuchsanordnung bzw. der verwendeten 10%igen Cu-Amalgamelektrode<sup>10</sup> wurde ihr Normalpotential aus dem konstanten Endpotential der Elektrode:

$$\text{Cu-Am/CuSO}_4, \quad c = 0.0446, \quad E = +0.040 \text{ Volt}$$

berechnet. Nach den in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Werten über die Dichten von Kupfersulfatlösungen<sup>11</sup> kann praktisch  $c = m = 0.0446$  gesetzt werden. Da der Aktivitätskoeffizient für das Cupri-Ion für die angewandte Konzentration in der Literatur unbekannt ist und ebensowenig der entsprechende Koeffizient für das Sulfation, welche letzterer aus dem Ansatz für binäre Elektrolyte  $\gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma^2$  den ersteren zu berechnen erlaubt, wurde die Annahme  $\gamma_+ = \gamma_-$  getroffen und folglich  $\gamma_+ = \gamma$  gesetzt. Hieraus berechnet sich die Aktivität des Cupri-Ions  $a_+ = \gamma \cdot m$ . Die Aktivität für Kupfersulfat wurde aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>12</sup> entnommen:

<sup>5</sup> Thi = Thioharnstoff.

<sup>6</sup> B. 17, 1884, S. 247.

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> l. c.

<sup>9</sup> l. c.

<sup>10</sup> Mit Cu-Am bezeichnet.

<sup>11</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., 1923, S. 404.

<sup>12</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., 1931, II. Ergänzungsband S. 1117.

$m$	0·02	0·05	0·1
$\gamma$ 0° — 25°	0·343	0·230	0·164

Aus diesen Werten wurde durch graphische Interpolation das  $\gamma$  für die angewandte Konzentration  $m = 0·0446$  zu  $0·2375$  abgelesen und daraus die Aktivität für das Cupri-Ion mit  $0·01059$  berechnet.

Aus  $E_0\text{Cu-Am} = E + E$  (Kalomelektrode) —  $0·029 \log (\text{Cu}^{2+})$  findet man nun  $E_0\text{Cu-Am} = +0·344$  Volt.

Aus den theoretischen Ausführungen über die Potentiale von Amalgamelektroden von R. KREMANN und R. MÜLLER<sup>13</sup> geht hervor, daß die Potentialdifferenz Cu-Am/Cu 0 Volt betragen muß. Da E. COHEN, F. D. CHUTTAWAY und W. TOMBROCK<sup>14</sup> für das Potential einer Kette Cu-Am/CuSO<sub>4</sub> aq/Cu Werte zwischen 5 und 6 Millivolt finden, wurde die EMK einer solchen Kette gemessen und das Potential tatsächlich in Übereinstimmung mit KREMANN  $E = 0$  gefunden. Man erhält also  $E_0\text{Cu} = E_0\text{Cu-Am} = +0·344$  Volt. Dieser Wert stimmt auch mit dem in LEWIS RANDALL'S Thermodynamik<sup>15</sup> angegebenen  $E_0\text{Cu} = 0·345$  Volt sowie mit dem in LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>16</sup> angegebenen  $E_0\text{Cu} = +0·34$  Volt überein.

Zur Berechnung der Cuproionenaktivitäten aus den nachfolgenden Messungen am Cuprotrithioharnstoffchlorid wurde  $E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^*)$  nach R. LUTHER<sup>17</sup> mit  $+0·522$  Volt angenommen.

Eine Messung mit der Amalgamelektrode an Cuprotrithioharnstoffchloridlösung zeigte, daß das Potential nach zirka einer Stunde einen Wert annimmt, der einige Zeit konstant bleibt, sich später aber wieder ändert. Aus einem ad hoc angestellten Versuch ging hervor, daß sich Cuprotrithioharnstoffchloridlösung in Berührung mit metallischem Kupfer nach einiger Zeit unter Braunfärbung der Lösung zersetzt. Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Messungen an Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen dasjenige Potential als richtig angesehen, das sich im Verlauf einer Stunde nicht mehr änderte.

Tabelle 1.

$c$	$E$ Volt	$t$ ° C	(Cu <sup>·</sup> )
0·196	— 0·515	18·9	$2·5 \cdot 10^{-14}$
0·078	— 0·426	19·3	$8·3 \cdot 10^{-13}$
0·039	— 0·381	18·0	$5·0 \cdot 10^{-12}$
0·0078	— 0·279	19·8	$2·9 \cdot 10^{-10}$
0·0039	— 0·244	18·8	$1·1 \cdot 10^{-9}$

<sup>13</sup> Elektromotorische Kräfte, Leipzig 1930, Akad. Verlagsgesellschaft.

<sup>14</sup> Ph. Ch. 60, 1907, S. 706.

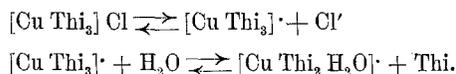
<sup>15</sup> l. c.

<sup>16</sup> II. Ergänzungsband S. 941.

<sup>17</sup> Ph. Ch. 36, 1901, S. 391.

In Tabelle 1 sind Meßresultate an Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen im Konzentrationsbereich von  $c = 0.196$  bis  $c = 0.0039$  zusammengestellt. Verdünntere Lösungen erwiesen sich als zur Messung ungeeignet. Eine  $1/1000$  molare Lösung zersetzt sich z. B. von selbst bereits in kurzer Zeit. Die höchste Konzentration liegt in der Nähe der gesättigten Lösung. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß das *Potential* und damit die *Cuproionenaktivität mit der Verdünnung steigt*. Bildet man aus den angegebenen Lösungen Konzentrationsketten, so ist die Elektrode in der verdünnteren Lösung die edlere, wodurch die Meßresultate bestätigt werden.

Diese Erscheinung, wie sie später auch bei Silberpentathioharnstoffchlorid, Silbertrithioharnstoffnitrat und teilweise bei Kadmiumdithioharnstoffchlorid beobachtet wurde, kann man mit dem bekannten *abnormen Leitfähigkeitsanstieg* bei Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen bei steigender Verdünnung in Zusammenhang bringen. A. ROSENHEIM und W. LÖWENSTAMM<sup>18</sup> fanden den Unterschied der molaren Leitfähigkeiten für  $v = 32$  und  $v = 1024$  mit 34, 4, A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>19</sup> in einer späteren Arbeit mit 27, 3 und V. KOHLSCHÜTTER<sup>20</sup> mit 32, 8, während nach der OSTWALDSCHEN Regel die Differenz für binäre Elektrolyte ungefähr 10 betragen sollte. V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTLEBANK<sup>21</sup> erklären dieses abnorme Verhalten der Leitfähigkeit mit bei wachsender Verdünnung gesteigerter Bildung von Aquokomplexen.



Wie aus den Gleichungen ersichtlich ist, bedingt eine Erhöhung der Thioharnstoffkonzentration eine Abnahme der Konzentration des Cuprodithioharnstoffaquokomplexions und somit auch einen normaleren Verlauf des Leitfähigkeitsanstieges. Tatsächlich konnten KOHLSCHÜTTER und BRITTLEBANK durch Zusatz von Thioharnstoff den Leitfähigkeitsanstieg vermindern. Um festzustellen, ob sich ein ähnlicher Zusammenhang auch bei Potentialmessungen ergibt, wurden Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen

<sup>18</sup> l. c.

<sup>19</sup> l. c.

<sup>20</sup> l. c.

<sup>21</sup> l. c.; vgl. hierzu auch G. WALTER, B. 64, 1931, S. 1087.

mit Thioharnstofflösung versetzt und jetzt das Kathodenpotential gemessen.

Tabelle 2.

0·196 mol. [Cu Thi <sub>3</sub> ] Cl	0·165 mol. Thi-Lsg.	mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt auf	<i>E</i> Volt
5 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	— 0·392
5 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	— 0·364
10 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	— 0·380

Die Werte für die *EMK* der Tabelle 2 zeigen ein Unedlerwerden des Potentials mit steigender Thioharnstoffkonzentration, was noch deutlicher durch Aufsuchen der entsprechenden Punkte in Fig. 1 (S. 70) ersichtlich wird. Dieses Ergebnis stützt die Ansicht von KOHLSCHÜTTER und BRITTELBANK, wenn man annimmt, daß das Cuprodithioharnstoffaquoion leichter in Cuproion, Thioharnstoff und Wasser dissoziiert als das Cuprotrithioharnstoffion in Cuproion und Thioharnstoff.

Allerdings muß man zur Erklärung des Potentialanstiegs nicht unbedingt die Bildung von Aquokomplexen annehmen. Bei Zinknitrat-, Zinkchlorid-, Zinksulfat- und Zinkazetatlösungen ist bekannt, daß bei gleicher Verdünnung der Lösungen die Abnahme des Potentials in der angegebenen Reihenfolge kleiner wird<sup>22</sup>. Diese Erscheinung wird durch verschiedene Neigung zur Selbstkomplexbildung dieser Salze, die in der angeführten Reihenfolge größer wird, erklärt. Bei ausgesprochenen Komplexsalzen, wie z. B. bei Kaliumzinkcyanid, ist es daher nicht verwunderlich, daß sogar eine Zunahme der Metallionenkonzentration bei der Verdünnung auftreten kann, da nicht nur die Dissoziation des Komplexsalzes, sondern auch die des Komplexions zunimmt:

Zn/0·1	Mol Zn(CN) <sub>2</sub>	+ 0·4	Mole KCN	im Liter:	<i>E</i> = — 1·182	Volt
0·025	„	„	+ 0·1	„	„	„ = — 1·114
0·0025	„	„	+ 0·01	„	„	„ = — 1·029

Der absolute Anstieg der Cuproionenaktivität in den Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen mit der Verdünnung kann jedoch keinesfalls eine vollkommene Erklärung für die enorme Zunahme der Leitfähigkeit darstellen. Versuche zur Aufklärung in quantitativer Hinsicht führten vorläufig nicht zum Erfolg, da zu diesem Zweck die Konzentration anderer Ionen bestimmt werden müßte.

Die Chlorionenkonzentration festzustellen, war nicht möglich; Kalomel färbt sich in Berührung mit Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen

<sup>22</sup> FÖRSTER, Elektrochemie, 4. Aufl., Leipzig 1923, Verlag J. A. Barth, S. 184.

sofort schwarz (Zersetzung), und Silberchlorid löst sich; offenbar entsteht ein komplexes Silberthioharnstoffsalz (Ausscheidung weißer Nadeln). Schließlich wurde versucht, das  $p_H$  der Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen zu bestimmen. Die Messung des  $p_H$  nach verschiedenen Methoden ergab jedoch nicht übereinstimmende Werte. Die Wasserstoff- und die Chinhydronelektrode zeigen einen Gang und liefern nicht reproduzierbare Werte, die Indikatorenmethode versagt ebenfalls (verschiedene Indikatoren ergeben verschiedene  $p_H$ -Werte). Im allgemeinen läßt sich nur feststellen, daß das  $p_H$  im sauren Gebiet liegt.

Die Klärung dieser Frage muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

### B. Zinkdithioharnstoffchlorid ( $ZnCl_2, 2\text{ Thi}$ )<sup>23</sup>.

Das Salz wurde nach den Angaben von R. MALY<sup>24</sup> bereitet und festgestellt<sup>25</sup>, daß die reine Substanz einen Schmelzpunkt von 159° besitzt. Die Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur wurde zu 174·8 g pro Liter ( $c = 0\cdot609$ ) bestimmt.

Das  $E_0$  für die verwendete 10%ige Zinkamalgamelektrode (Zn-Am) wurde aus einer Messung mit Zinksulfatlösung ( $c = 0\cdot042$ ;  $E = -1\cdot059$  Volt) berechnet. Nach Angaben in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>26</sup> über die Dichten von Zinksulfatlösungen kann das  $m = c = 0\cdot042$  gesetzt werden. Unter Zugrundelegung der Aktivitätskoeffizienten für Zinksulfat aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>27</sup>

$m$	0·02	0·05
$\gamma$ 0°—25°	0·314	0·226

und durch lineare Interpolation für die angewandte Konzentration wurde  $\gamma = 0\cdot249$  berechnet. Unter der Annahme  $\gamma_+ = \gamma_-$  erhält man für  $E_0^{Zn-Am} = -0\cdot755$  Volt. Da der Potentialunterschied Zn/Zn-Am nach E. COHEN<sup>28</sup> 0·0005 Volt beträgt und gegenteilige Angaben nicht gefunden wurden, ergibt sich das  $E_0(Zn/Zn^{2+})$  zu rund  $-0\cdot756$  Volt. Dieser Wert steht mit dem in LEWIS RANDALL'S Thermodynamik<sup>29</sup> angegebenen  $E_0 = 0\cdot758$  Volt in genügender Übereinstimmung, ebenso mit dem in LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>30</sup> angegebenen  $E_0 = -0\cdot76$ , so daß die verwendete Versuchsanordnung für die weiteren Messungen als brauchbar erwiesen war.

Die Meßresultate für die Zinkdithioharnstoffchloridlösungen zeigt die folgende Tabelle 3.

<sup>23</sup> Es wurde keine Komplexformel, sondern nur eine Bruttoformel geschrieben, da die Konstitution dieses Salzes nicht genügend sichergestellt ist.

<sup>24</sup> l. c.

<sup>25</sup> In der Literatur nicht angegeben.

<sup>26</sup> l. c.

<sup>27</sup> l. c.

<sup>28</sup> Ph. Ch. 34, 1900, S. 619.

<sup>29</sup> l. c.

<sup>30</sup> l. c.

Tabelle 3.

$c$	$E$	$t$	(Zn $\cdot\cdot$ )
0.494	— 1.031 Volt	27.7° C	1.1.10 <sup>-1</sup>
0.0494	— 1.051 „	23.6° C	2.2.10 <sup>-2</sup>
0.00494	— 1.071 „	23.0° C	4.9.10 <sup>-3</sup>

Es zeigt sich, daß der Komplex vollkommen zerfallen ist, was bereits die von R. MALY<sup>31</sup> angegebenen Leitfähigkeitswerte wahrscheinlich gemacht hatten.

Zinktrithioharnstoffsulfat wurde nach A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>32</sup> hergestellt, aber nicht weiter untersucht, da es in kaltem und heißem Wasser schwer löslich ist.

### C. Kadmiumdithioharnstoffchlorid (CdCl<sub>2</sub>, 2 Thi).

Die Substanz wurde gemäß den Angaben von A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>33</sup> dargestellt. Der Schmelzpunkt, der nicht angegeben ist, wurde zu 210° (unter Zersetzung) und die Löslichkeit in Wasser zu 29.33 g pro Liter ( $c = 0.0878$ ) bestimmt.

Ein elektrolytisch mit Kadmium überzogenes Platinblech als Elektrode ergab konstante Potentiale. In einer 0.0161 molaren Kadmiumazetatlösung wurde  $E = -0.709$  Volt gemessen.

Unter der Annahme  $m = c = 0.0161$  ergibt sich für  $\mu = 3m = 0.0483$ . Nach den Angaben von LEWIS RANDALL<sup>34</sup>

$\mu$	0.02	0.05
$\gamma_+$	0.53	0.43

folgt durch lineare Interpolation für  $\mu = 0.0483$ ,  $\gamma_+ = 0.44$ .

Aus diesem Wert und dem oben angegebenen  $E$  erhält man  $E_0^{\text{Cd}} = -0.399$  Volt, während LEWIS RANDALL  $E_0^{\text{Cd}} = 0.398$  Volt und LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>35</sup>  $E_0^{\text{Cd}} = -0.40$  setzen. Die vorzügliche Übereinstimmung erlaubt die Verwendung der Versuchsanordnung für Messungen an Kadmiumdithioharnstoffchloridlösungen.

Die Meßresultate mit Kadmiumdithioharnstoffchlorid sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$c$	$E$	$t$	(Cd $\cdot\cdot$ )
0.0452	— 0.718 Volt	20.3° C	3.5.10 <sup>-3</sup>
0.0226	— 0.716 „	20.2° C	4.0.10 <sup>-3</sup>
0.00452	— 0.719 „	20.2° C	3.2.10 <sup>-3</sup>
0.00226	— 0.727 „	21.5° C	2.0.10 <sup>-3</sup>

<sup>31</sup> l. c.

<sup>32</sup> l. c.

<sup>33</sup> l. c.

<sup>34</sup> Thermodynamik, S. 329.

<sup>35</sup> l. c.

Wie man sieht, erfolgt beim Verdünnen zunächst ein Anstieg und dann ein Fallen des Potentials. Der Anstieg, analog wie beim Cuprosalz, deutet offenbar auf einen in Lösung vorhandenen Kadmiumthioharnstoffkomplex hin. In verdünnter Lösung tritt der vollständige Zerfall ein, wodurch sich die Abnahme des Potentials erklären läßt. A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>36</sup> schlossen aus dem Vergleich der Leitfähigkeitswerte von Kadmiumdithioharnstoffchlorid und Kadmiumchlorid ebenfalls auf einen Komplex, der in verdünnter Lösung vollständig zerfallen ist.

Kadmiumtrithioharnstoffsulfat wurde nach A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>37</sup> hergestellt und ein Schmelzpunkt von 207° gefunden. Es wurde jedoch nicht weiter untersucht, da es sich in Wasser nicht klar löst (Kadmiumsulfidausscheidung?). Das von R. MALY<sup>38</sup> beschriebene Kadmiumdithioharnstoffsulfat wurde ebenfalls dargestellt und zeigte nach öfterem Umkristallisieren gleichfalls einen Schmelzpunkt von 207°, dürfte also mit dem vorhergenannten Salz identisch sein.

#### D. Silberthioharnstoffsalze.

Von den in der Literatur bekannten Silberthioharnstoffverbindungen wurden zur vorliegenden Untersuchung Silberpentathioharnstoffchlorid und Silbertrithioharnstoffnitrat ausgewählt.

Silberpentathioharnstoffchlorid  $\text{AgCl}$ , 5 Thi wurde nach einem Patent der Farbenfabriken F. Bayer<sup>39</sup> hergestellt. Die gereinigte Substanz schmilzt bei 170°. Ihre Löslichkeit in Wasser wurde zu 786·34 g pro Liter gefunden.

Silbertrithioharnstoffnitrat  $\text{AgNO}_3$ , 3 Thi wurde nach N. KURNAKOW<sup>40</sup> hergestellt. Die Löslichkeit im Wasser wurde zu 23·70 g pro Liter ( $c = 0\cdot0595$ ) bestimmt.

Silberdithioharnstoffchlorid, nach E. BAUMANN<sup>41</sup>, N. KURNAKOW<sup>42</sup> und A. und L. LUMIERE und A. SYEWETZ<sup>43</sup> hergestellt, wurde nicht untersucht, da es sich mit Wasser zersetzt (Silbersulfidabscheidung?).

<sup>36</sup> l. c.

<sup>37</sup> l. c.

<sup>38</sup> l. c.

<sup>39</sup> C. I, 1908, S. 1111.

<sup>40</sup> B. 24, 1891, S. 3960.

<sup>41</sup> B. 8, 1875, S. 28.

<sup>42</sup> l. c.

<sup>43</sup> C. I, 1909, S. 408

Durch Bestimmung des Potentials  $E = +0.484$  Volt in einer Silbernitratlösung,  $c = 0.093$  und  $m = 0.094$ <sup>44</sup>, wurde das  $E_{\text{eAg}}$  zur Feststellung der Brauchbarkeit der Elektrode und der Versuchsanordnung berechnet. Für die angewandte Konzentration beträgt  $\mu = m = 0.094$ ; aus den in LEWIS RANDALL<sup>5</sup> Thermodynamik<sup>45</sup> angegebenen Wertepaaren

$\mu$	0.05	0.1
$\gamma_+$	0.80	0.77

und linearer Interpolation wird für die angewandte Konzentration  $+ = 0.77$  gefunden. Aus dem gemessenen Wert und dem berechneten  $\gamma_+$  erhält man nun für  $E_{\text{eAg}} = +0.798$ , während in LEWIS RANDALL<sup>5</sup> Thermodynamik<sup>46</sup> das Normalpotential des Silbers mit  $E_{\text{eAg}} = 0.800$  und in LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>47</sup> mit  $+0.81$  angegeben ist.

In Tabelle 5 sind die Meßresultate an Silberpentathioharnstoffchloridlösungen angegeben.

Tabelle 5.

Nr.	$c$	$E$	$t$	(Ag <sup>+</sup> )
1	0.233	— 0.250 Volt	21.6° C	$1.6 \cdot 10^{-14}$
2	0.0309	— 0.128 „	23.5° C	$2.0 \cdot 10^{-12}$
3	0.0116	— 0.085 „	20.1° C	$1.1 \cdot 10^{-11}$
4	0.00309	— 0.036 „	23.8° C	$7.9 \cdot 10^{-11}$
5	0.00116	+ 0.019 „	20.6° C	$6.9 \cdot 10^{-10}$
6	0.000309	+ 0.061 „	20.7° C	$3.6 \cdot 10^{-9}$

Die Leitfähigkeiten der Lösungen wurden ebenfalls gemessen und in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nr.	$\kappa$
1	0.0158
2	0.00270
3	0.00116
4	0.000361
5	0.000192
6	0.000096

Die Lösungen 5 und 6 zersetzen sich nach einiger Zeit von selbst (Silbersulfidabscheidung?).

<sup>44</sup> Nach den Angaben über die Dichten von Silbernitratlösungen in LANDOLT-BÖRNSTEIN.

<sup>45</sup> l. c.

<sup>46</sup> l. c.

<sup>47</sup> l. c.

In Tabelle 7 sind Potentialmessungen an Silbertrithioharnstoffnitratlösungen in der gleichen Versuchsanordnung wie bei Silberpentathioharnstoffchlorid zusammengefaßt.

Tabelle 7.

<i>c</i>	<i>E</i>	<i>t</i>	(Ag·)
0·0279	— 0·030 Volt	25·5° C	1·0·10 <sup>-10</sup>
0·00391	+ 0·050 „	26·6° C	2·4·10 <sup>-9</sup>

Da bereits eine 0·0004 molare Lösung sich zersetzt, wurde von Bestimmungen in größerer Verdünnung abgesehen.

Sowohl aus den Messungen an Silberpentathioharnstoffchlorid als auch aus denen an Silbertrithioharnstoffnitrat (Tabelle 5 und 7) ersieht man einen Anstieg des Potentials mit der Verdünnung wie bei Cuprotrithioharnstoffchlorid und Kadmiumdithioharnstoffchlorid im Bereich größerer Konzentration. Als Erklärung für diese Erscheinung kann das bei Cuprotrithioharnstoffchlorid Gesagte herangezogen werden.

Folgende Salze wurden ferner nach den Literaturangaben dargestellt, jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit in Wasser bzw. des Eintretens von Reaktionen bei Berührung mit der entsprechenden Elektrode nicht weiter untersucht:

Merkuritetrathioharnstoffchlorid; Darstellung: A. CLAUS<sup>48</sup> und A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>49</sup>; wird von Wasser zersetzt. Merkurimonothioharnstoffchlorid; Darstellung: PRAFULLA CHANDRA RÂY<sup>50</sup>; bei Berührung der Lösung mit metallischem Quecksilber tritt Gasentwicklung (Lösung von Quecksilber?) auf. Stannodithioharnstoffchlorid; Darstellung: R. MALY<sup>51</sup>; das Salz löst sich nicht klar in Wasser (Stannohydroxydabscheidung?). Plumbodithioharnstoffchlorid; Darstellung: A. CLAUS<sup>52</sup> und A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>53</sup>; diese Verbindung löst sich ebenfalls nicht klar in Wasser (Plumbhydroxydabscheidung?). 2 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 11 Thi; Darstellung: A. ROSENHEIM und W. STADLER<sup>54</sup>; wird von Wasser zersetzt.

### Ergebnisse des I. Teiles.

Zur Übersicht über die gemessenen Kathodenpotentiale wurden die in den Tabellen 1, 3, 4, 5 und 7 erhaltenen Werte in Tabelle 8 zusammengefaßt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

<sup>48</sup> B. 9, 1876, S. 226.

<sup>49</sup> l. c.

<sup>50</sup> C. I, 1920, S. 613.

<sup>51</sup> l. c.

<sup>52</sup> A. 179, 1876, S. 132.

<sup>53</sup> l. c.

<sup>54</sup> l. c.

Tabelle 8.

Salz	$c$	$\log c$	$E$ Volt	$E_h$ Volt	$t$ °C	$a +$
[CuThi <sub>3</sub> ] Cl	0·196	-0·709	-0·515	-0·267	18·9	2·5·10 <sup>-14</sup>
	0·078	-1·108	-0·426	-0·178	19·3	8·3·10 <sup>-13</sup>
	0·039	-1·409	-0·381	-0·133	18·0	5·0·10 <sup>-12</sup>
	0·0078	-2·108	-0·279	-0·031	19·8	2·9·10 <sup>-10</sup>
	0·0039	-2·409	-0·244	+0·004	18·8	1·1·10 <sup>-9</sup>
ZnCl <sub>2</sub> ·2 Thi	0·494	-0·306	-1·031	-0·783	27·7	1·1·10 <sup>-1</sup>
	0·0494	-1·306	-1·051	-0·803	23·6	2·2·10 <sup>-2</sup>
	0·00494	-2·306	-1·071	-0·823	23·0	4·9·10 <sup>-3</sup>
CdCl <sub>2</sub> ·2 Thi	0·0452	-1·344	-0·718	-0·470	20·3	3·5·10 <sup>-3</sup>
	0·0226	-1·646	-0·716	-0·468	20·2	4·0·10 <sup>-3</sup>
	0·00452	-2·344	-0·719	-0·471	20·2	3·2·10 <sup>-3</sup>
	0·00226	-2·646	-0·727	-0·479	21·5	2·0·10 <sup>-3</sup>
AgCl·5 Thi	0·233	-0·634	-0·250	-0·002	21·6	1·6·10 <sup>-14</sup>
	0·0309	-1·510	-0·129	+0·119	23·5	2·0·10 <sup>-12</sup>
	0·0116	-1·934	-0·085	+0·163	20·1	1·1·10 <sup>-11</sup>
	0·00309	-2·510	-0·036	+0·212	23·8	7·9·10 <sup>-11</sup>
	0·00116	-2·934	+0·019	+0·267	20·6	6·9·10 <sup>-10</sup>
	0·000309	-3·510	+0·061	+0·309	20·7	3·6·10 <sup>-9</sup>
AgNO <sub>3</sub> ·3 Thi	0·0279	-1·555	-0·030	+0·218	25·5	1·1·10 <sup>-10</sup>
	0·00391	-2·408	+0·050	+0·298	26·6	2·4·10 <sup>-9</sup>

Man sieht in Fig. 1 deutlich die *Zunahme der Potentiale mit der Verdünnung* bei den in Lösung sehr beständigen Komplexen AgCl, 5 Thi; AgNO<sub>3</sub>, 3 Thi und [CuThi<sub>3</sub>]Cl. Bei CdCl<sub>2</sub>, 2 Thi bemerkt man, wenn auch nicht sehr stark ausgeprägt, einen anfänglichen Anstieg und dann ein Abfallen des Potentials mit der Verdünnung, während bei ZnCl<sub>2</sub>, 2 Thi eine Abnahme des Potentials im ganzen untersuchten Intervall festzustellen ist.

Betrachtet man die *Ionenaktivitäten* der einzelnen Komplexsalze bei gleichen molaren Konzentrationen, so ergibt sich eine Reihe, die einen *Vergleich des Komplexitätsgrades* der einzelnen Verbindungen zuläßt. Nimmt man in Fig. 1 etwa den molaren Gehalt  $c = 0·01$  und

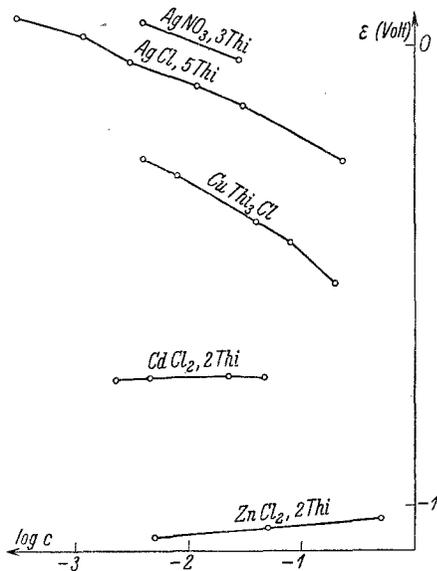


Fig. 1.

berechnet die entsprechenden Ionenaktivitäten der einzelnen Salze, so ordnen sich die Verbindungen ihrer Komplexität entsprechend wie folgt:

AgCl, 5 Thi; [CuThi<sub>3</sub>]Cl; AgNO<sub>3</sub>, 3 Thi; CdCl<sub>2</sub>, 2 Thi; ZnCl<sub>2</sub>, 2 Thi.

Ordnen wir die *Potentiale* der einzelnen *Metalle* in ihren *komplexen Thioharnstoffchloriden* (in äquivalenten Konzentrationen), so ergibt sich die Reihe

Ag, Cu, Cd, Zn,

in der jedes folgende Metall das vorhergehende aus seiner Lösung verdrängen muß. Entsprechende Versuche haben diese Reihenfolge bestätigt. Für die Metalle Nickel, Eisen, Blei und Zinn, deren Potentiale in Thioharnstoffkomplexsalzlösungen nicht untersucht worden sind, wurde die Einordnung in die Reihe durch *Fällungsversuche* bestimmt.

Durch Eintauchen von Metallstreifen in 0.2 molare Cuprotrithioharnstoffchloridlösung wurde festgestellt, daß Zink und Kadmium unedler, Eisen, Nickel, Zinn und Blei edler sind als Kupfer.

Bei einem analogen Versuch mit 0.2 molarer Silberpentathioharnstoffchloridlösung findet man Nickel edler, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Kadmium und Zink unedler als Silber.

Man erhält also unter Berücksichtigung der eben erwähnten Resultate folgende erweiterte Reihe: Ni, Ag, (Fe, Sn, Pb), Cu, Cd, Zn.

Die gegenseitige Stellung von Eisen, Zinn und Blei ist unsicher.

### Zweiter Teil: Elektrolyse-Versuche.

Für galvanotechnische Zwecke werden bekanntlich häufig komplexe Metallsalze verwendet, weil bei der Galvanostegie das Überzugsmetall in der betreffenden Lösung im allgemeinen unedler sein muß, als das zu überziehende Metall, da sonst der Niederschlag schwammig ausfällt. Für das Anreiben bzw. Ansieden hingegen muß das niederschlagende Metall edler sein als das Grundmetall. Außerdem darf anscheinend der Unterschied der Kathodententiale in letzterem Fall nicht zu groß sein, sonst wird ebenfalls die Abscheidung nicht haftend. (Eine Kupfermünze, in Silbernitratlösung eingelegt, überzieht sich mit einer nicht haftenden Schicht von schwarzem, pulvrigem Silber [Potentialunterschied

zirka 460 Millivolt], während sie in einer Silberpentathioharnstoffchloridlösung, wie ein Versuch zeigte, einen silberweißen, haften Überzug erhält [Potentialunterschied zirka 230 Millivolt].)

Es sollte festgestellt werden, ob man aus Lösungen komplexer *Thioharnstoffmetallsalze* bzw. aus Metallsalzlösungen unter *Zusatz von Thioharnstoff* praktisch brauchbare galvanische Niederschläge erhalten kann.

Von vornherein schien Thioharnstoff für die Elektrolyse besonders günstige Resultate zu garantieren. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Das komplexe Ion ist das Kation (Vorteil gegenüber KCN, KOH), folglich wird Konzentrationspolarisation weniger zu befürchten sein, da ja das metallhaltige Komplexion zur Kathode geführt wird; andererseits bedingt es auch, daß

2. überhaupt nur *ein* Metallion vorhanden ist (Vorteil gegenüber Anwendung von KCN, KOH). Man vermeidet dadurch alle Unannehmlichkeiten, die sich durch gleichzeitige Entladung des zweiten Metallions ergeben können.

3. Thioharnstoff als *Zusatz* verändert kaum das  $p_H$  der Lösung (Vorteil gegenüber KCN,  $NH_3$ , KOH und Säuren). Es wird daher von allgemeinerer Anwendbarkeit sein als Säuren oder Laugen, die nur in den Fällen verwendet werden können, wo sich weder das Grundmetall, noch das Überzugsmetall in Säure bzw. Lauge lösen.

4. Thioharnstoff ist ungiftig (Vorteil gegenüber KCN), was für Kleinbetriebe eine Rolle spielen kann.

5. Es ist nur *ein* Anion vorhanden (Vorteil gegenüber KCN, wofern nicht das reine, komplexe Zyanid verwendet wird, sondern Gemische von Metallsalzen mit Zyankali). Das Vorhandensein eines zweiten Anions in der Lösung kann unter Umständen mit der Zeit zu Störungen führen.

Die Versuche wurden mit Lösungen von Zinkdithioharnstoffchlorid, Kadmiumdithioharnstoffchlorid und Cuprotrithioharnstoffchlorid, Silberpentathioharnstoffchlorid und Silbertrithioharnstoffnitrat, ferner mit Lösungsgemischen von Nickelchlorid bzw. Zinnchlorid und Thioharnstoff vorgenommen und die erhaltenen galvanischen Überzüge mit solchen, die durch Parallelversuche mit einigen in der Technik gebräuchlichen galvanischen Bädern gewonnen worden waren, verglichen. Die Stromausbeuten für die drei erwähnten Komplexsalze, für die auch die Stromdichte-Potentialkurven aufgenommen wurden, wurden bei ruhender und

in den Fällen, wo sie kleiner als 100% waren, außerdem auch bei rotierender Kathode gemessen.

### A. Zink.

Versuche zeigten, daß man bei der Elektrolyse einer  $\frac{1}{2}$ -molaren *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* auf verschiedenen Metallen einen weißen, glänzenden, festhaftenden Überzug erhält. Das ist bemerkenswert, da aus einer analog konzentrierten *Zinkchloridlösung* der bekannte graue, knollige, nur an einzelnen Stellen haftende *Zinkniederschlag* erzielt wird. Da, wie im ersten Teile gezeigt wurde, der *Zinkthioharnstoffkomplex* in Lösung vollständig zerfallen ist, war zu erwarten, daß ein bloßer *Zusatz von Thioharnstoff* zu einer *Zinkchloridlösung* die gleiche Wirkung haben muß wie die Verwendung einer Lösung von *Zinkdithioharnstoffchlorid*. Diese Annahme konnte bestätigt werden. Gleichzeitig wurde versucht festzustellen, ob ein ganz bestimmtes Verhältnis von Thioharnstoff zu Zinkchlorid vielleicht ein Optimum der Wirkung ergäbe. Die Niederschläge aus thioharnstoffhaltigen Lösungen zeigen bei Änderung des Verhältnisses  $\text{ZnCl}_2$ :Thi keinen bemerkenswerten Unterschied, ein Optimum konnte also nicht beobachtet werden. Es wurden daher alle weiteren Untersuchungen fallweise mit dem Salz  $\text{ZnCl}_2$ , 2 Thi oder mit Mischungen von  $\text{ZnCl}_2$  und Thi im molaren Verhältnis 1  $\text{ZnCl}_2$  : 2 Thi vorgenommen.

Zur Feststellung der optimalen *Stromdichte* und *Konzentration* wurden folgende Versuche angestellt: Eine konzentrierte ( $\frac{1}{2}$ -molare) *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* wurde elektrolysiert und die Stromdichte von 1 bis auf 50  $\text{MA}/\text{cm}^2$  gesteigert, wobei stets schöne, weiße Niederschläge entstanden. Bei weiterer Steigerung der Stromdichte auf 100  $\text{MA}$  erscheinen schwarze Flecken. Eine zehnfach verdünntere (0.05 molare) *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* gibt schon bei 1  $\text{MA}$  keinen weißen, sondern einen grauen Überzug (bei 50  $\text{MA}$  schwarze Flecken). Auf Grund dieser Feststellung wurden Niederschläge auf verschiedenen Grundmetallen unter Anwendung einer  $\frac{1}{2}$ -molaren *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* bei einer Stromdichte von 50  $\text{MA}$  pro Quadratcentimeter hergestellt.

Alle Niederschläge sind weiß (nur in vereinzelt Fällen hellgrau) und gut haftend, es ergeben sich nur unbedeutende Unterschiede in der Körnung (Glanz), die wahrscheinlich auf geringe Unebenheiten der Kathodenbleche, die mit Säure dekapiert, jedoch nicht poliert waren, zurückzuführen sind.

Die gleichen Resultate wurden erhalten, wenn man nicht das reine Salz  $\text{ZnCl}_2$ , 2 Thi, sondern einfach *Zinkchlorid* und *Thioharnstoff* zusammen in entsprechender Menge (z. B.  $\frac{1}{4}$  Mol *Zinkchlorid* und  $\frac{1}{2}$  Mol *Thioharnstoff* im Liter Wasser) löste und unter gleichen Bedingungen wie früher (50  $\text{MA}$  Stromdichte) elektrolysierte.

Auch wenn man der Lösung Lauge bis beiläufig zu dem Punkte, in dem *Zinkhydroxyd* ausfällt (zirka  $\frac{1}{1000}$  Mol pro Liter), bzw. Säure in einer Menge, daß sich *Zink* noch nicht merkbar löst (ebenfalls zirka  $\frac{1}{1000}$  Mol pro Liter), zufügt, bleiben die Resultate unverändert günstig (weiße Überzüge).

Aus 0·7 Mol Zinkchloridlösung hingegen erhält man schon bei geringerer Stromdichte (5 MA) fast durchwegs graue und schlecht haftende Überzüge.

Mit einem von LANGBEIN in PFANHAUSERS „Die elektrolytischen Metallniederschläge“<sup>55</sup> angegebenen Zinkbad (200 g  $ZnSO_4$  + 40 g  $Na_2SO_4$  + 10 g  $ZnCl_2$  + 5 g  $H_3BO_3$  + 1 g  $H_2O$ ) erhält man mit der dort angegebenen Stromdichte (5 MA) im allgemeinen gleich gute Überzüge wie aus Zinkdithioharnstoffchloridlösung. Auch bei dem LANGBEINSCHEM Bade kann übrigens die Stromdichte ebenso gut auf 50 MA gesteigert werden.

Die dem Kapitel „Zink“ beigegebenen, mikroskopisch aufgenommenen Bilder zeigen, daß die Niederschläge aus Zinkdithioharnstoffchloridlösung etwas feinere Struktur aufweisen als die aus der LANG-

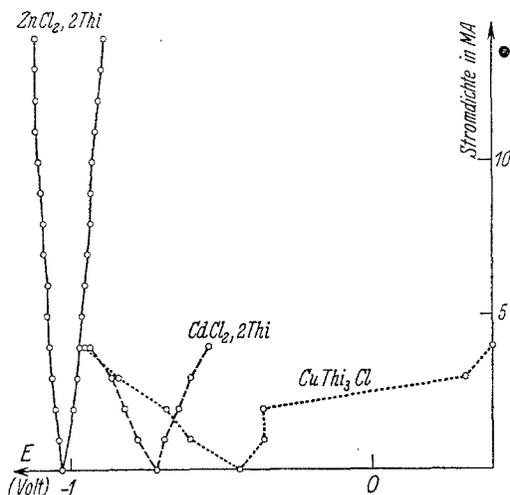


Fig. 2.

BEINSCHEM Lösung. Außerdem werden die Niederschläge aus dem in PFANHAUSER angegebenen Bad im Laufe einiger Monate schwach grau, während die Überzüge aus Zinkdithioharnstoffchloridlösung fast unverändert weiß bleiben.

Die Niederschläge am Blei sind im allgemeinen streifenförmig, was auf die Struktur der verwendeten Bleibleche zurückzuführen sein dürfte.

Versuche, Thioharnstoff als Zusatz durch Harnstoff oder Azetamid zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Die Niederschläge zeigten das Aussehen der aus reiner Zinkchloridlösung erhaltenen Überzüge (grau).

Es wurden nun die Werte für die Stromdichte-Potentialkurven (Fig. 2) der  $\frac{1}{2}$ -molaren Zinkdithioharnstoffchloridlösung aufgenommen (Anode und Kathode: Zink.)

<sup>55</sup> 6. Aufl., Berlin 1922, Verlag Springer, S. 540.

Tabelle 9.

Stromdichte in $MA/cm^2$	Kathoden- potential	Anoden- potential
0	— 1·030 Volt	— 1·030 Volt
1	— 1·042 „	— <sup>56</sup> „
2	— 1·050 „	— 0·991 „
3	— 1·061 „	— 0·980 „
4	— 1·073 „	— 0·971 „
5	— 1·077 „	— 0·963 „
6	— 1·073 „	— 0·953 „
7	— 1·085 „	— 0·943 „
8	— 1·083 „	— 0·932 „
9	— 1·095 „	— 0·932 „
10	— 1·100 „	— 0·918 „
11	— 1·110 „	— 0·913 „
12	— 1·112 „	— 0·901 „
13	— 1·111 „	— 0·891 „
14	— 1·111 „	— 0·885 „

Von derselben Lösung wurden auch die *Stromausbeuten* mit Hilfe eines Silbervoltameters bei 50 *MA* Stromdichte bestimmt.

*Kathod. Stromausbeute:* Gewicht des Ag-Niederschlags 0·1680 g  
 „ „ Zn- „ 0·0480 „  
 Ausbeute . . . . . 95·6%.

Mit rotierender Kathode {  
 (zirka 1000 Touren pro Minute) {  
 Gewicht des Ag-Niederschlags 0·2307 g  
 „ „ Zn- „ 0·0662 „  
 Ausbeute . . . . . 94·8%.

(Als rotierende Kathode wurde ein Nickelzylinder, auswechselbar an der Achse eines Motors befestigt, verwendet.)

*Anod. Stromausbeute:* Gewicht des Ag-Niederschlags 0·1680 g  
 Gewichtsabnahme der Zn-Anode 0·0521 „  
 Ausbeute . . . . . 102·2%.

Daß die anodische Stromausbeute größer als 100% ist, ist durch die stärkere Lösung der Zinkanode infolge der schwachsauren Reaktion der Lösung ( $p_H = 6.0$  [mit *p*-Nitrophenol]) bedingt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, Zinkdithioharnstoffchloridlösungen geben mindestens ebenso schöne Niederschläge wie das bei PFANHAUSER angegebene Bad.

### B. *Kadmium.*

Eine günstige Wirkung eines *Thioharnstoffzusatzes* zu einer *Kadmiumchloridlösung* konnte nicht festgestellt werden, da schon aus reiner *Kadmiumchloridlösung* weiße Niederschläge erhalten werden, bzw. auch die geringere Löslichkeit des Komplexsalzes gegenüber dem *Kadmiumchlorid* einen negativen Einfluß ausübt.

<sup>56</sup> Fehlerhafter Wert ausgeschieden.

In Tabelle 10 sind die Werte für die *Stromdichte-Potentialkurven* von 0·05 molarer Kadmiumdithioharnstoffchloridlösung enthalten. Anode und Kathode: Kadmium.

Tabelle 10.

Stromdichte	Kathodenpotential	Anodenpotential
0	— 0·716 Volt	— 0·716 Volt
1	— 0·780 „	— 0·691 „
2	— 0·821 „	— 0·641 „
3	— 0·862 „	— 0·599 „
4	— 0·936 „	— 0·543 „

Die *Kathoden-Potentialkurve* ist bedeutend weniger steil als die bei Zink, wie Fig. 2 zeigt.

*Stromausbeuten* von 0·05 molarer Kadmiumdithioharnstoffchloridlösung bei 3 MA Stromdichte:

Mit rotierender Kathode	{	<i>Kathod. Stromausbeute:</i> Gewicht des Ag-Niederschlag	0·1121 g
		„ „ Cd- „	0·0405 „
		Ausbeute . . . . .	69·4%
		Gewicht des Ag-Niederschlag	0·0711 g
		„ „ Cd- „	0·0371 „
		Ausbeute . . . . .	100%
		<i>Anod. Stromausbeute:</i> Gewicht des Ag-Niederschlag	0·1121 g
		Gewichtsverlust der Cd-Anode	0·0583 „
		Ausbeute . . . . .	99·8%;

( $p_{\text{H}} = 6·5$  [mit *p*-Nitrophenol]).

### C. Kupfer.

Mit einer konzentrierten  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung (0·2 molar) erhält man gute Resultate, doch darf man mit der Stromdichte nicht über 2 MA gehen; bei höheren Stromdichten wird die Abscheidung schwarz. Außerdem setzt sich dann an der Anode ein weißer Niederschlag (Cupromonothioharnstoffchlorid?) ab, der die Badspannung unnötig steigert und die anodische Lösung des Kupfers verhindert. Bei geringerer Konzentration erhält man selbst mit 1 MA Stromdichte nicht befriedigende Werte.

Auf Zink haftet das Kupfer natürlich nicht, da es ja viel edler ist. Wohl aber erhält man beim Eintauchen von Kadmium in die 0·2 molare Cuprotrithioharnstoffchloridlösung einen festhaftenden Überzug (geringerer Potentialunterschied?).

Zum Vergleich wurden Niederschläge aus einem von PFANHAUSER<sup>57</sup> angegebenen Bad (20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 20 g  $\text{NaHSO}_3$  + 20 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  + 20 g KCN + 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei einer Stromdichte von 3 MA hergestellt. Die Resultate sind ähnlich den aus 0·2 molarer Cuprotrithioharnstoffchloridlösung erhaltenen.

Sehr interessante Resultate ergeben sich, wenn man dem PFANHAUSER<sup>57</sup>SCHEN Bad Thioharnstoff (im Verhältnis Cu : Thi = 1 : 3) zusetzt.

<sup>57</sup> l. c., S. 408.

Man erhält teilweise andere Farbtöne (*violett*), und außerdem war auffällig, daß die Bildung des beim zyankalischen Bad reichlich auftretenden, sehr störenden *Anodenschlammes* nach erfolgtem Zusatz gänzlich *unterblieb*. Erwähnenswert ist, daß sich durch den Thioharnstoffzusatz die *Cuprionenaktivität nicht ändert*, da auch in der vorliegenden Lösung  $E = -0.856$  Volt, also  $E_h = -0.608$  Volt, gefunden wurde, in Übereinstimmung mit den Angaben von PFANHAUSER<sup>58</sup> für  $0.1 n K_2[Cu(CN)_6]$ .

Werte für die *Stromdichte-Potentialkurven* (Fig. 2) von 0.2 molarer Cuprotrithioharnstoffchloridlösung (Anode und Kathode: Kupfer):

Tabelle 11.

Stromdichte	Kathodenpotential	Anodenpotential	Anmerkung
0	— 0.441 Volt	— 0.441 Volt	
1	— 0.606 „	— 0.360 „	
2	— 0.679 „	— 0.361 „	Auf der Anode weißer Belag.
3	— 0.839 „	+ 0.311 „	Auf der Kathode außerdem schwarze Flecken.
4	— 0.952 „	+ 0.400 „	

Die *Kathoden-Potentialkurve* hat eine sehr geringe Steilheit, was ebenfalls das Vorhandensein eines Komplexsalzes bestätigt. Die *Anoden-Potentialkurve* hat bei 2 MA einen deutlichen Knick, der durch das Auftreten des weißen Belages auf der Anode erklärlich ist.

*Kathod. Stromausbeute* von 0.2 molarer  $[CuThi_3]Cl$  Lösung bei 1 MA Stromdichte:

Gewicht des Ag-Niederschlags	0.0510 g
„ „ Cu- „	0.0301 „
Ausbeute . . . . .	100%

Man kann wieder sagen, daß sich Cuprotrithioharnstoffchloridlösungen ebensogut zur Verkupferung eignen wie die üblichen zyankalischen Bäder, wenn man das bei PFANHAUSER angegebene Bad als maßgebenden Vertreter der in der Technik verwendeten Bäder ansieht.

### D. Silber.

Zur Untersuchung gelangten die Verbindungen  $AgThi_3Cl$  und  $AgThi_3NO_3$ . Die verwendete Stromdichte betrug  $2 MA/cm^2$ ; bei höheren Stromdichten wird die Abscheidung schwarz. Der Niederschlag auf Ni ist schön weiß, da Ni in der thioharnstoffhaltigen Lösung edler ist als Ag. Die Niederschläge auf allen anderen Metallen sind grau, auf Zn sogar schwarz. (Aus einer zirka 0.4 molaren  $AgNO_3$ -Lösung erhält man bei einer Stromdichte von  $2 MA/cm^2$  fast nur schwarze und nicht haftende Überzüge.)

Mit einem zyankalischen Bad ( $2.5 g AgCN + 2.5 g KCN + 100 cm^3 H_2O$ ) erhält man bei einer Stromdichte von  $2 MA/cm^2$  die besten Resultate; alle Niederschläge sind weiß und, ausgenommen diejenigen am Zn, gut

<sup>58</sup> l. c., S. 92.

haftend. Das zyankalische Bad bewährt sich somit besser als die  $\text{AgThi}_3\text{Cl}$ -Lösung.

Diese Lösung kann jedoch mit Erfolg zur Anreibeversilberung von Kupfer verwendet werden.

Die Niederschläge aus einer 0.025 molaren  $\text{AgThi}_3\text{NO}_3$ -Lösung (bei einer Stromdichte von 1 MA) sind mit Ausnahme derjenigen auf Ni schwarz und unbrauchbar, was wohl auf die geringe Konzentration (geringe Löslichkeit) des Komplexsalzes zurückzuführen sein dürfte. Jedoch konnte auch diese Lösung zur Anreibeversilberung von Kupfer dienen.

*Stromausbeuten* der 0.025 molaren  $\text{AgThi}_3\text{NO}_3$ -Lösung bei einer Stromdichte von 1 MA/cm<sup>2</sup>:

<i>Kathod. Stromausbeute:</i>	Gewichtszunahme im Coulombmeter	0.0050 g
	„	der Ag-Kathode 0.0050 „
	Ausbeute . . . . .	100% <sub>0</sub> ;
<i>Anod. Stromausbeute:</i>	Gewichtszunahme im Coulombmeter	0.0050 g
	„	der Ag-Anode 0.0045 „
	Ausbeute . . . . .	90% <sub>0</sub> .

### E. Nickel.

Da die Vernicklung der wichtigste Zweig der Galvanostegie ist, wurde auch versucht festzustellen, ob *Thioharnstoff als Zusatz zu Nickelsalzlösungen* von Vorteil ist. Es wurde zunächst angestrebt, bei Verwendung von Nickelkathoden ein Optimum der Zusatzmenge an Thioharnstoff zu finden.

Obwohl der Nickelthioharnstoffkomplex vollständig zerfallen ist (wie ganz rohe Potentialmessungen ergaben), zeigt sich doch wie bei Zink, daß die Niederschläge aus thioharnstoffhaltigen Lösungen schöner sind. Die besten Resultate erhält man etwa bei einem Verhältnis Ni : Thi = 1 : 14.

Auf anderen Kathoden erhält man dagegen schwarzgrüne Niederschläge.

Zum Vergleich wurden Niederschläge aus einem von PFANHAUSER<sup>59</sup> angegebenen Bad (55 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$  + 25 g  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  + 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NH}_3$ ; Stromdichte 3 MA) hergestellt. Die Niederschläge aus thioharnstoffhaltiger Nickelsalzlösung sind schwarz oder grau und schlecht haftend, während diejenigen aus PFANHAUSER'S Bad silberweiß sind.

Der Mißerfolg mit thioharnstoffhaltiger Lösung kann nicht wundernehmen. Nickel ist, wie im ersten Teil der Arbeit gesagt, in Thioharnstoffsalzlösungen edler als die verwendeten Grundmetalle. Es fällt also freiwillig Nickel aus, u. zw., wie sich zeigt, in der schwarzen feinverteilten Form.

### F. Zinn.

Schließlich wurde die Wirkung eines Thioharnstoffzusatzes zu Zinnchloridlösung ( $\text{SnCl}_4$ ) erprobt (Stannodithioharnstoffchlorid löst sich nicht klar in Wasser).

<sup>59</sup> l. c., S. 347.

Ein Optimum für die Thioharnstoffmenge ließ sich nicht feststellen, darum wurden Niederschläge auf verschiedenen Kathoden aus einer willkürlich gewählten Lösung, die  $\frac{1}{4}$  Mol Zinnchlorid und  $\frac{1}{2}$  Mol Thioharnstoff im Liter enthielt, und zum Vergleich aus  $\frac{1}{4}$  molarer Zinnchloridlösung hergestellt.

Dabei zeigte sich, daß der Thioharnstoffzusatz keine Verbesserung des Aussehens der Niederschläge bewirkt. Aus einem von PFANHAUSER<sup>60</sup> angegebenen Bad (25 g NaOH + 10 g KCN + 25 g SnCl<sub>2</sub> + 1 l H<sub>2</sub>O) erhält man bei einer Stromdichte von 2 MA weitaus bessere Resultate als aus thioharnstoffhaltiger Zinnchloridlösung. Im Gegensatz zum Verhalten einer gewöhnlichen Zinnchloridlösung kann man aber durch *einfaches Eintauchen* von Kupfer in die *thioharnstoffhaltige* SnCl<sub>2</sub>-Lösung gut haftende, weiße, glatte und glänzende Niederschläge erhalten.

### Ergebnisse des II. Teiles.

0.5 molare *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* kann an Stelle der üblichen Zinkbäder (mit Natriumsulfat und Borsäure) bei Verwendung von Stromdichten bis zu 50 MA/cm<sup>2</sup> mit mindestens ebenso gutem Erfolg verwendet werden. Man erhält niemals den bei anderen Zinkbädern zuweilen auftretenden grauen, knolligen Zinkniederschlag. Anstatt des reinen Salzes kann gleich gut eine *Mischung von Zinkchlorid und Thioharnstoff* gebraucht werden.

Das *Kadmiumdithioharnstoffchlorid* eignet sich nicht gut für die Elektrolyse, da es zu wenig löslich ist.

0.2 molare *Cuprotrithioharnstoffchloridlösung* kann an Stelle der üblichen zyanalkalischen Bäder bei Stromdichten bis zu 2 MA/cm<sup>2</sup> mit gleich gutem Erfolg gebraucht werden und hat den Vorteil, ungiftig zu sein.

0.39 molare *Silberpentathioharnstoffchloridlösung* und 0.025 molare *Silbertrithioharnstoffnitratlösung* können für die elektrolitische Niederschlagung mit Erfolg nur auf Ni, zur Anreibeversilberung auf Cu verwendet werden.

Ein Zusatz von Thioharnstoff zu *Nickelsalzlösungen* hat sich nicht bewährt, da Nickel in Gegenwart von Thioharnstoff edler ist als die anderen Metalle, wie auch schon aus der angegebenen Spannungsreihe ersichtlich ist.

Zusatz von Thioharnstoff zu *Stannisalzlösung* bringt keinen Vorteil, doch eignet sich eine thioharnstoffhaltige Stannichloridlösung zur Anreibeverzinnung von Kupfer, ebenfalls in Übereinstimmung mit der angegebenen Spannungsreihe.

<sup>60</sup> l. c.

### Zusammenfassung.

1. Messungen der *Potentiale* von Kupfer, Silber, Kadmium und Zink gegen die Lösungen ihrer komplexen *Thioharnstoffsalze* bestätigten zunächst die schon von früheren Autoren auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen getroffene Annahme, daß nur die Cupro- und Silberkomplexe stabil sind, während die Kadmium- und Zinkverbindung in ihren Lösungen, insbesondere in höheren Verdünnungen, weitgehend oder gänzlich in ihre Komponenten aufgespalten sind.

2. Der Vergleich der aus den gefundenen Potentialen errechneten *Ionienaktivitäten* der untersuchten Komplexsalze bei gleichen molaren Konzentrationen ergibt folgende absteigende Reihe für ihren *Komplexitätsgrad*:  $[\text{AgThi}_3]\text{Cl}$ ;  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ ;  $[\text{AgThi}_3]\text{NO}_3$ ;  $\text{CdCl}_2$ , 2 Thi;  $\text{ZnCl}_2$ , 2 Thi.

3. Die Ordnung der *Potentiale* der einzelnen *Metalle* in ihren *komplexen Thioharnstoffchloriden* (in äquivalenten Konzentrationen) sowie *Fällungsversuche* (für die nicht potentiometrisch untersuchten Metalle Nickel, Blei, Eisen und Zinn) ergeben die Reihe: Ni, Ag (Fe, Sn, Pb), Cu, Cd, Zn, in der jedes folgende Metall das vorhergehende aus seiner Lösung verdrängen muß; die gegenseitige Stellung von Eisen, Zinn und Blei ist unsicher.

4. Die Metallionenaktivitäten der Komplexsalze der edlen Metalle Silber und Kupfer weisen einen absoluten *Anstieg beim Verdünnen* der Lösungen auf; beim Kadmium findet man diesen Effekt noch schwach angedeutet in höheren Konzentrationen, beim Zink nicht mehr.

5. Versuche zur *elektrolytischen Abscheidung* einiger Metalle aus den Lösungen ihrer komplexen Thioharnstoffsalze auf verschiedenen Metallkathoden ergaben, daß *Cuprotrithioharnstoffchloridlösung* und *Zinkdithioharnstoffchloridlösung* — an Stelle der letzteren auch ein bloßer *Zusatz* von *Thioharnstoff* zu einer *Zinkchloridlösung* — mit gutem Erfolg an Stelle der üblichen Bäder verwendet werden können, während *Nickel-* und *Zinnsalzlösungen* entsprechend der Stellung dieser Metalle in der obigen Spannungsreihe auch bei Thioharnstoffzusatz kein günstiges Ergebnis liefern. Dagegen eignet sich die *thioharnstoffhaltige Stannialsalzlösung* sowie eine *Silberpentathioharnstoffchlorid-* oder *Silbertrithioharnstoffnitratlösung* zur *Anreibeverzinnung* bzw. *Anreibeversilberung* von Kupfer.

Bei den Elektrolyseversuchen wurden auch die *Stromausbeuten* bestimmt und die *Stromdichte-Potentialkurven* aufgenommen.

\*

Kurz vor der Beförderung dieser Arbeit, die schon seit Weihnachten 1933 fertig vorliegt (vgl. Dissertation G. REIMER, Universität Wien, Dezember 1933), zum Druck erschien eine knappe Mitteilung (A. GOCKEL, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 302) über die Verwendbarkeit einiger Metall-Thioharnstoffsalze für galvanische Zwecke.

Zum Schlusse sei noch Herrn DR. E. JUSA für die photographischen Aufnahmen auch an dieser Stelle bestens gedankt.