

## Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie

### I. Die kathodische Abscheidung der Metalle aus wäßrigen Lösungen und ihre praktische Anwendung in der Galvanotechnik

Von Prof. Dr. Fr. Müller, Zürich

#### Einleitung

Die Entwicklung der theoretischen und angewandten Elektrochemie hat bekanntlich seit Beendigung des ersten Weltkrieges einen ungewöhnlich starken und raschen Aufschwung genommen. Schon 1937 wurden mehr als 10 % der gesamten elektrischen Energieerzeugung der Welt für elektrochemische Zwecke verbraucht. Die Erfordernisse des zweiten Weltkrieges brachten eine weitere Steigerung. In den Vereinigten Staaten und Kanada betrug 1943 der elektrochemische Anteil der Energieerzeugung 60 Milliarden kWh im Jahr, das waren mehr als 20 % der elektrischen Gesamtenergie und 12mal mehr als 1926. In der Schweiz liegt auch heute noch im Jahresdurchschnitt der Verbrauch an elektrischer Energie für die elektrochemische Industrie wesentlich über 10 % der Gesamtenergieerzeugung.

Der Anreiz für die Entwicklung elektrochemischer Verfahren ist einmal im wesentlichen dadurch gegeben, daß verschiedene wichtige Produkte entweder überhaupt nur elektrochemisch bzw. elektrothermisch erzeugt werden können bzw. auf rein chemischem oder metallurgischem Wege nur in ungenügendem Reinheitsgrad zu erhalten sind (wie beispielsweise die Leichtmetalle, gewisse Ferrolegierungen, Carbide, auch reinstes Kupfer und Zink usw.). Zum anderen ist die dauernde Verbesserung und Intensivierung bestehender Verfahren und die Entwicklung neuer Prozesse vor allem darauf zurückzuführen, daß die Entwicklung der Elektrochemie von jeher eine erfolgreiche enge Zusammenarbeit und gegenseitige Befruchtung von wissenschaftlicher Forschung und industrieller Auswirkung gepflegt hat. Es soll im folgenden versucht werden, zunächst an einem Ausschnitt des großen Gebietes ein Bild dieser Zusammenhänge zu geben und auf die Bedeutung und Entwicklungsmöglichkeiten neuzeitlicher elektrochemischer Aufgaben hinzuweisen.

Nach der üblichen — nicht ganz exakten und zudem unvollständigen, doch für einen Überblick durchaus genügenden — Begriffsbestimmung beschäftigt sich die Elektrochemie einerseits mit allen Umwandlungen von chemischer in elektrische und umgekehrt andererseits mit den Umwandlungen von elektrischer in chemische Energie. Man hat auch

die elektrothermischen Verfahren in das Gesamtgebiet der Elektrochemie eingerechnet, obwohl es sich bei diesen nicht um die eigentliche elektrolytische, d. h. zerlegende, sondern um die thermische Wirkung des elektrischen Stromes handelt. Man kann dann die elektrochemischen Verfahren etwa in folgende Hauptgruppen einordnen (Tab. 1).

Von diesen Gruppen ist die zweite, die sich mit der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie befaßt, an Umfang und Produktionswert der ersten um Größenordnungen überlegen. Daher sind ihre Grundlagen und technischen Anwendungen auch wesentlich intensiver durchforscht worden als diejenigen der ersten Gruppe der galvanischen Stromerzeugung. Doch hat man sich in den letzten beiden Jahrzehnten aus verschiedenen wichtigen Gründen forschungs- und entwicklungsmäßig dieses Gebietes wesentlich mehr angenommen.

Die Bedeutung der theoretischen Elektrochemie im Rahmen der allgemeinen physikalischen Chemie braucht heute nicht mehr besonders hervorgehoben zu werden. Deren Befruchtung schon in ihrer klassischen Entwicklungszeit, wie sie beispielsweise in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation an Namen wie ARRHENIUS, VANT'HOFF, OSTWALD, NERNST u. a., später in der Theorie der starken Elektrolyte — DEBYE-HÜCKEL, BRÖNSTEDT, HARNED usw. — geknüpft ist, war seitdem unverkennbar. In neuerer Zeit sei allein an die für die chemische Thermodynamik und gesamte technische Chemie so wichtige Ermittlung von Standarddaten für Gleichgewichtskonstanten bzw. freie Bildungsenergien aus Messungen elektromotorischer Kräfte erinnert<sup>1</sup>. Auch die analytische Chemie hat eine große Zahl elektrochemischer Meßmethoden nutzbringend einführen können — eigentliche Elektroanalyse, potentiometrische, konduktometrische und polarographische Methoden.

Im Rahmen eines Überblicks wollen wir uns im folgenden darauf beschränken, in einem Ausschnitt aus einem besonders wichtigen Teilgebiet, nämlich der Abscheidung der Metalle an der Kathode aus wäßrigen Elektrolyten Grundlagen, Anwendungen und Probleme zu skizzieren, soweit sie das Gebiet der Galvanotechnik betreffen.

<sup>1</sup> FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. 54, 361 (1941).

Tabelle 1

A. Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie		BEISPIELE
«Galvanische Stromerzeugung» . . . . .		Primärelemente und Akkumulatoren, Lokalelemente bei den Korrosionserscheinungen
B. Prozesse, bei denen durch Zufuhr elektrischer Energie chemische Vorgänge veranlaßt werden		
B 1 In wäßriger (bzw. nichtwäßriger) Lösung		
B 11 Elektrometallurgische Verfahren		BEISPIELE
B 111 Mit unlöslichen Anoden (elektrolytische Verarbeitung von Erzen) . . . . .		Kupfer, Zink usw.
B 112 Mit löslichen Anoden (elektrolytische Raffination) . . . . .		Kupfer, Silber, Gold usw.
B 12 Galvanotechnische Verfahren		
B 121 Galvanostegie . . . . .		Verchromen, Vernickeln, Verzinken, elektrolytische Abscheidung von Legierungen usw.
B 122 Galvanoplastik . . . . .		Herstellung von Klischees, Matrizen usw.
B 123 Anodische Vorgänge bei Metallen . . . . .		Anodischer Schutz von Leichtmetallen, elektrolytisches Polieren usw.
B 13 Nichtmetallische Elektrolyse . . . . .		Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor, Ätzalkalien, Hypochloriten und Chloraten, Wasserstoffsperoxyd, organische Elektrochemie
B 14 Elektroosmotische (kataphoretische) Verfahren . . . . .		Elektroosmotische Wasserreinigung, Torfentwässerung, Gerbung, Abscheidung von Gummi, Kunststoffen usw. auf Metallen
B 2 In geschmolzenen Elektrolyten		
B 21 Elektrometallurgische Verfahren . . . . .		Gewinnung (und Raffination) von Aluminium, Magnesium, Natrium, Calcium, Beryllium usw.
B 22 Andere Schmelzflußelektrolysen . . . . .		Galvanotechnische Verfahren im Schmelzfluß, Herstellung von Metallpulvern
B 3 Elektrothermische Verfahren		
B 31 Metallische Produkte . . . . .		Ferrolegerungen, Elektrostahl, Silicium, Zink, Magnesium usw.
B 32 Andere Produkte . . . . .		Calciumcarbid, Siliciumcarbid, Phosphor, Graphit, Schwefelkohlenstoff usw.
B 4 Elektrochemische Gasreaktionen . . . . .		Ozon, Stickstoffbindung, Gleichrichter usw.

### Grundlagenforschung der kathodischen Metallabscheidung

Die kathodische Abscheidung der Metalle besitzt zwei große technische Anwendungsgebiete (Tabelle 1, B 11, B 12, B 2), nämlich die elektrometallurgischen und die galvanotechnischen Verfahren. Das Wesen des kathodischen Abscheidungs Vorganges ist bei beiden Verfahren im Prinzip das gleiche. Der praktische Unterschied besteht u. a. darin, daß man in der Galvanotechnik auf dünne, porenfreie bzw. möglichst porenarme Niederschläge großer Haftfestigkeit und für den Verwendungszweck möglichst günstiger Oberflächenstruktur hinarbeitet, während es sich in der Elektrometallurgie meist um die Gewinnung starker, leicht vom Grundmetall abziehbarer Überzüge handelt. Daraus ergeben sich Verschiedenheiten der Abscheidungsbedingungen in ihrer Abhängigkeit von Elektrolytzusammensetzung, Vorbehandlung des Grundmetalls, Stromdichte und mancher anderer Faktoren.

Der kathodische Grundvorgang der Metallabscheidung erscheint auf den ersten Blick überaus einfach,

wenn man etwa die Abscheidung eines Kupferions an der Kathode schematisch nach:



betrachtet. In Wirklichkeit sind unsere Kenntnisse über den inneren Mechanismus der Kathodenvorgänge trotz sehr vieler Untersuchungen noch sehr lückenhaft. Wir können noch keinen sicheren Aufschluß geben über die Teilprozesse, die sich auf dem Weg abspielen, den das in der Lösung hydratisiert anwesende Metallion auf seinem Weg bis zum endgültigen Einbau in das Metallgitter der Kathode zurücklegt. Das abgeschiedene Metall besteht ja ebenfalls aus Ionen (und Elektronen), die nur zum Unterschied zu denen der Lösung nicht mehr frei beweglich sind und vorher noch dehydratisiert werden müssen.

Man hat sich in den letzten Jahrzehnten im wesentlichen zwei Vorstellungen über den Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung gemacht<sup>2</sup>: nach der älteren, besonders von KOHLSCHÜTTER entwickelten Ansicht werden die Kationen in der Grenzschicht Ka-

<sup>2</sup> FR. MÜLLER, Z. Elektrochem. 43, 812 (1937).

thode/Elektrolyt durch Zufuhr von Elektronen direkt in «Atome» übergeführt, die weitere Abscheidung wird dann mit einem Kristallisationsprozeß in Parallele gesetzt, bei dem das Geschwindigkeitsverhältnis der sich folgenden Teilvorgänge der Bildung der ersten Keime und deren Weiterwachstum von maßgeblicher Bedeutung insbesondere für die Struktur der abgeschiedenen Metalle ist. Nach der anderen insbesondere auf die Arbeiten VOLMERS zurückgehenden Anschauungen werden die hydratisierten Metallionen als solche in die «Doppelschicht» eingelagert. Bei weiterem Anstieg der Polarisation erfolgen Dehydratation und Einordnung in das Metallgitter der Kathode gleichzeitig. Bestimmend für die Geschwindigkeit und damit auch für das Kathodenpotential sind nach dieser Ansicht die mit der Einordnung in das Gitter verknüpften Hemmungerscheinungen. Schließlich sind in neuerer Zeit vor allem durch GURNEY durch Anwendung quanten- und wellenmechanischer Betrachtungen Versuche zur Deutung des Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung unternommen worden, bei denen neben der Hydratationsenergie das Ionisierungspotential bzw. die Austrittsenergie usw. mehr als bisher berücksichtigt werden.

Um den inneren Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung weiter aufzuklären, ist es unbedingt erforderlich, einen tieferen Einblick in den Bau der «Doppelschicht» an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zu gewinnen. Nicht nur auf der Metallseite dieser Schicht sind noch viele Fragen zu klären, die z. B. mit der Einordnung der dehydratisierten Metallionen in das Gitter des Grundmetalles in Abhängigkeit von dessen chemischer Beschaffenheit, physikalischen Oberflächenstruktur und vielen anderen Faktoren zusammenhängen, sondern vor allem auf der Flüssigkeitsseite, in dem sog. «Kathodenfilm», der dünnen der Kathode anliegenden Flüssigkeitsschicht, aus der allein sich der Übertritt der Ionen in das Metallgitter vollzieht, und deren Zusammensetzung vor allem bei höheren Stromdichten von derjenigen des Hauptelektrolyten erheblich verschieden sein kann. Da die technische Auswertung der hier zu gewinnenden Erkenntnisse für alle Verfahren der Galvanotechnik und Elektrometallurgie — aber auch für viele andere elektrochemische Prozesse — von außerordentlichem Nutzen ist, soll auf einige damit zusammenhängende Fragen und Arbeiten etwas näher eingegangen werden.

Das Abscheidungspotential  $E$  eines Metalles an der Kathode aus einer Lösung der Metallionenkonzentration  $c_{M..}$  (die wir hier der Einfachheit halber in genügend niedriger Konzentration mit der Aktivität  $a_{M..}$  gleichsetzen wollen) ist bekanntlich nach NERNST bei 25 ° C gegeben durch

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log c_{M..} + \eta_M$$

wo  $E^0$  das Normalpotential des Metalles in der Spannungsreihe,  $n$  seine Wertigkeit und  $\eta$  die «Überspannung», d. i. die Differenz zwischen dem reversiblen Potential ohne Stromdurchgang und dem dynamischen bei Belastung, also Stromdurchgang, bedeuten. Dabei ist — was häufig übersehen wird —  $c_{M..}$  die in der unmittelbar an der Kathode anliegenden Elektrolytschicht, eben dem Kathodenfilm, herrschende Metallionenkonzentration, die während der Elektrolyse um so mehr von derjenigen des Gesamtelektrolyten abweicht, je höher die Stromdichte, je niedriger die Gesamtkonzentration, die Temperatur und die Bewegung des Elektrolyten sind. Die durch die Abscheidung an der Kathode verbrauchten Metallionen werden — lösliche Anoden vorausgesetzt — durch elektrische Überführung (Wanderung), Diffusion und Konvektion wieder ersetzt. Hält diese Ergänzung mit dem laufenden Verbrauch an der Kathode nicht Schritt, so muß aus der Verarmung, also Verringerung von  $c_{M..}$ , nach der obigen Formel allein schon ein Negativerwerden des Abscheidungspotentials erfolgen. Die darauf zurückzuführende Differenz gegenüber dem ursprünglichen Potentialwert bezeichnet man als «Konzentrationspolarisation». Eine solche Verarmung kann in ruhenden Elektrolyten bei niedriger Temperatur und höheren Stromdichten auch bei edlen Metallen wie Kupfer das Kathodenpotential sehr bald so weit erniedrigen (negativer machen), daß nunmehr statt der Kupferionen Wasserstoffionen abgeschieden werden. Damit sinkt im extremen Fall die kathodische Stromausbeute auf Null, bei auch nur geringer Wasserstoffentwicklung kann die Struktur des abzuschiedenden Metalles ungünstig beeinflusst werden. Eine wichtige Rolle für das Ineinandergreifen der beiden Potentialbereiche spielt dabei der  $p_H$ -Wert — wiederum im Kathodenfilm! — und die Überspannung des Wasserstoffes  $\eta_H$  an dem betreffenden Kathodenmetall.

Da es nun für die praktische Anwendung der Metallabscheidung — in Galvanotechnik, Elektrometallurgie, auch in der Elektroanalyse — stets erwünscht ist, einerseits die Abscheidungszeit abzukürzen, d. h. bei möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten, andererseits auch noch Lösungen geringer Metallionenkonzentration mit guten Abscheidungsbedingungen auszuelektrolysieren (z. B. zur wirtschaftlichen Aufarbeitung von Abfällen, Beizabwässern, Haldenrückständen usw.), so wird man nach dem Gesagten bestrebt sein müssen, dem Negativerwerden des Kathodenpotentials durch genügend rasche Zufuhr von Metallionen in den Kathodenfilm (und weiterhin auch dem Ansteigen der Metallüberspannung  $\eta_M$ ) entgegenzuarbeiten. Dazu dienen seit langer Zeit Maßnahmen, welche die Zuwanderungsgeschwindigkeit und die Diffusion erhöhen, wie vor allem Temperaturerhöhung (Verringerung der Viskosität), ferner geeignete Bewegung des Elektrolyten oder der Ka-

thode oder beider. Von grundlegender Bedeutung ist es dabei, die Dicke des Kathodenfilms so weitgehend wie nur möglich zu verringern, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Eine besondere Rolle spielen diese Verhältnisse bei solchen Metallen, die auf Grund ihrer Abscheidungspotentiale von vornherein unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden, wie z. B. Nickel, Chrom, Eisen, auch Zink. Durch die bei der Entladung der Wasserstoffionen zurückbleibenden  $\text{OH}^-$ -Ionen steigt der  $\text{pH}$ -Wert der Lösung an der Kathode an. Während der Gesamtelektrolyt noch stark sauer ist, kann oberhalb gewisser Stromdichten im Kathodenfilm bereits eine alkalische Reaktion herrschen oder aber der  $\text{pH}$ -Wert wenigstens soweit angestiegen sein, daß das entsprechende Metallhydroxyd oder ein basisches Salz ausfällt. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, weil solche, makroskopisch oft gar nicht sichtbare Ausscheidungen als basische oder oxydische Einschlüsse in den Kathodenniederschlag aufgenommen werden können und dort Veränderungen in der Struktur, Haftfestigkeit und Härte verursachen, die man früher ausschließlich auf den mit in den Niederschlag eingehenden Wasserstoff zurückgeführt hat. Interessante Untersuchungen darüber finden sich vor allem bei der Abscheidung von Nickel<sup>3</sup> und Eisen<sup>4</sup>.

Erst in den letzten Jahren hat man versucht, die Zusammensetzung des Kathodenfilms näher zu erforschen, eine im Hinblick auf dessen schwierige Erfassung bzw. Trennung vom Hauptelektrolyten nicht einfache Aufgabe, die äußerst wichtig, aber noch nicht einwandfrei gelöst ist. Zu erwähnen sind hier besonders die Arbeiten von READ und GRAHAM<sup>5</sup>. Diese saugten in Kupferbädern durch eine enge Öffnung in der Kathode mit angesetzter Kapillare die der Kathode anliegende Flüssigkeitsschicht vorsichtig ab und ermittelten in ihr die Kupferionen- und Wasserstoffionenkonzentration (da unter den angewandten Versuchsbedingungen kein Wasserstoff abgeschieden wurde, war hier im Kathodenfilm infolge der Zuwanderung die Wasserstoffionenkonzentration höher als im Hauptelektrolyten, im Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen bei der Nickelabscheidung). BRENNER<sup>6</sup> verwendet als Kathode einen innengekühlten Zylinder, an dessen Außenseite die anliegende Flüssigkeitsschicht ausfror und nach dem Herausnehmen in einzelnen Schalen abgedreht und

analysiert wurde. In einer mit QUIRIN<sup>7</sup> durchgeführten Arbeit des Verfassers wurden diese amerikanischen Versuche, vor allem die von READ und GRAHAM in teilweise abgeänderter und verbesserter Apparatur — z. B. mehrere kleine Öffnungen in der Kathode,  $\text{pH}$ -Messung mit Glaselektrode und Elektrometer-Röhrenpotentiometer usw. — wiederholt und erweitert. Auch dabei zeigte sich wie in den letzten amerikanischen Untersuchungen, daß zur Erzielung quantitativer reproduzierbarer Ergebnisse noch wesentliche Arbeit geleistet werden muß, qualitativ sich aber schon wertvolle Aufschlüsse ergeben. Diese lassen sich übrigens schon mit einer auch von uns geprüften sehr einfachen Methode erhalten, auf die vor langer Zeit schon HARING<sup>8</sup> hinwies. Man zieht dabei einfach die Kathode aus der Lösung, läßt den Hauptteil des Elektrolyten abtropfen und untersucht den dann noch anhaftenden Film. HENRICKS<sup>9</sup> umhüllte in einem Nickelbad vom  $\text{pH} = 3,5$  die Kathode mit Filtrierpapier und prüfte mit Indikatoren nach einer Stunde Elektrolysedauer den  $\text{pH}$ -Wert der der Kathode anliegenden Filtrierpapierseite, der in dieser Zeit auf einen Wert von 7 angestiegen war. Natürlich arbeitet diese Methode wegen einer gewissen Diaphragmenwirkung des Filterpapiers und anderer Umstände nur sehr roh, liefert aber ebenfalls qualitativ wertvolle Anhaltspunkte.

Für die praktische Anwendung ist es, wie schon erwähnt, von größter Bedeutung, die Dicke des Kathodenfilms, den die Ionen vor der Abscheidung durch Wanderung und Diffusion durchdringen müssen, weitgehend zu verringern und seine Metallionenkonzentration immer entsprechend der jeweiligen Stromdichte genügend hoch zu halten. Eines der wirksamsten Mittel dazu ist die Verwendung schnell bewegter bzw. rotierender Kathoden. Man kann dadurch bei gegebener Elektrolytenkonzentration wesentlich höhere Stromdichten als in ruhenden oder schwach bewegten Elektrolyten anwenden bzw. bei einer vorgegebenen Stromdichte mit niedrigeren Konzentrationen noch gute Abscheidungsbedingungen erzielen. Der maßgebliche Geschwindigkeitsunterschied zwischen Kathode und Lösung wird durch bewegte Kathoden viel wirksamer als durch Strömen des Elektrolyten erreicht. Eine bekannte Anwendung dieses Prinzips ist die Verzinkung von Eisendrähten. Diese werden mit großer Geschwindigkeit durch die Bäder gezogen, wofür in erster Linie das bewährte TANTON-Verfahren (bethanizing-process)<sup>10</sup> (mit un-

<sup>3</sup> MACNAUGHTON und HAMMOND, Trans. Far. Soc. **27**, 633 (1931); MACNAUGHTON, HAMMOND und GARDEN, Trans. Far. Soc. **29**, 729, 759 (1933).

<sup>4</sup> FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, Z. Elektrochem. **47**, 135 (1941), dort weitere Literatur.

<sup>5</sup> READ und GRAHAM, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 279 (1940); **80**, 329 (1941); GRAHAM, HEIMAN und READ, Proc. 27. Ann. Conv., Am. Electroplat. Soc. **1939**, 95.

<sup>6</sup> BRENNER, Chem. Abstr. **1940**, 7183; Proc. Am. Electroplat. Soc. **29**, 28 (1941).

<sup>7</sup> QUIRIN, Dissertation TH Dresden (1945), infolge der Kriegereignisse noch nicht eingereicht und publiziert.

<sup>8</sup> HARING, Trans. Electrochem. Soc. **41**, 351 (1922).

<sup>9</sup> HENRICKS, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 123 (1942).

<sup>10</sup> TANTON, Mining and Met. **16**, 8 (1935); J. Am. Zinc Inst. **18**, 42 (1937); TANTON und BOSQUI, Trans. Electrochem. Soc. **57**, 241 (1930); ROEBUCK und BRIERLEY, Metal Industry **69**, 50 (1946).

löslichen Anoden aus mit 1% Silber legiertem Blei, stark saurer Zinksulfatlösung, die aus abgerösteten Zinkerzen durch Auslaugen gewonnen wird, Vorreinigung der Eisendrähte durch kathodische Behandlung in geschmolzenem Ätznatron), neuerdings auch der MEAKER-Prozeß<sup>11</sup> (lösliche reine Zinkanoden) in Frage kommen. Die Stromdichten sind außergewöhnlich hoch und betragen bis 200 A/dm<sup>2</sup> (20 000 A/m<sup>2</sup>) und mehr. Die Niederschläge sind sehr korrosionsbeständig, von gleichförmiger Beschaffenheit, duktil, von großer Haftfestigkeit und können auch in viel größerer Schichtdicke (bis zu 0,12 g/cm<sup>2</sup>) abgeschieden werden als beim Feuerverzinken (max. 0,037 g/cm<sup>2</sup>). Bekanntlich bildet sich beim Feuerverzinken auch aus Reinstzinkschmelzen eine spröde Eisen-Zink-Legierung. Eine große amerikanische Elektrolytverzinkungsanlage mit einer Stromaufnahme von 360 000 A kann in 24 Stunden 9 t Zink auf Eisendrähten abscheiden. In den Kriegsjahren hat sich in den Vereinigten Staaten dieses Verfahren mit außerordentlichem Erfolg so erweitern und ausbauen lassen, daß man nunmehr auch Stahlbänder bis zu 90 cm Breite — mit Durchzugsgeschwindigkeiten durch die Bäder von 100 bis zu 300 m/min mit hohen Stromdichten verzinken kann, ebenso vernickeln, verkupfern, vermessen und verzinnen,<sup>12</sup> wiederum mit sehr gleichmäßiger Qualität und in einem großen Schichtdickenbereich. Aus den so galvanisierten Stahlblechen kann man dann wirtschaftlich ohne kostspielige Nachbehandlung viele Gegenstände herstellen.

Rotierende Kathoden zur Ermöglichung hoher Stromdichten haben übrigens schon vor sehr langer Zeit bei der Herstellung nahtloser Kupferrohre nach ELMORE und COWPER-COLES Verwendung gefunden.<sup>13</sup> BENNETT<sup>14</sup> konnte schon vor 25 Jahren mit rotierenden Aluminiumkathoden bei sehr hohen Stromdichten festhaftende Niederschläge erzielen.

In letzter Zeit ergaben nähere Untersuchungen, daß oberhalb einer gewissen kritischen Rotationsgeschwindigkeit besonders große Stromdichtesteigerungen möglich sind, was u. a. vielleicht mit einem Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung am Film zusammenhängt. Der Durchmesser und die Zusammensetzung des Kathodenfilms werden bei extrem hohen Rotationsgeschwindigkeiten (bzw. bei den allein maßgeblichen Umfangsgeschwindigkeiten) besonders stark beeinflusst. Darüber sind insbesondere von COLIN G. FINK<sup>15</sup> wertvolle und für die weitere Erforschung der kathodischen Metallabschei-

dung sehr wichtige Arbeiten durchgeführt worden, bei denen sich durch Verringerung der Kathodenfilmdicke und entsprechender Änderung des p<sub>H</sub>-Wertes je nach der angewandten Stromdichte z. T. völlig andere Abscheidungsbedingungen ergaben. Dies ist von besonderer Bedeutung auch für die elektrolytische Abscheidung von Legierungen. FINK untersuchte z. B. in einer Lösung von Kupfer- und Kobaltsulfat (mit Borsäure- und Kochsalzzusatz) an einer rotierenden Kupferkathode von 3,5 cm Durchmesser den Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit (bis zu extrem hohen Tourenzahlen) und Stromdichte. Er fand, daß bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit und damit abnehmender Kathodenfilmdicke und sinkendem p<sub>H</sub>-Wert im Film die Zusammensetzung des Kathodenniederschlags von Kupfer zu Kobalt wechselte. Dies hängt damit zusammen, daß Kobalhydroxyd bei einem p<sub>H</sub>-Wert von 6,8, das Kupferhydroxyd bei einem solchen von 5,3 seinen Ausfällungspunkt erreicht. Wird also durch erhöhte Rotationsgeschwindigkeit der p<sub>H</sub>-Wert des Kathodenfilms unter 6,8 herabgesetzt, so wird die Kobaltabscheidung begünstigt, wenn die Kobaltionenkonzentration genügend hoch ist. Entsprechend erhält man bei gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit einen Übergang von Kupfer- zu Kobaltabscheidung, wenn man die Stromdichte soweit erhöht, daß ein ursprünglicher p<sub>H</sub>-Wert des Films unterhalb von 5,3 infolge Alkalischerwerden des Kathodenfilms diesen Wert bei höherer Stromdichte überschreitet. Auch die Temperatur beeinflußt natürlich den p<sub>H</sub>-Wert und Fällungspunkt im Kathodenfilm. Dieses Beispiel, welches weitere systematische Untersuchungen erfordert, zeigt jedenfalls deutlich, daß man für die Abscheidung von Metallen nicht nur, wie oft üblich, das Kathodenpotential aus dem Normalpotential und der Metallionenkonzentration des Gesamtelektrolyten berechnen und zugrunde legen kann, sondern daß die Abscheidungsbedingungen maßgeblich von der Zusammensetzung und Struktur des Kathodenfilms beeinflusst werden.

Auch für die Metallabscheidung aus sehr verdünnten Lösungen wurden von FINK verschiedene Arbeiten durchgeführt, wobei sich mit extrem schnell rotierenden Kathoden noch aus Lösungen mit 0,001 % Cu guthaftende Abscheidungen erzielen ließen. Ähnliche Ergebnisse konnten in bisher nicht publizierten Untersuchungen des Verfassers mit WAGNER erzielt werden. FINK studierte bei dieser Gelegenheit auch das alte Problem der Goldgewinnung aus hochverdünnten Lösungen, wie z. B. aus den Abwässern der Cyanidlaugerei und dem Meerwasser (was jedoch auf diesem Wege wegen des großen Energieaufwan-

<sup>11</sup> LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 317 (1940).

<sup>12</sup> BLUM, BECKMAN und MEYER, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 249 (1941); SWALHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 395 (1944).

<sup>13</sup> Z. Elektrochem. **9**, 99 (1903); Electrochem. and Metallurg. Ind. **6**, 412 (1908).

<sup>14</sup> BENNETT, Trans. Electrochem. Soc. **21**, 245 (1912).

<sup>15</sup> FINK und ROHRMANN, Trans. Electrochem. Soc. **58**, 406 (1930); FINK, Chem. Educat. **12**, 520 (1935); Chim. et

Ind. **35**, 1028 (1936); FINK und LINFORD, Trans. Electrochem. Soc. **72**, 461 (1937); FINK und HUTTON, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 119 (1944); PIONTELLI, Trans. Electrochem. Soc. **77**, 267 (1940), für Verdrängungsreaktionen.

des für die hohen Rotationsgeschwindigkeiten unwirtschaftlich wäre). Es ist durchaus zu erwarten, daß weitere Forschungsarbeiten zur Beeinflussung des Kathodenfilmes wichtige, für die technische Anwendung sehr wertvolle Entwicklungsmöglichkeiten ergeben,<sup>16</sup> besonders wenn es gelingt, die methodischen Schwierigkeiten der Messung des Kathodenpotentials an der schnell rotierenden Kathode bei hohen Stromdichten zu überwinden und dadurch auch näheren Einblick in die Beeinflussung des Kathodenpotentials durch die Elektrodenbewegung infolge des «motoelektrischen Effekts»<sup>17</sup> zu erhalten. Oberflächenbeschaffenheit, Haftfestigkeit, Duktilität, Härte und andere Eigenschaften hängen, wie schon erwähnt, in erheblichem Maße von der Ausdehnung, Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften (zu denen auch die Viskosität und deren Beeinflussung durch absichtlich zugesetzte oder während der Abscheidung gebildete Fremdstoffe, wie anorganische Kolloide, Hydroxyde, basische Salze usw. gehören) des Kathodenfilms ab.<sup>18</sup>

In neuerer Zeit wurden vom Verfasser in Gemeinschaft mit KUSS<sup>19</sup> zahlreiche Orientierungsversuche unternommen, um den Kathodenfilm durch Verwendung von Frequenzen einschließlich des Ultraschallbereichs zu beeinflussen. Diese Arbeiten, welche später gesondert publiziert werden sollen, ergaben sehr interessante Aufschlüsse. Bei den Versuchen wurden Frequenzen von 100 Hz (Magnetschwinger der AEG), 16 kHz (Magnetostruktionssender) und 320 kHz (Quarzschwinger) bei gleichzeitig schnell strömenden Elektrolyten verwendet. Die bisherigen Versuche krankten daran, daß bei der Übertragung des Ultraschalls auf den Elektrolyten eine beträchtliche Dämpfung der ohnehin schon recht geringen vom Sender abgestrahlten Energie stattfand. Wir befestigten deshalb bei unseren Versuchen mit dem 16-kHz-Sender die Kathode direkt auf der schallabstrahlenden Fläche des Senders und schieden unter Anbringung einer Silberjodid-Zwischenschicht die betreffenden Metalle auf ihr in abziehbaren Schichten ab, um ihre Eigenschaften untersuchen zu können. Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß mit senkrecht zur Anode schwingender Kathode die Kathodenniederschläge von Kupfer, Nickel, Chrom, Messing gegenüber unbeschallten Abscheidungen eine z. T. beträchtliche Verbesserung ihrer Oberflächenstruktur (Kornverfeinerung), der Härte und

der Zerreißfestigkeit aufwiesen, teilweise wurde auch die Stromausbeute der kathodischen Abscheidung erhöht. Abb. 1 zeigt vergleichsweise die Oberflächenstruktur eines aus stark strömenden Elektrolyten bei sehr hohen Stromdichten (140 A/dm<sup>2</sup>) abgeschiedenen Kupfers a) ohne, b) mit Beschallung (16 kHz) mit der starken Kornverfeinerung.

Auch Abscheidungen aus hochverdünnten Lösungen wurden untersucht, wobei aus einer Lösung von 0,0005 g Gold im Liter das Gold noch auf der schwingenden Kathode abgeschieden werden konnte.

Bei den Versuchen mit dem Quarzsender von 320 kHz zeigten sich die beschriebenen Effekte gleichfalls, doch in wesentlich schwächerem Maße, weil man hier den Schall nicht unmittelbar auf die Kathode, sondern erst durch den dämpfenden Elektrolyten übertragen konnte.

Abgesehen von der grundlagenmäßigen Bedeutung werden für bestimmte Zwecke ähnliche Untersuchungen für die praktische Auswertung von großem Nutzen sein, wenn es gelingt, Magnetostruktionssender mit großen abstrahlenden Flächen — und auch Magnetschwinger niedrigerer Frequenzen — mit hoher Energieabgabe und geringen Dämpfungsverlusten zu entwickeln.

Wesentliche Forschungsarbeiten sind noch zum Studium der Polarisationserscheinungen zu leisten, sowohl bei der Metallüberspannung<sup>20</sup> und ihrer Beeinflussung durch Variation der Versuchsbedingungen und durch Zusatzmittel («Inhibitoren») zur Verbesserung der Abscheidungsformen<sup>21</sup> wie für das intensiv bearbeitete und trotzdem noch nicht eindeutig abgeklärte Gebiet der Wasserstoffüberspannung<sup>22</sup>. Der Mechanismus derselben ist zwar beim Übergang vom H<sup>+</sup>- bzw. (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>- Ion bis zum atomaren bzw. molekularen Wasserstoff von dem der Entladung der hydratisierten Metallionen und ihrem Einbau in das Kathodengitter verschieden, doch spielt die Überspannung des Wasserstoffes vor allem für die unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschiedenen Metalle schon allein wegen der erörterten Verhältnisse im Kathodenfilm eine große Rolle.

Wesentlich für das Studium der Polarisations-

<sup>20</sup> FR. MÜLLER, Z. Elektrochem. **43**, 812 (1937), dort weitere Literatur.

<sup>21</sup> HENRICKS, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 113 (1942); FISCHER, Z. Elektrochem. **47**, 879 (1941); **49**, 342, 376 (1943); Kolloid Z. **106**, 50 (1944); FR. MÜLLER, Kolloid Z. **100**, 159 (1942); SILMAN, J. Electrodep. Techn. Soc. **19**, 131 (1944).

<sup>22</sup> BOWDEN und AGAR, Proc. Royal Soc. A **169**, 206 (1938); Ann. Rep. Progr. of Chem. **34**, 108 (1937); **35**, 90 (1938); WIRTZ, Z. Elektrochem. **44**, 303 (1938); EYRING, GLASSTONE und LAIDLER, J. Chem. Physics **7**, 1053 (1939); **9**, 91 (1941); Trans. Electrochem. Soc. **76**, 145 (1939); HICKLING, Trans. Far. Soc. **38**, 27, 474 (1942); FERGUSON und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 113 (1939); **81**, 273, 291; **82**, 307, 323 (1942); **83**, 271, 285 (1943); NEWBERY, Trans. Far. Soc. **43**, 127 (1947).

<sup>16</sup> CULBERTSON und RUTKOWSKI, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 185 (1942); CULBERTSON und TEACH, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 191 (1942); SWALHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 395 (1944) (mit interessanter Diskussion).

<sup>17</sup> NEWBERY und SMITH, Trans. Electrochem. Soc. **67**, 213 (1935).

<sup>18</sup> FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. **54**, 97 (1941).

<sup>19</sup> KUSS, Dissertation TH Dresden (1945).

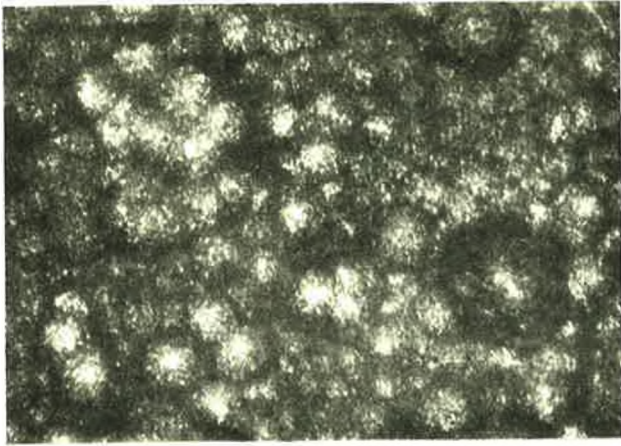


Abb. 1 a. Oberfläche von unbeschalltem Kupfer ( $142,8 \text{ A/dm}^2$ ) aufgenommen mit Citophot, ca. 260fache Vergrößerung

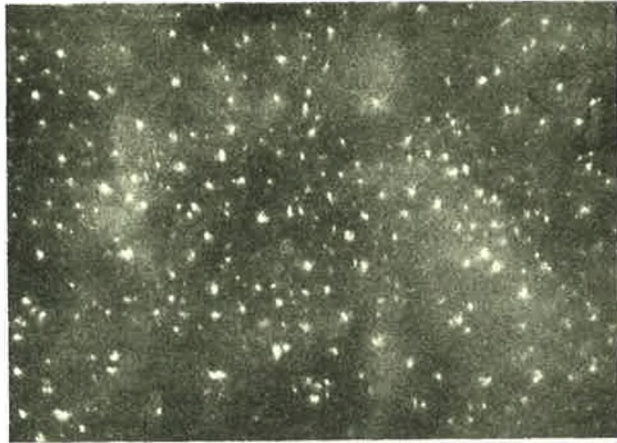


Abb. 1 b. Oberfläche von beschalltem Kupfer ( $142,8 \text{ A/dm}^2$ ) aufgenommen mit Citophot, ca. 260fache Vergrößerung

erscheinungen ist die stetige Verbesserung und Verfeinerung der Meßmethodik. Dazu gehört in vielen Fällen auch die möglichst stromlose Messung von Einzelpotentialen mit Hilfe von Elektrometerrohren-Potentiometern. Mit diesen ist es heute möglich, auch in hochohmigen Kreisen bis zu  $10^9$  Ohm Potentiale auf  $0,5 \text{ mV}$  genau zu bestimmen und dabei der Zelle keine größeren Ströme als  $10^{-14} \text{ A}$  zu entnehmen.<sup>23</sup>

Solche Meßmethoden, die ursprünglich für  $p_{\text{H}}$ -Messungen mit hochohmigen Glaselektroden entwickelt wurden, erlangen steigende Bedeutung auch in der Erforschung der Korrosion<sup>24</sup>. Die Ursachen der Metallkorrosion sind ja bekanntlich elektrochemischer Natur, und für den Ablauf der Korrosionsvorgänge spielen bei den sich ausbildenden Lokalelementen nicht die Ruhepotentiale der Einzel Elektroden, sondern die sich infolge anodischer und kathodischer Polarisierung einstellenden dynamischen Potentiale eine wesentliche Rolle. So besteht auch hier ein enger Zusammenhang mit den Grundlagen der kathodischen Abscheidung der Metalle und des Wasserstoffes und deren Überspannungen sowie mit den entsprechenden anodischen Vorgängen, und auch

hier kommt es sehr auf die den Korrosionsablauf entscheidend bestimmenden Einflüsse der Filmstruktur an den Anoden und Kathoden der Lokalelemente an.

#### Praktische Anwendungen in der Galvanotechnik

Im vorstehenden konnte nur ein Ausschnitt der mannigfachen Probleme, welche die auf den ersten Blick so einfach anmutende kathodische Metallabscheidung in sich birgt, angedeutet werden. Allein das geschilderte Beispiel der erfolgreichen Schnellgalvanisierung von breiten Stahlbändern mit vor wenigen Jahren noch für unmöglich erachteten hohen Stromdichten läßt die grundlegende Bedeutung weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für die industrielle Auswertung erkennen. Z. T. bedingt durch die ungewöhnlichen Anforderungen und Rohstoffverknappungen der Kriegs- und schon der Vorkriegszeit haben solche Entwicklungsarbeiten im letzten Jahrzehnt einen außerordentlichen Umfang angenommen, die Ergebnisse sind aus naheliegenden Gründen nur teilweise veröffentlicht worden. Immerhin gewinnt man aus der Fachliteratur, insbesondere der amerikanischen, einen eindrucksvollen Überblick sowohl über die erzielten praktischen Ergebnisse wie auch über die Vielfalt der noch offenstehenden Fragen. Einiges davon auf dem Sektor der Galvanotechnik<sup>25</sup> soll im folgenden noch kurz skizziert werden.

<sup>25</sup> ELSSNER, Die Galvanotechnik (Handbuch der Techn. Elektrochemie, I, 3, Leipzig 1933); BILLITER, Prinzipien der Galvanotechnik (Wien 1934); PFANHAUSER, Galvanotechnik (Leipzig 1941, Neuauflage in Vorbereitung); MACHU, Metallische Überzüge (Leipzig 1943); FIELD, Principles of Electrodeposition (Pitman 1944); Sammelreferate und Fortschrittsberichte: Trans. Electrochem. Soc. **80**, 249 (1941); **82**, 37 (1942); BLUM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 1 (1944); CONNOR, Metal Industry **69**, 97, 140 (1946); COXON, Metal Industry **71**, 170 (1947); HOTHERSALL, Metal Industry **68**, 456 (1946); OLLARD (Galvanoplastik), Metal Industry **70**, 6, 51, 86, 126 (1947); HALL, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 36 (1946).

<sup>23</sup> FR. MÜLLER und DÜRICHEN, Z. Elektrochem. **41**, 359 (1935); FR. MÜLLER, Korros. und Metallsch. **13**, 109 (1937); **20**, 82 (1944); SUTHERLIN und CHERRY, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 11 (1940).

<sup>24</sup> EVANS, Metallic Corrosion, Passivity and Protection (London 1946); GATTY und SPOONER, Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions (Oxford 1938); BAUER, KRÖHNKE und MASING, Die Korrosion metallischer Werkstoffe (Leipzig 1936—1940); Sammelreferate: Trans. Electrochem. Soc. **75**, 15, 19 (1939); **77**, 14 (1940); **79**, 11 (1941); **81**, 13 (1942); **83**, 17 (1943); **85**, 12 (1944); **87**, 10, 189—260 (1945); **89**, 41 (1946); FR. MÜLLER, Z. Ver. D. Ing. **82**, 841 (1938); Korros. und Metallsch. **20**, 65 (1944); Korrosionspotentialmessungen s. z. B.: FINK und KENNY, Trans. Electrochem. Soc. **60**, 235 (1931); MEARS und BROWN, Ind. Eng. Chem. **33**, 1001 (1941); FR. MÜLLER und HASNER, Korros. und Metallsch. **17**, 229 (1941); GOLUBEV und AKIMOV, C. r. acad. sci. UdSSR **52**, 143 (1946).

Über zahlreiche Arbeiten, die in den letzten Jahren über die kathodische Kupferabscheidung durchgeführt wurden, referiert BRANDES<sup>26</sup>. Viel untersucht wurden Kalium-Natriumtartratbäder<sup>27</sup>, Cyanidbäder<sup>28</sup>, der Einfluß von Zusätzen zur Erzielung von duktilen Glanzniederschlägen<sup>29</sup>, Fluoboratbäder<sup>30</sup> usw.<sup>31</sup> Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Kupferabscheidung ist auch die elektrolytische Herstellung von Kupferpulver für Sintermetalle<sup>32</sup> geworden. 1944 wurden in den USA monatlich 450 t Metallpulver für die Sintermetallherstellung erzeugt, davon 75 % Kupfer. Das Elektrolytkupfer ist für diesen Zweck wegen seiner Reinheit und der Möglichkeit, seine Teilchengröße durch Variation der Abscheidungsbedingungen weitgehend beeinflussen zu können, besonders geeignet. Es findet dann als solches wie auch in Form von Gemischen in der Pulvermetallurgie vielfache Anwendung, auch in Starterbürsten bei Motoren als Cu/C-Mischung mit gegenüber Kohlebürsten erhöhter Leitfähigkeit und Lebensdauer, ferner zu porösen Bronzelagern, evtl. mit geringem Graphitzusatz mit großer Ölabsorptionskapazität. Vielfach lassen sich Stahlteile durch Sinter-Fe/Cu-Mischungen ersetzen, wodurch an Material, Kosten und Arbeitszeit bei der Herstellung eingespart wird. Weitere Anwendungen finden sich als Zusätze zu Kontakten, für hochporöse Filter usw. Übrigens lassen sich solche Kupfer- (vor allem aber Eisen-)Pulver auch durch Abscheidung aus schmelzflüssigem Elektrolyten herstellen.<sup>33</sup>

Über die erheblichen Fortschritte der galvanischen Verzinkung war schon berichtet worden. Wegen der besonderen Bedeutung von verzinktem Eisen und Stahl für die Korrosionsverhütung ist man dauernd bestrebt, die Qualität der Niederschläge (Haftfestigkeit, Duktilität, mögliche Porenfreiheit usw.) durch Variation der Abscheidungsbedingungen zu verbessern. Gegenüber den wegen der höheren Strombelastbarkeit günstigeren sauren Bädern<sup>34, 35</sup> besitzen die cyanidischen Elektrolyte den Vorzug

<sup>26</sup> BANDES, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 263 (1945).

<sup>27</sup> GRAHAM und READ, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 341 (1941).

<sup>28</sup> BENNER und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 355 (1941); THOMPSON, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 417 (1941).

<sup>29</sup> GREENSPAN, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 303 (1940).

<sup>30</sup> STRUYK und CARLSON, Metal Industry **69**, 348 (1946).

<sup>31</sup> BUTTS und DE NORA, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 163 (1941).

<sup>32</sup> Metal Industry **69**, 57 (1946), **71**, 226 (1947); CORDIANO, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 97 (1944); OSBORNE und TUWINER, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 107 (1944); ROSSMANN, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 169 (1944); HOTHERSALL und GARDAM, J. Electrodep. Techn. Soc. **20**, 61 (1945).

<sup>33</sup> Du Pont de Nemours & Co., Brit. P. 575394 (1946); KROLL, Metal Industry **67**, 214, 229 (1945).

<sup>34</sup> LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 367 (1941).

<sup>35</sup> HULL und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 407 (1941).

einer größeren Streuwirkung<sup>36</sup> für profilierte Waren. Zur Erzielung glänzender Zinkabscheidungen wurden die verschiedensten Zusatzmittel untersucht,<sup>37</sup> obwohl beim Zink (und auch beim Cadmium) wegen der hier geringeren Beständigkeit der Glanzniederschläge an der Atmosphäre dieses Problem nicht so wichtig wie beim Chrom, Nickel usw. ist.

Die elektrolytische Vermessigung findet neuerdings steigende Verwendung für Metalloberflächen, die später gummiert werden sollen, weil Gummi an Messing besonders gut haftet. Ein Zusatz von Ammoniak zu den cyanidischen Bädern erzeugt Glanzniederschläge und erlaubt eine sicherere Kontrolle des Cu:Zn-Verhältnisses, welches für die gute Adhäsion des Gummiüberzuges sehr wichtig ist.<sup>38</sup>

Über die galvanische Vernicklung<sup>39</sup> sind insbesondere in den Vereinigten Staaten zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt worden, um die mechanischen Eigenschaften des Kathodenniederschlags zu verbessern, die Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Herabsetzung der Schichtdicke zu erhöhen, die Abscheidung von Glanznickel<sup>40</sup> zu verbessern (wichtig zur Ersparnis von Polierarbeit und Kosten, vor allem bei Zwischenschichten für die Verchromung) usw. Im zweiten Weltkrieg gingen die Vereinigten Staaten dazu über, anstelle der massiven Nickelträger für die Wolframglühdrähte in Glühbirnen (wofür in den USA monatlich 22 t Ni verbraucht wurden!) zur Nickeleinsparung galvanisch in einer Schichtdicke von nur 0,005 mm vernickelte Stahldrähte zu verwenden.<sup>41</sup> Wichtig ist die Erhöhung der Streukraft der Bäder.<sup>42</sup> Auf gut vorge reinigten und entsprechend mechanisch behandelten Eisenoberflächen kann man heute Nickel in Schichtdicken von nur 2,5  $\mu$  praktisch porenfrei abscheiden. Neuerdings kommen Chlorid-Acetat-Bäder in Aufnahme.<sup>43</sup>

Das große und wichtige Gebiet der elektrolytischen Verchromung<sup>44</sup> wurde stark bearbeitet, wobei

<sup>36</sup> MATHERS und GUEST, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 339 (1940).

<sup>37</sup> HULL und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 407 (1941); BRAY und MORRELL, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 309 (1940); RAUB und WULLENHORST, Z. Elektrochem. **48**, 342 (1942).

<sup>38</sup> COATS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 445 (1941); MONAWECK, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 59 (1942).

<sup>39</sup> Sammelreferate: PINNER, SODERBERG, BAKER, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 539 (1941).

<sup>40</sup> RAUB und WITUM, Z. Elektrochem. **46**, 71 (1941); BROCKINGTON, Metal Industry **69**, 467, 513 (1946); siehe auch: Metal Industry **67**, 269 (1945); FISCHER (allgemeine Grundlagen), Metalloberfläche **1**, 28 (1947).

<sup>41</sup> CONOLLY und RIMBACH, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 293 (1943). [(1942); **86**, 419 (1944)].

<sup>42</sup> WESLEY und ROEHL, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 37

<sup>43</sup> HOGABOOM, US P. 2351966 (1946).

<sup>44</sup> DUBPERNELL, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 589 (1941); SAWIN, Metal Industry **66**, 202 (1945); WERNER, Werkstatt und Betrieb **79**, 62 (1946); GUTHIE und CLIFFON, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **34**, 140 (1947).



auch hier die Kriegserfordernisse einen starken Impuls gaben. Außer der Korrosionsbeständigkeit und Härte des Chroms besitzen sein niedriger Reibungskoeffizient und die hohe Abriebbeständigkeit besondere Bedeutung. Neben der Verbesserung der Hartchromverfahren<sup>45</sup> (auch zur Instandsetzung abgenutzter Geräte und Werkzeuge) ist auch die Durchbildung neuer Verfahren für poröses weiches und hartes Chrom weiter fortgeschritten,<sup>46</sup> z. B. für Kolbenringe, Lager usw. Man kann dazu beispielsweise das Chrom erst mit hohen Stromdichten etwas stärker abscheiden und dann durch Stromumkehr anodisch «auflockern». Es läßt sich auch, z. B. durch Zusatz von Eisensalzen, auf Eisen zunächst ein gut haftendes weiches Chrom und anschließend auf diesem Hartchrom abscheiden. Wesentliche Forschungsarbeit ist noch zu leisten, um die unbefriedigende Stromausbeute bei der Verchromung (bedingt durch die gleichzeitige starke Wasserstoffentwicklung) zu erhöhen und dadurch Material zu sparen, die Streufähigkeit der Bäder zu erhöhen und die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromverbindungen zu realisieren.<sup>46a</sup>

Die elektrolytische Verzinnung wurde weiter vervollkommenet,<sup>47</sup> um an dem im Krieg so kostbaren Zinn weiter zu sparen. Die zulässigen Schichtdicken wurden so weit herabgesetzt, daß so dünne und dabei noch genügend schützende Überzüge nur elektrolytisch, nicht aber durch Feuerverzinnung hergestellt werden konnten. Heute kann man mit einer bestimmten Zinnmenge dreimal soviel Waren verzinnen wie früher mit der Feuerverzinnung, wobei die zu verzinnenden Stahlbänder mit hohen Geschwindigkeiten bis zu 350 m/min bei hohen Stromdichten durch die Bäder gezogen werden, wodurch sich bisher unerreichte Tagesdurchsätze erreichen lassen.

Gegenüber den bisher besprochenen Metallen spielt die kathodische Abscheidung anderer Metalle eine wesentlich geringere Rolle in der Galvanotechnik. Die elektrolytische Verbleiung findet neuerdings mehr Anwendung,<sup>48</sup> vor allem zum Schutz von Metallen gegen schweflige Säure und Schwefelsäure. Die Feuerverbleiung besitzt den Nachteil, daß man

dem Blei zwecks besserer Haftung am Eisen noch Zinn zulegiert. In letzter Zeit hat man Blei elektrolytisch aus sulfaminsauren Bädern abgeschieden.<sup>49</sup> Die Korrosionsbeständigkeit des Bleies läßt sich erhöhen, wenn man noch Indium<sup>50</sup> auf ihm abscheidet und es anschließend durch thermische Nachbehandlung in das Blei eindiffundieren läßt. — Die elektrolytische Verkobaltung allein hat schon aus preislichen Gründen gegenüber der Vernicklung keine Bedeutung<sup>51</sup>, wohl aber bei Cobalt/Nickel-Legierungen, die wesentlich korrosionsbeständiger als die Metalle allein sind. — Von Cadmium<sup>52</sup>, das sich, vor allem aus cyanidischen Lösungen mit guter Streukraft, sehr feinkörnig und porenarm abscheiden läßt, wurden 1942 in den USA für galvanische Überzüge 1600 t verbraucht; die Mindestschichtdicke wurde aus Rohstoffgründen später von 13  $\mu$  auf 7,6  $\mu$  herabgesetzt. — Die elektrolytische Abscheidung von Eisen für Sonderzwecke ist weiter bearbeitet worden.<sup>53</sup> Eisenpulver für die Sintermetallurgie wird in steigendem Maße elektrolytisch hergestellt, wobei noch wichtige Entwicklungsarbeit zu leisten ist.

Die galvanische Versilberung<sup>54</sup> findet nicht nur in der Besteck- und Schmuckwarenindustrie, sondern auch für viele andere technische Zwecke — für Lager, Kontakte usw. — Anwendung. Häufig arbeitet man mit der sog. Bürstengalvanisierung («brush-plating»), bei der große Metallflächen als Kathoden mit einer die Anode enthaltenden Bürste, die mit dem Elektrolyten getränkt ist bzw. von ihm durchflossen wird, bestrichen werden,<sup>55</sup> wobei sich gleichzeitig der Kathodenfilm günstig beeinflussen läßt. Silber läßt sich auch leicht direkt glänzend abscheiden, wozu man meist Bäder mit einem Zusatz von Schwefelkohlenstoff verwendet.<sup>56</sup> — Die elektro-

<sup>49</sup> MATHERS und FORNEY, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 371 (1939); s. auch PIONTELLI, Korros. und Metallsch. **19**, 110 (1943).

<sup>50</sup> Über Indiumabscheidung siehe: FINK und LESTER, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 345 (1940); LINFORD, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 143 (1941).

<sup>51</sup> FEDOTOV, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 547 (1945).

<sup>52</sup> MATHERS und GUEST, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 345 (1940); SODERBERG und WESTBROOK, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 429 (1940).

<sup>53</sup> FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, Z. Elektrochem. **47**, 135 (1941), dort weitere Literatur; THOMAS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 499 (1941); CONOLLY und RIMBACH, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 293 (1943); STODDARD, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 305 (1943); SCHAFFERT und GOMER, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 319 (1943).

<sup>54</sup> ADDICKS, Silver in Industry (New York 1942).

<sup>55</sup> MATHERS und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 383 (1939); CROSBY und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 187 (1942).

<sup>56</sup> GLASSTONE und SANIGAR, Trans. Far. Soc. **27**, 309 (1931); PROMISEL und WOOD, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 459 (1941); WEINER, Z. Elektrochem. **45**, 743, 757 (1939); FISCHER, Oberflächentechnik **16**, 78 (1939).

<sup>45</sup> BILFINGER, Das Hartverchromungsverfahren (Leipzig 1939).

<sup>46</sup> COYLE, Proc. Am. Electroplating Soc. **32**, 20, 136 (1944); GARDAM, Metal Industry **67**, 289 (1945); PEACH, Metal Industry **69**, 15 (1946).

<sup>46a</sup> LLOYD, RAWLES und FREENEY, Trans. Am. Electrochem. Soc. **89**, 443 (1946).

<sup>47</sup> PINE, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 631 (1941); MATHERS und JOHNSON, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 267 (1942); STERNFELS und LOWENHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 77 (1942); **84**, 195, 249 (1943); BRIGHTON, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 227 (1943); ERBE, Westinghouse Engr. **2**, 117 (1942); WERNICK, Metal Industry **67**, 235 (1945).

<sup>48</sup> GRAY und BLUM, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 645 (1941); WRIGHT, J. Electrodep. Techn. Soc. **20**, 1 (1945).

lytische Rhodinierung<sup>57</sup> hat sich für Sonderzwecke — z. B. als anlaufbeständiger Ersatz von Silber — und auch als sehr säurebeständig — bewährt. Große Scheinwerfer und Rhodiumspiegel sind elektrolytisch schon bis zu Durchmessern von 1,5 m hergestellt worden. — Für manche Zwecke läßt sich das Rhodium durch das 4-5mal billigere Palladium ersetzen.<sup>58</sup> — Auch Wolfram läßt sich elektrolytisch abscheiden<sup>59</sup>.

In außerordentlicher Entwicklung begriffen ist die elektrolytische Abscheidung von Legierungen.<sup>60</sup> Eine besonders wichtige und sich ständig erweiternde Anwendung ist die elektrolytische Herstellung von Gleitlagern<sup>61</sup>, besonders in den Vereinigten Staaten, aber auch in England und Rußland. Der Anreiz dazu ergibt sich aus der Tatsache,<sup>62</sup> daß man elektrolytisch leichter als durch Gußverfahren sehr dünne, gleichmäßige und feinkörnige Schichten abscheiden kann, und daß man — dazu noch bei normalen Temperaturen, also ohne thermische Beanspruchung des Grundmetalles — mit geringem Energie- und Werkstoffaufwand auch Legierungen herstellen kann, die sonst, z. B. wegen der weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte ihrer Komponenten oder leichter Oxydierbarkeit derselben bei erhöhten Temperaturen nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten und Kosten erschmolzen bzw. vergossen werden können. Mehrschichten-Verbundgleitlager in hochbeanspruchten Verbrennungskraftmaschinen haben sich sehr bewährt. Man kann z. B. auf einer Stahlstützschale Weißmetalle, Bleilagermetalle, Bleibronze und Silber aufbringen, welche nacheinander als Gleitmetalle und zur Wärmeableitung dienen. Da jedoch Bleibronzen und Silber die durch Abrieb entstehenden Fremdkörper schwer

in sich aufnehmen, schlechte Schmierbarkeit besitzen und lange Einlaufzeiten erfordern, überzieht man diese Metalle elektrolytisch mit Einlauf- bzw. Laufschichten aus Blei, Blei-Indium, Bleizinnlegierungen oder auch Cadmium. Bei Silber kann man durch elektrolytische Abscheidung und anschließende Rekristallisation Kornfeinheiten erreichen, die auf dem Schmelzweg nicht zu erhalten sind. Die für hohe Beanspruchungen ungenügende Bindung zwischen Stahl und Silber wird durch galvanisch aufgebraachte dünne Zwischenschichten von Kupfer oder Nickel sehr verbessert. Eine besonders wichtige Rolle spielt der Zusatz von Indium, welches z. B. die Härte und Korrosionsbeständigkeit des Bleies wesentlich heraufsetzt.<sup>63</sup> Die Durchforschung der elektrolytischen Legierungsherstellung ist bei weitem noch nicht abgeschlossen und verspricht noch große Entwicklungsmöglichkeiten, z. B. auch zur Herstellung von rostfreien Stahlschichten.<sup>64</sup>

Die Galvanisierung von Leichtmetallen und deren Legierungen, deren Hauptschwierigkeit in der entsprechenden Vorbehandlung der Grundmetalloberfläche begründet ist, wird ebenfalls weiter bearbeitet.<sup>65</sup>

Ein interessantes Gebiet ist die galvanische Metallisierung von Kunststoffen.<sup>66</sup> Durch geeignete Kombination von Leitern und Nichtleitern z. B. in der Röhrentechnik, beim Fernsehen usw. ergeben sich mannigfache Anwendungsgebiete. Durch die Metallisierung können die mechanischen Eigenschaften und die Stabilität der Kunststoffe verbessert werden, was in den Fällen wichtig ist, wo diese Stoffe erhöhten Temperaturen, sehr feuchter Atmosphäre, Lösungsmitteldämpfen usw. ausgesetzt werden müssen. Die Korrosionsbeständigkeit der auf Kunststoffen niedergeschlagenen Metalle ist größer, als wenn sie auf metallischer Grundlage aufgebracht werden, weil sich bei porösen Überzügen hier keine Lokalelemente aus zwei Metallen ausbilden können. Das Leitendmachen der Kunststoffoberflächen vor der Galvanisierung geschieht entweder in üblicher Weise durch geeignete Graphitierung oder durch Aufbringen einer dünnen Silberschicht aus ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Auch das umgekehrte Verfahren, nämlich die elek-

<sup>57</sup> Zum Teil auch durch Sn-Zusatz zu erreichen: s. LIDIARD, Metal Industry **71**, 264 (1947).

<sup>58</sup> NACHTMAN, US P. 2 402 834 (1946).

<sup>59</sup> TRAVERS, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 201 (1939); Proc. Am. Electroplat. Soc. **1942**, 119; YATES, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **30**, 170, 275 (1943); WEST, Metal Industry **69**, 224, 264 (1946); BENGSTON, Metal Industry **68**, 206 (1946); Trans. Electrochem. Soc. **88**, 307 (1945); LOOSI, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 213 (1942); BOWEN und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **83**, 235 (1943).

<sup>60</sup> STUART, Petroleum **8**, 25 (1945); NARCUS, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 371 (1945); POCOCK, Metal Industry **67**, 234 (1945); DICKINSON, Metal Finishing **65**, 81 (1947); BRAUNS, Iron Age **155**, 62 (1945); WEIN, Metal Finishing **43**, 10, 61, 103 (1945).

<sup>57</sup> ATKINSON und RAPER, J. Electrodep. Techn. Soc. **9**, 77 (1934); FINK und DEREN, Trans. Electrochem. Soc. **66**, 471 (1934); SCHUMPELT, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 494 (1941).

<sup>58</sup> ATKINSON und RAPER, J. Electrodep. Techn. Soc. **8**, pap. 10 (1933).

<sup>59</sup> FINK und JONES, Trans. Electrochem. Soc. **59**, 461 (1931); HOLT und KAHLENBERG, Metal Industry (N.Y.) **31**, 94 (1933).

<sup>60</sup> FAUST (Sammelreferate), Trans. Electrochem. Soc. **78**, 383 (1940); **80**, 301 (1941); ROSZOWSKI und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 235 (1941); GERNES und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **77**, 177 (1940); **81**, 231 (1942); YOUNG und STRUYK, Metal Industry **68**, 228 (1946); DIGGINS und KARDOS (Sammelreferate über Ni-Legierungen), Metal Finishing **44**, 429 (1946); WEISBERG (Co/Ni), Trans. Electrochem. Soc. **73**, 435 (1938); **77**, 223 (1940); VAALER und HOLT (Wo/Ni), Metal Industry **69**, 434 (1946); ANGLES und Mitarbeiter, Metal Industry **68**, 86, 126, 167 (1946); PIONTELLI, Metallurgia ital. **34**, 242, 245 (1942); HOGLUND und HOLT (Ni/Co/Wo), Trans. Electrochem. Soc. **88**, 359 (1945); HOLT und Mitarbeiter (Wo-Legierungen), Trans. Electrochem. Soc. **82**, 193, 205, 217 (1942).

<sup>61</sup> SCHAEFER, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **33**, 1279, 1315 (1946); BOLLENRATH, Metalloberfläche **1**, 3 (1947).

<sup>62</sup> FAUST und THOMAS, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 185 (1939); BOLLENRATH, s. Nr. 61.

trophoretische Abscheidung von nicht-metallischen Stoffen, insbesondere Kunststoffen, auf Metallen (bekanntestes ältestes Beispiel die elektrophoretische Gummierung<sup>67</sup>) aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, ist theoretisch und praktisch in neuerer Zeit weiter untersucht worden.<sup>68</sup> Für den Korrosionsschutz von Metallen, elektrische Isolierungen, Herstellung dünner Kunststoff-Filme u. a. ergeben sich zukunftsreiche Anwendungen.

Für die Abscheidung einwandfreier galvanischer Niederschläge ist bekanntlich die sorgfältige mechanische und chemische Vorbereitung der Grundmetalloberfläche<sup>69</sup> eine unerläßliche Vorbedingung. Das für die Haftfestigkeit wichtige Beizen und Entfetten wird häufig ebenfalls elektrolytisch vorgenommen.<sup>70</sup> Für die Glättung der Oberfläche hat sich in den letzten Jahren das anodische Polieren, welches ursprünglich für metallographische Untersuchungen verwendet wurde, sehr vervollkommen und steht vor einer ausichtsreichen Weiterentwicklung.<sup>71</sup> Die zu polierenden Werkstücke werden dabei in Bädern von geeigneten Elektrolyten, z. B. Phosphorsäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure/Phosphorsäure, Schwefelsäure/Zitronensäure u. a., oft mit Zusätzen wie Glycerin, anodisch mit bestimmten Stromdichten belastet, wobei die vorragenden Unregelmäßigkeiten der Oberfläche abgetragen werden. Diese Methode besitzt gegenüber den mechanischen Methoden z. T. wesentliche Vorteile und ist zeitsparend. In vielen Fällen wird die mechanische Vorbehandlung ganz oder zum Teil ersetzt und damit deren Nachteile — z. B. das Hineinbringen von Spannungen und dadurch Störungen in der Struktur des Grundmetalls — vermieden. Für die Galvanisierung großer Spiegel braucht man nicht wie sonst mit großem Zeit- und Kostenaufwand die Oberfläche vorher völlig planzuschleifen, weil das Elektropolieren die letzten Unebenheiten entfernt. Das Verfahren wird heute technisch schon in großem Umfang durchgeführt und ist besonders wichtig für Stähle, auch rostfreie und Silber (auch für Bestecks usw),<sup>72</sup> aber auch für viele

andere Metalle und Legierungen wie Cu, Ni, Zn, Al, Mg, Messing, Bronzen, Chromal, Monelmetall usw.

Die Verbesserung der Prüfmethoden sowohl der Grundmetalloberfläche wie der galvanischen Metallniederschläge — insbesondere deren Haftfestigkeit, Porosität, Härte (neu entwickelte Mikrohärteprüfer), Schichtdicke usw. in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen hat erhebliche Fortschritte gemacht und ist für die weitere Entwicklung von größter Bedeutung. Sie kann jedoch im Rahmen dieses Überblicks ebensowenig behandelt werden wie das umfangreiche Gebiet der anodischen Oxydation der Leichtmetalle.<sup>73</sup>

### Ausblick

Der vorstehende Überblick läßt erkennen, welche Fortschritte allein auf dem speziellen Gebiet der kathodischen Metallabscheidung aus wäßrigen Elektrolyten für die Anwendung in der Galvanotechnik in den letzten zehn Jahren gemacht worden sind. Er zeigt andererseits die Mannigfaltigkeit der noch zu klärenden Probleme auf, von denen nur ein Teil hier skizziert werden konnte. Das zukunftsreiche Gebiet der Abscheidung von Metallen aus nichtwäßriger Lösung (insbesondere von Leichtmetallen) befindet sich noch im ersten Anfangsstadium der wissenschaftlichen Durchforschung, und auch in der Schmelzflußelektrolyse harren noch zahlreiche Aufgaben theoretischer und praktischer Natur ihrer Lösung.

Allein durch die auf elektrolytischem Wege ermöglichte Erhöhung des Reinheitsgrades wichtiger Metalle — wodurch nicht nur wichtige Eigenschaften, wie Ermüdungsfestigkeit, Verformbarkeit, Leitfähigkeit, sondern auch die Korrosionsbeständigkeit in z. T. außergewöhnlichem Maße verbessert wurden, haben sich, volkswirtschaftlich gesehen, große Einsparungen ergeben. Es ist bezeichnend, daß gerade im rohstoffmäßig so begünstigten Amerika besondere Anstrengungen gemacht werden, kommenden Schwierigkeiten und Verknappungen durch eine intensive und planmäßige Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf lange Sicht rechtzeitig zu begegnen — eine für rohstoffärmere Länder um so dringendere Forderung. Voraussetzung dazu ist wie immer eine sorgfältige Grundlagenforschung, enge gegenseitige Zusammenarbeit und Erfahrungsaustausch zwischen Wissenschaft und Technik und die rechtzeitige und gründliche Heranbildung eines qualifizierten Nachwuchses durch Hochschulen und Praxis.

(1942); IMBODEN und SIBLEY, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 227 (1942); EVANS und LLOYD, Metal Industry **71**, 10, 51 (1947); ferner: Metal Industry **69**, 142 (1946), **71**, 128 (1947).

<sup>73</sup> JENNY, Anodische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Dresden 1938); EDWARDS, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 341 (1942); HERINGUEL und SEGOND, Metal Industry **70**, 3 (1947).

<sup>67</sup> SHEPPARD, Trans. Electrochem. Soc. **52**, 47 (1927).

<sup>68</sup> GEMANT, Ind. Eng. Chem. **31**, 1233 (1939); J. physic. Chem. **43**, 743 (1939); HAMAKER, Trans. Far. Soc. **36**, 279 (1940); KORBELAK, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 303 (1945); BIDGOOD und KENT, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 321 (1945); FEINLEIB, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 11 (1945).

<sup>69</sup> S. auch LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **67**, 418 (1945).

<sup>70</sup> LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 367 (1941); MACHU, Korros. und Metallsch. **15**, 105 (1939); MACHU und UNGERSBÖCK, Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 301 (1942).

<sup>71</sup> Sammelreferate z. B.: Metal Industry **69**, 239, 263, 304, 366 (1946); WERNICK, J. Electrodep. Techn. Soc. **18**, 103 (1943); JACQUET, Metal Industry **67**, 377 (1945); FAUST, J. Electrodep. Techn. Soc. **21**, 184 (1946); Metal Industry **69**, 512 (1946).

<sup>72</sup> UHLIG, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 265 (1940); GILBERTSON und FORTNER, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 199