

Die Anwendung gesteuerter Elektroden auf die elektrolytische Herstellung von innigen pulverförmigen Gemischen aus Eisen und Kupfer¹.

Von
G. F. Hüttig und R. Machenschalk.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der
Technischen Hochschule Graz und den Laboratorien des Metallwerkes
Plansee, Reutte/Tirol.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Eigenschaften von Phasen, die aus einem relativ grobteiligen Gemisch zweier sich gegenseitig chemisch nicht beeinflussender Komponenten bestehen, lassen sich aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten und ihrem Mischungsverhältnis vorausberechnen². In dem Maße als das Gemisch feinteiliger ist, werden Eigenschaften beobachtet („konstitutiv bedingte Eigenschaften“), welche sich nicht mehr nach einer Mischungsregel aus den Eigenschaften der Komponenten voraussagen lassen und welche zuweilen von denjenigen der beiden Einzelkomponenten stark abweichen. „Je feinteiliger ein Gemisch ist, desto mehr nähern sich seine Eigenschaften derjenigen einer chemischen Verbindung“, ist eine These, die bereits vor etwa zwei Jahrzehnten *R. Willstätter* geprägt hat.

¹ Der Plan für die vorliegende Arbeit wurde im Juli 1951 unter Beteiligung des auf elektrochemischem und metallurgischem Gebiete führenden Forschers *Robert Müller* (geb. 9. März 1897 in Graz/Steiermark), ehemaliger ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, aufgestellt. Am 5. August 1951 starb *Robert Müller* in Cassel an den Folgen eines Autounfalles. Die vorliegende Arbeit ist dem Andenken dieser schaffensfreudigen, in der Blüte der Jahre dahingerafften Forscherpersönlichkeit gewidmet.

² Vgl. die Behandlung dieses Problems bei *K. Torkar*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 160 (1952). — *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*, Angew. Chem. **64**, 41 (1952) u. a. O.

Die chemische Forschung hat sich mit diesem reizvollen, auf der kontinuierlichen Brücke zwischen Gemischen einerseits und chemischen Verbindungen bzw. Lösungen andererseits liegenden Neuland bis jetzt auffallend wenig beschäftigt. Hingegen macht die neuere Technik von den in dieser Richtung liegenden Möglichkeiten in bewußter Weise Gebrauch. Eisen und Kupfer können bei Zimmertemperatur keine festen Lösungen³ und schon gar nicht chemische Verbindungen bilden. Eine Phase, die aber aus einem innigen Gemisch dieser beiden Metalle aufgebaut ist, kann neue, technisch sehr wertvolle Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen zeigen. Da solche Eigenschaftswerte weit außerhalb der aus der Mischungsregel errechneten Werte liegen können, liegen hier nicht additive, sondern konstitutiv bedingte Eigenschaften vor.

In anorganisch-präparativer Beziehung ist hier die Aufgabe erwachsen, Pulver oder kompakte Stoffe herzustellen, die aus Eisen und Kupfer in einem gewünschten Mischungsverhältnis bestehen und diese beiden Metalle möglichst feinteilig und in idealer Durchmischung enthalten. Diese technische Forderung hat unter anderem zu der Anwendung des sogenannten „Tränkverfahrens“ geführt, wobei ein durch Sintern von Eisenpulver entstandener Skelettkörper oberhalb der Schmelztemperatur des Kupfers und unterhalb derjenigen des Eisens in die Kupferschmelze eingetaucht wird und sich hierbei mit Kupfer vollsaugt⁴. Laboratoriumsmäßig wurden wohl die feinteiligsten (auch elektronenmikroskopisch geprüften) Eisen/Kupfer-Gemische von *A. Vidmajer*⁵ erhalten, indem unter bestimmten Umständen die Oxalate des Eisens und Kupfers gemeinsam gefällt und dann zu den Metallen reduziert wurden.

Gelegentlich der Internationalen Pulvermetallurgischen Tagung in Graz, 1948, hat *Robert Müller* gemeinsam mit *H. Krainer*⁶ über die elektrolytische Herstellung von Metallegierungen mit gesteuerten Elektroden berichtet. Die Bildung der Legierung erfolgt durch gleichzeitige elektrolytische Abscheidung der Metalle aus einer wäßrigen Lösung der Salzgemische. Während die aus den erstarrten Schmelzen entstandenen Legierungen angesichts der hohen Bildungstemperatur fast immer in ihrem stabilen Zustand erhalten werden, können solche bei niederen Temperaturen vereinigten Metalle noch aktive, also thermo-

³ Vgl. hierzu *T. S. Hutchison* und *J. Reekie*, *Physic. Rev.* (2) **83**, 854 (1951).

⁴ *P. Schwarzkopf*, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 218 (1950). — *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Berg- u. hüttenmänn. Mh.* **94**, 284 (1949). — *A. Vidmajer*, *Mh. Chem.* **83**, 664 (1952).

⁵ *A. Vidmajer*, bisher unveröffentlicht.

⁶ *R. Müller* und *H. Krainer*, bisher nur auszugsweise veröffentlicht in der *Österr. Chemiker-Ztg.* **49**, 179 (1948). — Vgl. auch *R. Müller*, *Allgemeine und technische Elektrometallurgie*. Wien: Springer-Verlag, 1932.

dynamisch instabile Zustände aufweisen. Es lag nun der Gedanke nahe, daß es auf dem gleichen Wege möglich sein könnte, auch solche Metallpaare, welche bei Zimmertemperatur zu keinerlei gegenseitiger Löslichkeit oder chemischer Verbindungsbildung befähigt sind, in einen — thermodynamisch allerdings auch instabilen — Zustand einer gegenseitigen kolloiddispersen Durchdringung überzuführen. Über die diesbezüglichen Versuche, welche an dem technisch interessierenden System Eisen/Kupfer durchgeführt wurden, wird im nachfolgenden berichtet. Die beiden Metalle, welche gemeinsam abgeschieden werden sollen,

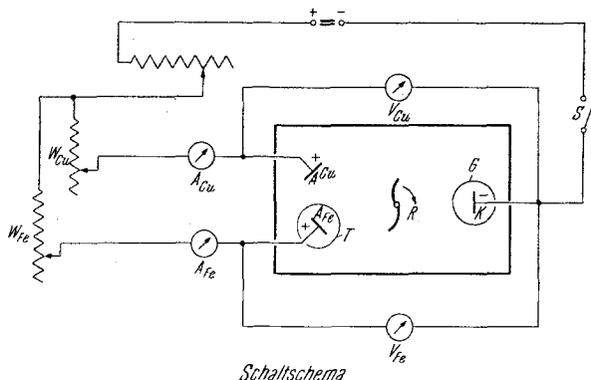


Abb. 1. Schaltschema.

K : Kathode, A_{Cu} : Cu-Anode, A_{Fe} : Fe-Anode, W_{Cu} : Widerstand am Cu-Stromkreis, W_{Fe} : Widerstand am Fe-Stromkreis, R : Rührer, T : Tondiaphragma, G : Auffanggefäß, S : Schalter, $A_{Cu, Fe}$: Amperemeter, $V_{Cu, Fe}$: Voltmeter.

werden jedes für sich als lösliche Anode einer gemeinsamen Kathode gegenübergestellt und jeder Anode ein regulierbarer Widerstand vorgeschaltet. Man kann nun bei der Elektrolyse das Verhältnis der beiden Widerstände so einstellen („steuern“), daß der Strom in einem ganz bestimmten beabsichtigten Verhältnis durch die beiden Anoden hindurchgeht und damit die Anodenmetalle in dem gewünschten Verhältnis löst.

Die Beschaffenheit der kathodischen Abscheidung ist von vielen verschiedenartigen Einflüssen abhängig. Insofern es sich um die Abscheidung eines einzigen Metalls handelt, bringt die Literatur vielseitige Hinweise, die eine feine pulverförmige Abscheidung begünstigen⁷.

⁷ *F. Foerster* und *O. Seidel*, Z. Elektrochem. **5**, 508 (1899) (auflockernde Wirkung von Kolloidzusätzen). — *B. Speed* und *G. W. Elmen*, Trans. Amer. Inst. electr. Engr. **47**, 429 (1928) und *J. Rossmann*, Metal. Ind. N. Y. **30**, 321, 396, 436, 468 (1932) (Forderung hoher Stromdichten und rascher Umlauf des Elektrolyten). — *D. W. Drumiler*, *R. W. Moulten* und *G. L. Putnam*, Ind. Engng. Chem. **42**, 2099 (1950) (detaillierte Angaben über Stromdichte,

Robert Müller stellt als Bedingung für eine pulverförmige Abscheidung die Förderung der Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung und die Herabsetzung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Die Keimbildung wird durch hohe Stromdichte an der Kathode begünstigt. Die Maßnahmen, welche die Wachstumsgeschwindigkeit herabsetzen, sind die folgenden: Niedrige Ionenkonzentration an der Kathode, Anwesenheit von Elektrolyten mit kleiner Dissoziationsgeschwindigkeit (Komplexsalze), niedrige Temperaturen, Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung, beispielsweise durch kleine Zusätze edler Metalle, Zusatz solcher Kolloide, welche die Pulverbildung begünstigen und die sich allenfalls erst an der Kathode (schwer lösliche Metallhydroxyde) bilden, geeignete Wahl der Anionen und des Lösungsmittels.

Die Literaturstellen, die sich auf eine *gemeinsame* Abscheidung verschiedener Metalle beziehen, bemühen sich (wie z. B. in der Galvanostegie) um eine kompakte festhaftende Abscheidung und es werden nur Systeme beschrieben, die im festen Zustand vollkommen oder teilweise ineinander löslich sind. Metalle, die in der Spannungsreihe voneinander weit entfernt stehen, werden sich im allgemeinen nicht gemeinsam abscheiden lassen. Aber auch dort, wo diese Voraussetzung nicht zutrifft, wird das Mischungsverhältnis in der Abscheidung praktisch nur wenig einflußbar sein. Das von *R. Müller* und *H. Krainer*⁶ entwickelte Verfahren (vgl. Abb. 1) setzt diese Einschränkungen weitgehend herab und ist bereits mit Erfolg auf die Legierungsbildung in den Systemen Cu/Cd und Cu/Pb angewendet worden.

Das Schaltschema der von uns verwendeten Anordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Kathode bestand aus einem Kupferblech 1×5 cm. Das an dieser zur Abscheidung gebrachte Metallpulver war sehr aktiv und gegenüber der Atmosphäre aber auch gegenüber dem stromlosen Elektrolyten sehr anfällig. Um diese Einflüsse bis zur Untersuchung oder weiteren Verarbeitung des Pulvers auszuschalten, wurde das von der Kathode abfallende Pulver in einem Glasfiltertiegel aufgefangen, dessen Boden mit einem gut eingepaßten und mit der Kathode leitend verbundenen Kupferblech bedeckt war. In diesem Zustand erfolgte auch das Verdrängen (Auswaschen) der Elektrolytflüssigkeit auf einer Nutsche bis zur Einführung des Glasfiltertiegels in die Trocknungseinrichtung. Das Trocknen erfolgte durch Einstellen in einen weithalsigen Rundkolben, der seinerseits in einem Jenaer Luftbad stand; durch einen doppelt durchbohrten Verschuß wurde ein weitgehend gereinigter und getrockneter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. — Die

Konzentrationen und Temperaturen). — *H. Fischer*, Z. Metallkunde **39**, 204 (1948); **41**, 151 (1950) (Wirkung von Inhibitoren); **39**, 161 (1948) (Zusammenhänge zwischen Form und Abscheidungsbedingungen). — *N. Ibl* und *G. Trümpler*, Helv. chim. Acta **33**, 1370 (1950) (Einfluß mechanischer Hindernisse in unmittelbarer Nähe der Kathode). — *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie. Wiesbaden: W. Klemm-Verlag. 1943 (Vermeidung der Passivierung an der löslichen Anode durch Überlagerung eines Wechselstromes über den Gleichstrom).

Kupferanode tauchte direkt in das Elektrolytbad. Die Eisenanode war von einem Tondiaphragma umgeben, innerhalb dessen sich lediglich eine Eisensalzlösung befand. Bei den späteren Versuchen wurde zwischen die Kathode und den negativen Pol der Stromquelle ein Induktorium eingeschaltet, dessen Aufgabe es war, den Strom kontinuierlich zu unterbrechen.

Aus dem getrockneten Pulver wurden in einer Handpresse unter stets den gleichen Bedingungen mit einem Druck von ungefähr 1 t/qcm Preßlinge hergestellt und sofort anschließend in einem weitgehend gereinigten Wasserstoffstrom zunächst 3 Stdn. bei 400° und eine weitere Std. bei 900° gesintert. Genau die gleiche Vorbehandlung erfuhren die durch Mischung der Pulver hergestellten Vergleichsproben.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe angegeben, bei welcher sich die erhaltenen Abscheidungen durch ihre prozentuale Zusammen-

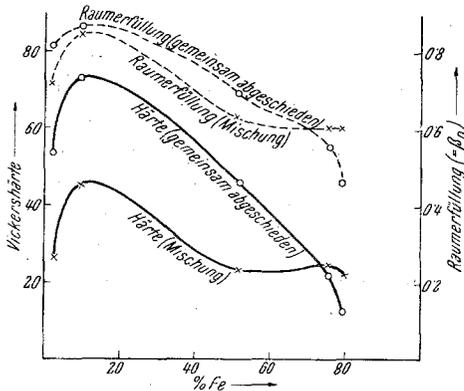


Abb. 2. Vergleich der Härte und Raumerfüllung von Sinterkörpern, bestehend aus Eisen und Kupfer, hergestellt: a) durch gemeinsame elektrolytische Abscheidung, b) durch Mischen der Pulver.

setzung unterscheiden. Als Anoden wurden Sinterlinge aus elektrolytisch hergestelltem Eisen bzw. Kupfer verwendet, die im Metallwerk Plansee in Form von Zerreißstäben hergestellt waren. In der Kolonne 2 ist die Zusammensetzung des Elektrolyts angegeben. Den Kolonnen 3 bis 8 kann man die Stromstärke (Amp.) bzw. die Stromdichte d (Amp./qdm) an der Eisenanode bzw. an der Kupferanode bzw. an der Kathode entnehmen. Die Kolonnen 9

und 10 geben die Spannung zwischen der Kathode einerseits und der Eisen- bzw. Kupferanode andererseits an. Die Kolonne 11 gibt den Prozentgehalt an Fe der Abscheidung an, wie er sich nach dem *Faradayschen* Gesetz errechnen würde, die Kolonne 12 den *tatsächlich* analytisch festgestellten Gehalt (der Kupfergehalt ist jedesmal die Differenz gegen 100). In der Kolonne 13 sind die durch mikroskopische Untersuchungen ergänzten Beobachtungen über die Beschaffenheit der Abscheidung eingetragen.

Von den aus diesen Abscheidungen hergestellten und gesinterten Preßlingen wurden die Dichte (bzw. die Raumerfüllung = beobachtete Dichte/durch theoretische Dichte des kompakten Körpers), ferner die Vickershärte mit Hilfe eines Dia-Testors, Bauart Poldihütte, von den Otto Wolpert-Werken, Ludwigshafen, bestimmt und schließlich die metallographische Untersuchung des Schliffbildes vorgenommen. In

Tabelle I.

1	2	3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13
		Fe-Anode		Cu-Anode		Kathode		Spannung Volt		Fe-Gehalt		Beobachtung bei der Abscheidung										
Nr.	Elektrolyt	Amp.	d _A	Amp.	d _A	Amp.	d _K	Fe	Cu	ber. %	gef. %											
1	0,45 g CuSO ₄ ; 9,55 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,95	4,7	0,05	0,25	1,0	10	25	19	94,35	79,30	Silbrig-schwarzer Fe-Niederschlag, der sich mit rotem Cu überzieht; Agglomerate; mittlere Korngröße: 2 μ.										
2	0,80 g CuSO ₄ ; 9,14 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,9	4,5	0,1	0,5	1,0	10	17,4	11,6	89,3	76,6	Nach anfänglicher spießiger Abscheidung wieder schwammförmige Abscheidung.										
3	1,86 g CuSO ₄ ; 8,2 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,8	4,0	0,2	1,0	1,0	10	9	8	77,8	51,4	Teilchengröße 2 bis 8 μ; Agglomerate bis 150 μ.										
4	2,88 g CuSO ₄ ; 7,12 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,7	3,5	0,3	1,5	1,0	10	13,3	12,2	67,2	9,5	Gleichmäßige Abscheidung.										
5	3,74 g CuSO ₄ ; 6,26 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,6	3,0	0,4	2,0	1,0	10	11,8	12,4	56,8	2,16	Schwamm-pulverförmige Abscheidung.										
6	4,74 g CuSO ₄ ; 5,26 g FeSO ₄ ; 2 ccm H ₂ SO ₄ ; 400 ccm H ₂ O.	0,5	2,5	0,5	2,5	1,0	10	4,9	5,4	46,7	Spuren	Reines, hellrotes Cu-Pulver abgeschieden.										

dem gleichen Mischungsverhältnis wie die erhaltenen elektrolytischen Abscheidungen wurden für Vergleichszwecke auch Proben durch Mischen von Eisen- und Kupfer-Elektrolyt-Pulver hergestellt und in der gleichen Weise zu Sinterlingen verarbeitet.

In der Abb. 2 sind die Ergebnisse der Härte (Mittelwert aus fünf nahe beieinander liegenden Einzelbeobachtungen) und Raumerfüllungsbestimmungen in einem Diagramm zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Gewichtsprozent Eisen aufgetragen. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Härte (Ordinate links), die gestrichelt gezeichneten Kurven auf die Werte für die Raumerfüllung (Ordinate rechts). In beiden Fällen sind die auf die elektrolytisch entstandenen Körper bezüglichen Kurven stark, die auf die durch Mischung entstandenen Körper bezüglichen schwach gezeichnet.

Die vorangehend beschriebene Versuchsreihe lehrt folgendes:

Mit Hilfe der hier angewandten Versuchsanordnung gelang es tatsächlich, Eisen und Kupfer gemeinsam elektrolytisch abzuscheiden. Durch Variation der Versuchsbedingungen kann man das Gewichtsverhältnis der beiden Metalle wunschgemäß beeinflussen. Unser eisenreichstes Pulver enthielt rund 80 Gew.-% Eisen. Die Pulver mit niedrigerem Eisengehalt sind mehr duktil, die mit höherem Eisengehalt mehr spröde. Unter dem Mikroskop nimmt man Agglomerationen verschiedener Größe wahr, die aus sehr kleinen Primärteilchen bestehen (kleinste Teilchen $0,1\mu$). Das Vorliegen zweier Komponenten läßt sich, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht erkennen. Die Verpreßbarkeit der Pulver ist gut. Pyrophore Eigenschaften wurden nicht beobachtet.

Die aus den Pulvern hergestellten Sinterlinge zeigen bei Kupfergehalten über 40% wesentlich höhere Härten als die unter gleichen Bedingungen aus Pulvergemischen hergestellten Sinterlinge (vgl. Abb. 2). Das Absinken der Härte bei den eisenreichen Pulvern ist wohl auf das stärkere Kornwachstum des Eisens und die damit verbundene schlechtere Verpreßbarkeit zurückzuführen; dies kommt auch in den niedrigen Raumerfüllungsgraden zum Ausdruck. Die Schlibfbilder zeigen, daß den Sinterlingen, welche aus dem elektrolytisch hergestellten Pulvergemischen entstanden sind, eine größere Homogenität und ein höherer Dispersitätsgrad zukommt.

Es wäre vorstellbar, daß durch geeignete Maßnahmen hochdisperse Durchmischungen erhalten werden könnten, die bereits den Charakter von Legierungen haben⁸. Als solche Maßnahmen bieten sich die Einhaltung tiefer Temperaturen und der Zusatz von hochmolekularen, insbesondere kolloiden Stoffen (Inhibitoren) zum Elektrolyten an. Wir haben in dieser Beziehung die Wirkung von Gelatine, Harnstoff, Stärke

⁸ Vgl. *D. Primavesi*, Schwz. P. 271172 vom 17. Mai 1947.

und Weinsäure unter verschiedenen Verhältnissen untersucht⁹. Allgemein läßt sich hierzu sagen, daß die Inhibitorenzusätze die Abscheidung sehr verlangsamen und das Pulver in einem aufgelockerten Zustand anfällt. Bei Gelatinezusatz wurde ein unerwünschtes Schäumen des Elektrolyten beobachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln der Dr. *Paul Schwarzkopf*-Stiftung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen sei. Ferner danken wir Herrn Dr. *A. Vidmajer* für tatkräftige Unterstützung.

Zusammenfassung.

Unter Anwendung von „gesteuerten Elektroden“ nach *R. Müller* werden innige pulverförmige Gemische von Eisen und Kupfer in verschiedenem Mischungsverhältnis auf der Kathode abgeschieden. Es werden einige Eigenschaften, insbesondere solche, welche sich auf das Verhalten bei dem Sintern beziehen, bestimmt. Unter vergleichbaren Verhältnissen ist bei Eisengehalten bis etwa 75% die Härte der aus diesen Pulvern erhaltenen Sinterlinge wesentlich höher als diejenige der Sinterlinge, die aus mechanisch gemischten Pulvern des gleichen Mischungsverhältnisses entstanden sind.

⁹ Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche ist enthalten bei *R. Machenschalk*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1952 (nur Schreibmaschinenexemplar).