

eine oder beide Carboxyl-Gruppen beweglich sind, daß sie also von ihrem molekular gebundenen in jenen intermediären Zustand übergehen können.

Die experimentellen Werte von  $f'$  sind einfach die im Terephthalat gefundenen Prozentsätze derjenigen Aktivität, mit der der Autoklav beschickt worden war. Die runden Meßpunkte in Abb. 1 beziehen sich auf eine Reihe von Umlagerungsreaktionen mit Isophthalat. Alle Punkte liegen unterhalb der ersten Kurve. Das bedeutet, daß nicht mehr als eine Carboxyl-Gruppe je Molekül beweglich zu sein braucht. Daß die theoretisch zulässigen Extramolekularitäten unvollständig und unregelmäßig verwirklicht werden, ist in sekundären und zufälligen Umständen begründet. Ein freier und gleichmäßiger Zutritt der Gasatmosphäre zu allen Schichten des pulverigen und mehr oder weniger zusammengebackenen Feststoffes wird sich ja nie verwirklichen lassen, so daß die für das intermediäre Stadium gemachte Annahme einer hundertprozentigen Vermischung nicht zutrifft.

Der extramolekulare Weg wird dennoch in beträchtlichem Maße verwirklicht, auch für den Fall der (in die Abb. 1 nicht eingezeichneten) Benzoat-Umlagerungen. Die sternförmigen Meßpunkte in Abb. 1 beziehen sich auf die Umlagerung von Orthophthalat, welche, wenigstens in unseren eigenen Versuchen, eine niedrigere Extramolekularität gezeigt hat als die Versuche mit Isophthalat und Benzoat. Die in dem einzigen von anderer Seite<sup>3)</sup> angestellten Versuch gefundene, vergleichsweise höhere Extramolekularität, welche ebenfalls in Abb. 1 eingetragen ist (der mit R. u. S. bezeichnete Punkt), ist wohl dadurch zu erklären, daß mit nur wenigen mMol Substanz gearbeitet wurde.

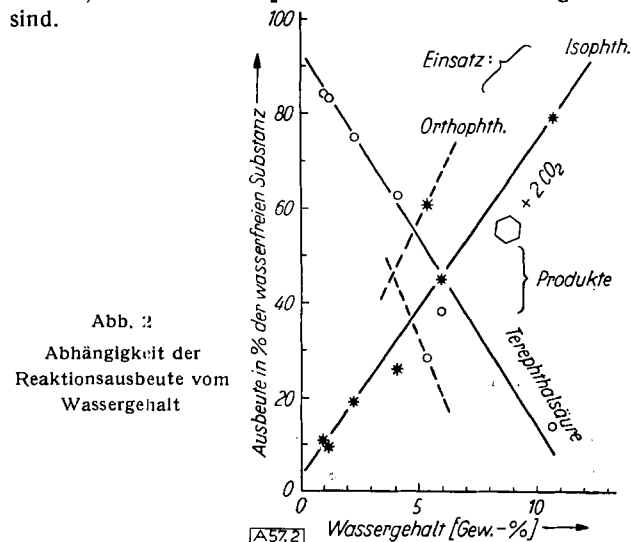
Die Terephthalat-Ausbeute unserer Versuche lag bei 90% oder höher, ein Zusammenhang mit dem Grad der Extramolekularität war nicht festzustellen.

### Wirkung des Wassergehaltes

Von deutlichem Einfluß auf die Ausbeute hatte sich aber der Wassergehalt der Autoklavbeschickung erwiesen. Deshalb wurde mit bekannten und künstlich erhöhten Wassergehalten eine Reihe von weiteren Versuchen angestellt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 2.

Die Mengen an Reaktionsprodukten sind ausgedrückt als Terephthalsäure und als ihr stöchiometrisches Äqui-

valent Benzol + 2 CO<sub>2</sub>. Das Benzol ist als solches gefunden worden, während im CO<sub>2</sub> auch die Carbonate einbegriffen sind.

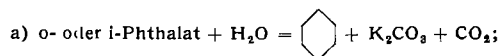


Das Diagramm zeigt, daß die Ausbeute vom Wassergehalt linear abhängt. Dabei addieren sich die Ausbeuten an Terephthalsäure und an Benzol + CO<sub>2</sub> zu fast 100%. Der Fehlbetrag ist verursacht durch den thermischen Abbau der Autoklavbeschickung, dessen Produkte beim Aufarbeiten in der Gruppe II angefallen waren.

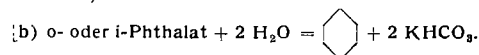
Die Abb. 2 ist als das Ergebnis einer Konkurrenz zwischen der gewünschten, aufbauenden Reaktion mit den abbauenden Prozessen zu verstehen.

1. Aufbauend: Bildung von Terephthalat; aus Ortho- und Isophthalat durch extramolekulare Umlagerung von Carboxyl-Gruppen, aus Benzoat durch Disproportionierung.

2. Abbau mit Wasser nach den Gleichungen:



bei höheren Wassergehalten entsteht auch Kaliumhydrogencarbonat, nämlich



Dr. Nienburg und Dr. Schenk sind wir für Anregungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 1. Juli 1960 [A 57]

## Chemische Probleme der Galvanotechnik

Von Dr. H. W. DETTNER

Schering AG., Berlin

Fragestellungen der elektrochemischen Verfahrenstechnik werden noch weitgehend empirisch gelöst. Eine systematische Grundlagenforschung ist daher dringend erforderlich. Diese Arbeit gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Kenntnisstand der Galvanotechnik, speziell der Glanzabscheidung, der galvanischen Einebnung und der Abscheidung unedler Metalle.

### Einleitung

Bei der elektrolytischen Abscheidung technisch brauchbarer Niederschläge liegt der Arbeitsbereich der galvanischen Bäder meist innerhalb relativ enger, empirisch ermittelter Grenzen. Diese betreffen die Temperatur, das  $p_{\text{H}}$ , die Bewegung der Kathode und vor allem die Stromdichte, welche bei der Beurteilung eines galvanischen Bades in der Praxis eine große Rolle spielt: Die Industrie wünscht zur Einsparung von Kosten die Expositionszeit im Elektrolyten möglichst niedrig zu halten. Dies kann nach dem 1. Faradayschen Gesetz ausschließlich durch Erhöhung der Stromdichte erfolgen, der jedoch wegen der

Ausbildung mangelhafter Niederschläge bei zu hohen Stromdichten verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt sind. In der galvanotechnischen Praxis ist daher die Entwicklung von Elektrolyten für höhere Stromdichten ein wichtiges Problem<sup>1)</sup>.

Die Metall-Konzentration im Elektrolyten darf nicht zu gering, aber auch (schon aus Gründen der Wirtschaftlichkeit) nicht unnötig hoch sein. Außer der Metall-Verbindung enthalten galvanische Bäder Zusatzstoffe.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Foerst (Herausg.): Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, 3. Aufl. 1956, Bd. 7, S. 790–848.

Als solche werden beispielsweise Nickel-Bädern zugegeben:

1. Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure), seltener saure Salze bzw. Nickelhydroxyd oder -carbonat, seltener Natriumhydroxyd zur Einstellung des pH.
2. Puffersalze<sup>2)</sup> (Borsäure, selten Citronensäure, Essigsäure).
3. Leitsalze<sup>3)</sup> (meist Natriumsulfat, Ammoniumsulfat).
4. Keimbildner, durch die die Zahl der Kristallkeime erhöht wird<sup>2)</sup> (u. a. Magnesiumsulfat).
5. Zusätze zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit<sup>4)</sup> (Nickelchlorid oder Natriumchlorid).
6. Glanzbildner<sup>5)</sup> (meist zwei, s. u.; z. B. aromatische Sulfonsäuren, ungesättigte Alkohole, Cumarin u. a.).
7. Mittel zur Einbebnung der Metalloberfläche<sup>5)</sup>. Diese Stoffe dienen mitunter auch gleichzeitig als Glanzzusatz (u. a. Butindiol, Nicotinamid).
8. Netzmittel zur Porenverhütung<sup>6)</sup> (z. B. Alkoholsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Äthylendioxyd-Anlagerungsprodukte); auch Oxydationsmittel wie Natriumperborat oder Ammoniumpersulfat werden zu diesem Zweck verwendet.
9. Zusätze zur Erhöhung der Duktilität der Niederschläge<sup>7)</sup> (meist Benzoesäuresulfimid).
10. Härtezusätze<sup>8)</sup> (Kobalt-Salze, Vanadinchlorid u. a.).

Diese Aufzählung zeigt bereits einen Teil der Probleme bei der Entwicklung eines für die Praxis geeigneten Elektrolyten. Neben einer ausreichenden Metall-Konzentration müssen die Zusätze gefunden und in der optimalen Konzentration angewendet werden. Zahlreiche Arbeiten befassen sich z. B. mit den Voraussetzungen für eine Glanzvernickelung<sup>5, 9, 10)</sup>. Die zweckmäßigste Badzusammensetzung wurde bisher praktisch ausschließlich empirisch ermittelt. Anweisungen für die Zusammensetzung galvanischer Bäder und Theorien zur Funktion der Badbestandteile sind außer in den genannten Literaturstellen in einer Reihe von Sammelwerken<sup>3, 7, 11)</sup> zu finden. Von einem gewissen Punkt ab ist jedoch eine Weiterentwicklung ohne gründliche wissenschaftliche Durcharbeitung des Sachgebietes kaum noch möglich. Zwar sind die Vorgänge an der Kathode im großen und ganzen aufgeklärt, zumindest was die Abscheidung aus Lösungen einfacher Salze anbetrifft<sup>3)</sup>. Auch die kristallographischen Grundlagen der elektrochemischen Metall-Abscheidung sind weitgehend bekannt<sup>3)</sup>. Doch harren noch viele Probleme der theoretischen Elektrochemie ihrer Lösung, wie etwa die vollständige Aufklärung der Abscheidung aus Lösungen komplexer Salze, die in der Galvanotechnik häufig verwendet werden<sup>2, 7)</sup>. Die Dissoziation der Komplexverbindungen ist im allg. zu gering, als daß die Vorstellungen von *LeBlanc* und *Schick*<sup>12)</sup> zutreffen könnten, die eine Abscheidung aus den freien Metall-Ionen angenommen hatten. Nach *Billiter*<sup>13)</sup> sind die Metall-Ionen nur äußerst kurze Zeit beständig. *Gerischer*<sup>14)</sup> konnte zeigen, daß die Entladung bevorzugt über Komplexverbindungen niedriger Koordinationszahl vor sich geht, auch wenn diese nur in sehr geringer Konzentration vorliegen. Die Untersuchung der nichtstationären Strom-Spannungs-Kurven auf Grund potentiostatischer, galvanostatischer oder Wechselstrom-Methoden läßt weitere Ergebnisse erwarten<sup>14)</sup>.

Auch bei der Legierungsabscheidung und der gewollten und ungewollten Mitabscheidung von Fremdstoffen ergeben sich noch manche technisch bedeutsame Probleme, die bisher ungelöst sind. An dieser Stelle soll jedoch weniger auf Fragen der elektrochemischen Grundlagenforschung eingegangen als vielmehr gezeigt werden, welchen Beitrag die organische und anorganische Chemie bei der Lösung offener Probleme in der Galvanotechnik leisten kann.

<sup>2)</sup> Galvanotechnik (früher *Pfannhauser*), Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1949, S. 467.

<sup>3)</sup> *H. Fischer*: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer, Berlin 1954.

<sup>4)</sup> *W. Pfannhauser*, Z. Elektrochem. 7, 698 [1900]; vgl. auch *R. L. Dorrance* u. *W. C. Gardiner*, Trans. electrochem. Soc. 54, 305 [1928].

<sup>5)</sup> *H. Leidheiser jr.*, Z. Elektrochem. 59, 756 [1955].

<sup>6)</sup> *J. Elze*: Jahrbuch der Oberflächentechnik, Metall-Verlag GmbH, Berlin 1954, S. 220.

<sup>7)</sup> *W. L. Pinner* u. Mitarb., in *A. Gray* u. *H. W. Dettner*: Neuzzeitliche galv. Metallabscheidung, C. Hanser, München 1957, S. 286.

<sup>8)</sup> *I. L. Newell*, Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 43, 101 [1946]; Plating 43, 707 [1956].

<sup>9)</sup> *R. B. Saltonstall*, Trans. Inst. Met. Finishing 31, 301 [1954].

<sup>10)</sup> *D. Fishlock*, Products Finishing 11, Nr. 1, S. 48; Nr. 2, S. 6; Nr. 6, S. 65 [1958].

<sup>11)</sup> *W. Machu*: Moderne Galvanotechnik, Verlag Chemie, Weinheim 1954.

<sup>12)</sup> *M. LeBlanc* u. *K. Schick*, Z. physik. Chem. 46, 213 [1903].

<sup>13)</sup> *J. Billiter*: Galvanotechnik, Springer, Wien 1957, S. 58.

<sup>14)</sup> *H. Gerischer*, Z. Elektrochem. 57, 604 [1953].

## Glanzabscheidung

Galvanische Niederschläge sind von Natur aus in der Regel matt, wenn sie nicht dünn (bis ca. 3  $\mu$ ) sind und auf einer glänzenden Unterlage abgeschieden werden. Die matt abgeschiedenen galvanischen Überzüge können mechanisch poliert werden. Eleganter und wirtschaftlicher ist es jedoch, den galvanischen Niederschlag unter den in der Praxis benötigten hohen Stromdichten unmittelbar glänzend abzuscheiden.

Eines der Hauptgebiete der Abscheidung glänzender galvanischer Niederschläge ist die Glanzvernickelung, welche nach gelegentlichen Versuchen<sup>15)</sup> in der heutigen Form u. a. von *Lutz* und *Westbrock*<sup>16)</sup> vorgeschlagen und von *Schlötter*<sup>17)</sup> praxisreif entwickelt wurde. Eine glänzende Nickel-Abscheidung kann man erzielen, indem man z. B. zu einem matt arbeitenden Elektrolyten nach *O. P. Watts*<sup>18)</sup>, der i. allg. aus Nickelsulfat, Nickel- oder Natriumchlorid und Borsäure besteht, gewisse Zusatzstoffe gibt.

Während *Schlötter* aromatische Sulfonsäuren, vor allem Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren mit zwei oder drei Sulfonsäure-Gruppen als Glanzzusatz verwendete, sind später eine große Anzahl von organischen Verbindungen entdeckt worden, die entweder allein oder in Kombination mit einem weiteren organischen oder anorganischen Zusatz einen Glanzeffekt bei der Nickel-Abscheidung hervorrufen. Diese Zusätze wurden praktisch ausschließlich empirisch ermittelt, da die Grundlagen der Glanzbildung nicht bekannt waren; selbst heute gibt es keine voll befriedigende Theorie.

*Mac Naughtan* und *Hothersall*<sup>19)</sup>, *V. Kohlschütter*<sup>20)</sup>, *Creighton* und *Koehler*<sup>21)</sup>, *Liebreich*<sup>22)</sup>, *Blum*<sup>23)</sup>, *Hothersall* und *Gardam*<sup>24)</sup>, *Sullivan*<sup>25)</sup> sowie *Clarke* und *Simonsen*<sup>26)</sup> glauben, daß der Eindruck einer Glanzabscheidung hervorgerufen wird, wenn das Mikrogefüge aus Kristallen besteht, die kleiner als die kleinsten Lichtwellenlängen sind, deren Durchmesser also < 0,4  $\mu$  ist. In diesem Falle kann das Licht nur spiegelnd zurückgeworfen werden, selbst wenn noch submikroskopische Unebenheiten in der Metalloberfläche vorhanden sind. Eine ganze Reihe glänzend abscheidbarer Metallniederschläge, z. B. auch die Glanznickel-Überzüge, bestehen aus solchen mikrokristallinen Niederschlägen. Das Problem der glänzenden Abscheidung metallischer Niederschläge wäre demnach so zu lösen, daß man nach Elektrolyt-Zusätzen sucht, die eine feinkörnige Metallabscheidung bewirken.

Es gibt jedoch auch sehr feinkörnige Nickel-Niederschläge, die nicht glänzend sind. *H. Fischer*<sup>3)</sup> zeigte, daß auch Kupfer-Niederschläge häufig sehr feinkristallin und doch nicht glänzend sind, wie auch schon *Meyer* und *Phillips*<sup>27)</sup> feststellten. Umgekehrt ist es durchaus denkbar, daß Niederschläge bei relativ grobem Korn glänzend sein können, wenn sie eine Textur aufweisen und die nach außen gerichteten Kristallflächen im wesentlichen parallel zur Oberfläche liegen.

*Raub*<sup>28)</sup>, *H. Fischer* und *Bärmann*<sup>29)</sup>, *Blum* und *Mitarbeiter*<sup>30)</sup> sowie andere haben daher eine Theorie ent-

<sup>15)</sup> *C. H. Proctor*, Metal Ind. [New York] 13, Nr. 2, 57 [1915]; Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 10, Nr. 6, 9 [1923].

<sup>16)</sup> *G. Lutz* u. *R. L. Westbrock*, AP. 1818229.

<sup>17)</sup> *M. Schlötter*, AP. 1972693.

<sup>18)</sup> *O. P. Watts*, Trans. electrochem. Soc. 29, 395 [1916].

<sup>19)</sup> *D. J. MacNaughtan* u. *A. W. Othersall*, Trans. Faraday Soc. 31, 1168 [1935].

<sup>20)</sup> *V. Kohlschütter*, Trans. electrochem. Soc. 45, 229 [1924].

<sup>21)</sup> *H. Creighton* u. *W. Koehler*: Electrochemistry, J. Wiley, New York 1924, Bd. II.

<sup>22)</sup> *E. Liebreich*, Trans. Faraday Soc. 31, 1188 [1935].

<sup>23)</sup> *W. Blum*, Trans. electrochem. Soc. 36, 213 [1919].

<sup>24)</sup> *A. W. Othersall* u. *G. E. Gardam*, J. Electrodepositors' techn. Soc. 15, 127 [1939].

<sup>25)</sup> *J. B. O. Sullivan*, Trans. Faraday Soc. 26, 89 [1930].

<sup>26)</sup> *G. L. Clarke* u. *S. H. Simonsen*, J. electrochem. Soc. 98, 110 [1951].

<sup>27)</sup> *W. R. Meyer* u. *A. Phillips*, Trans. electrochem. Soc. 73, 377 [1938].

<sup>28)</sup> *E. Raub*, Metalloberfläche 5, Ausg. B, 17 [1953].

<sup>29)</sup> *H. Fischer* u. *H. Bärmann*, Z. Metallkunde 32, 376 [1941].

<sup>30)</sup> *W. Blum*, *A. O. Beckmann* u. *W. R. Meyer*, Trans. electrochem. Soc. 80, 249 [1941].

wickelt, nach der die Ursache der Glanzbildung in einer bevorzugten Kristallorientierung gesehen wird. Die glänzende Abscheidung elektrolytischer Niederschläge erfordert dann, daß sich eine bestimmte Textur in der Oberfläche, also parallel zur Unterlage, ausbildet. Durch die Zugabe der „Glanzbildner“ zum Elektrolyten wird die Kristallisation erzwungen bzw. gelenkt: man erhält ein mehr oder weniger stark gestörtes Kristallgitter. Allerdings wird nach *Raub*<sup>28)</sup> bei nichtmetallischen Zusätzen nicht das Kristallgitter aufgeweitet, sondern vielfach eine ausgesprochene Faserstruktur ausgebildet. Die Zusätze reichern sich an den Korn- und Fasergrenzen an und rufen ein gehemmtes Kristallwachstum parallel zur Metalloberfläche (senkrecht zur Richtung der Stromlinien) und vorzugsweise Niederschlagsbildung in Richtung der Stromlinien hervor. Neuerdings haben *Weil* und *Paquin*<sup>31)</sup> bestätigt, daß alle Glanznickel-Niederschläge eine sehr feinkörnige Struktur aufweisen. Einige der feinkörnigen Niederschläge zeigten jedoch Vertiefungen auf der Oberfläche und waren dann nicht mehr glänzend. Zwischen dem Bruchteil der Oberfläche mit einer Rauigkeit  $< 0,15 \mu$  und dem Logarithmus des reflektierten Lichtes wurde eine lineare Beziehung gefunden. Glänzend abgeschiedene Metallüberzüge sind auf Grund der Gitterstörungen häufig sehr spannungsreich. Sie können so spröde sein, daß sie bereits während der Elektrolyse Risse bilden und abblättern.

Auch diese Theorie ist nicht ohne Einschränkungen zu gebrauchen. Nach röntgenographischen Untersuchungen sind nämlich die meisten Glanznickel-Überzüge regellos orientiert<sup>26, 32)</sup>. Trotzdem scheint aber eine gewisse Beziehung zwischen Feinkörnigkeit und Textur vorhanden zu sein, denn eine Reihe von Niederschlägen weist beides auf, ist also zugleich sehr feinkörnig und zeigt eine nachweisbare Textur. Hierunter fallen Chrom-, Zink- und Silber-Niederschläge. *Leidheiser jr.*<sup>33, 34)</sup> weist auf Beziehungen zwischen der Glanzabscheidung und der Erhöhung des Kathodenpotentials bei der Zugabe von Glanzzusätzen zum Elektrolyten hin. Diese Erscheinung wird so erklärt, daß organische Zusätze (oder ihre Zersetzungsprodukte) an der Kathodenoberfläche adsorbiert werden und die Aktivstellen blockieren; sie rufen z. B. bei der Abscheidung des Nickels eine Potentialerhöhung von etwa 20 bis 97 mV hervor<sup>35)</sup>. Die Erhöhung des Kathodenpotentials hängt ab von dem sauren oder basischen Charakter der zugesetzten Stoffe, ihrer Molekülgröße und der Anzahl der verfügbaren Elektronenpaare. Die das Kathodenpotential am wirksamsten erhöhenden Verbindungen werden bei niedrigen Konzentrationen vom Nickel am leichtesten adsorbiert. Allerdings werden auch Stoffe, welche die Kathoden-Polarisation nicht erhöhen, vom Nickel adsorbiert, so daß man nicht annehmen kann, daß Adsorption an der Kathode in jedem Falle Glanzbildung hervorruft.

Andererseits zeigte *Weiner*<sup>36)</sup>, daß Glanzzusätze auch eine Erniedrigung des Kathodenpotentials hervorrufen können, und erklärte dies als partielle Aktivierung von exponierten Stellen an der Kathode (wodurch eine Depolarisation eintreten kann) oder Veränderung des Hydratationszustandes der abzuschheidenden Ionen im Bereich des kathodisch gebildeten Diffusionsfilmes. Hiernach dürfte in den meisten Fällen die Annahme rein adsorptiver Erscheinungen an der Kathode abzulehnen sein. *Weil* und *Paquin*<sup>31)</sup> konnten keine direkte Beziehung zwischen dem Grad der bevorzugten Orientierung und dem Glanz feststellen, jedoch steht die Faser-Achse in bezug zu der beobachteten Struktur-Art und den Zusätzen im Elektrolyten.

Bei der Glanzvernickelung haben *H. Brown*<sup>37)</sup> und andere<sup>7, 38)</sup> die Glanzzusätze in Klassen eingeordnet und ihren chemischen Aufbau mit der Glanzbildung in Beziehung zu bringen versucht. Hiernach lassen sich viele Nickel-Glanzbildner in zwei Klassen einordnen. Die Verbindungen der ersten Klasse<sup>39)</sup> ergeben mäßigen bis guten Glanz; sie erlauben die Verwendung höherer Konzentrationen von Glanzbildnern der zweiten Klasse. Die letzten ergeben für sich allein verwendet geringen Glanz und vor allen Dingen sehr spröde Niederschläge mit starken Spannungen. Hochglanz kann erst durch gemeinsame Verwendung der beiden Klassen von Glanzbildnern erzielt werden. Eine neuere, gute Übersicht über die Stoffe, die unter diese beiden Glanzbildnerklassen fallen, gibt *Dubpernell*<sup>40)</sup>.

Glanzbildner der ersten Klasse bestehen aus Verbindungen mit einer  $\text{C}=\text{SO}$ -Gruppe<sup>39)</sup>. Hierunter fallen die aromatischen Sulfonsäuren. *Brown* erwähnt verschiedene Unterklassen zu dieser Gruppe, beispielsweise die Arylsulfonamide und -imide. Die Doppelbindung braucht nach *R. A. Hoffmann*<sup>41)</sup> in aliphatischen Verbindungen nicht  $\alpha$ -ständig zu sein, sondern sie kann auch in  $\beta$ -Stellung zur Sulfogruppe stehen.

Die zweite Glanzbildnerklasse umfaßt neben einer Reihe von Metall-Ionen, welche die Wasserstoff-Überspannung erhöhen (außerdem fallen hierunter Verbindungen des Schwefels, Selen, Tellur und Arsens), organische Glanzbildner, die ungesättigte  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ - oder  $\text{N}=\text{O}$ -Gruppen enthalten. So ist beispielsweise die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in Aldehyden, besonders aromatischer, wie etwa Benzaldehyd-o-sulfonsäure wirksam, die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe in Alkoholen, wie Butindiol, und die  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe vor allem in Safraninen, Oxazinen und Thiazinen. Ist eine dieser Gruppen in einer Verbindung vorhanden, so ist dies noch kein sicheres Anzeichen dafür, daß die Verbindung tatsächlich Glanz gibt, weil andere Gruppen und Bindungen im Molekül die Wirkung der glanzbildenden stark stören und sogar aufheben können.

Über den Mechanismus der Glanzbildung hat man keine gesicherte Vorstellung. Manche Autoren<sup>24, 42)</sup> nehmen an, daß die Kathode adsorptiv von den Glanzbildnern belegt und hierdurch das Kristallwachstum orientiert und/oder verfeinert wird. Auffallend ist die Tatsache, daß die Mehrzahl der organischen Glanzbildner ungesättigte Gruppen enthalten.

Bei der Abscheidung anderer Metalle liegen ähnliche Probleme vor. Die glänzende galvanische Metall-Abscheidung wird beim Kupfer, Zink, Cadmium, Chrom, Silber und Gold angewendet. Unter diesen Metallen ist bisher nur beim Silber ein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution der organischen Zusätze und Glanzbildung festgestellt worden. Nach *Egeberg* und *Promisel*<sup>43)</sup> sind solche Stoffe zur Glanzbildung bei der Silber-Abscheidung geeignet, die mindestens ein Stickstoff-Atom und ein direkt an Kohlenstoff gebundenes Schwefel- oder Sauerstoff-Atom enthalten, z. B. Kaliumrhodanid, Thiosemicarbazid, Harnstoff und Thioharnstoff. Auch diese Regel gilt nicht ohne Einschränkungen.

Unter den galvanisch abgeschiedenen und in größerem Maße verwendeten Metallen wird allein Zinn bisher in der Praxis noch nicht glänzend abgeschieden. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ein Glanzzinnbad zu entwickeln, jedoch hat sich bisher keiner der vorgeschlagenen Zusätze durchsetzen können. Lediglich die Verwendung von Holzteeren bestimmter Provenienz bringt nach *Harper*, *Mohan* und *Britton*<sup>44)</sup> einen gewissen Erfolg. Es bleibt abzuwarten, ob die Chemie durch eine weitere Untersuchung der Teere das Problem der Glanzzinn-Abscheidung lösen kann, oder ob es sich hierbei nur um einen Summierungseffekt des in den Teeren vorhandenen komplizierten kolloid-chemischen Systems handelt.

31) R. Weil u. R. Paquin, J. electrochem. Soc. 107, 87 [1960].

32) J. Etze, Metall 9, 104 [1958].

33) C. C. Roth u. H. Leidheiser jr., J. electrochem. Soc. 100, 553 [1953].

34) F. Denise u. H. Leidheiser jr., ebenda 100, 490 [1953].

35) H. Leidheiser jr., Trans. Inst. Met. Finishing 31, 207 [1954].

36) R. Weiner, Metalloberfläche 13, 269 [1959].

37) H. Brown, AP. 2191813; 2466677; 2408801; 2467580; 2211535; 2409119.

38) W. L. Pinner u. Mitarb., Trans. electrochem. Soc. 80, 539 [1941].

39) Die Nomenklatur ist nicht einheitlich; manche Forscher<sup>40)</sup> rechnen zur ersten Glanzbildnerklasse Zusätze, die hier zur zweiten gezählt sind.

40) G. Dubpernell, Plating 46, 599 [1959].

41) R. A. Hoffmann, AP. 2427280.

42) W. Machu, Österr. Chemiker-Ztg. 12, 244 [1939].

43) B. Egeberg u. N. E. Promisel, Trans. electrochem. Soc. 74, 211 [1938].

44) A. M. Harper, A. Mohan u. S. C. Britton, Trans. Inst. Met. Finishing 31, 273 [1957].

## Einebnende Wirkung

Ein weiteres Problem, das seiner Klärung harret, ist die sogenannte einebnende Wirkung galvanischer Bäder: Mit gewissen Zusätzen versehene Elektrolyte können die Unebenheiten auf metallischen Werkstücken ausfüllen. Normalerweise erhalten Risse, Poren und andere Vertiefungen auf der Metalloberfläche nicht die gleiche Auflage wie die übrige Metallfläche, bedingt durch die geringere Zahl von Stromlinien in den Vertiefungen bzw. den höheren elektrischen Widerstand, den der Strom durch den längeren Weg im Elektrolyten zu überwinden hat, um in die Vertiefung zu gelangen. Es ist jedoch möglich, durch Zugabe bestimmter polarisationserhöhender Stoffe eine Umkehrung dieses Verhaltens zu bewirken, d. h. mehr Metall in den Vertiefungen abzuscheiden. Umgekehrt wird beim Galvanisieren normalerweise auf Vorsprüngen der Werkstückoberfläche mehr Metall abgeschieden; bei gut einebnenden Elektrolyten erfolgt hier eine geringere Abscheidung.

Die Folge dieser fortschreitenden Auffüllung der Vertiefungen und der geringeren Metall-Abscheidung auf den Vorsprüngen ist ein mit wachsender Metall-Auflage stärker werdender Ausgleich der Unebenheiten. Diese Tatsache besitzt eine große wirtschaftliche Bedeutung, denn die Unebenheiten der Metall-Oberfläche müssen bei Benutzung von Elektrolyten ohne einebnende Wirkung durch kostspielige mechanische Schleifarbeit, meist von Hand, entfernt werden.

Raub<sup>45)</sup> und andere<sup>46-48)</sup> versuchen, das Phänomen der Einebnung zu erklären. Begrifflich wird das „Einebnungsvermögen“ (engl. = *levelling power*) von einigen Forschern der „Mikrostreuungsfähigkeit“ (*micro throwing power*) gleich gesetzt<sup>48, 49)</sup>, andere unterscheiden zwischen diesen Begriffen<sup>49, 47, 50)</sup>. Manche sehen den Unterschied in dem Verhältnis der Tiefe zur Breite der Kratzer auf der Metall-Oberfläche<sup>51, 52)</sup>. Hauptsächlich in der angelsächsischen Literatur werden ferner die Ausdrücke „Glättungsvermögen“ (*smoothing power*), worunter Langford<sup>53)</sup> eine Verbesserung der Konturen versteht sowie „Verbergungsvermögen“ (*hiding power*) verwendet, worunter Ostrow und Nobel<sup>54)</sup> die Fähigkeit mancher Elektrolyte verstehen, Schleifrisse und kleine Kratzer auszufüllen; sie soll eine besondere Art der Einebnung sein. Es erscheint daher unbedingt notwendig, zunächst klare Begriffsbestimmungen zu schaffen.

Die einleuchtendste Theorie besteht in der Annahme, daß an den vorspringenden Stellen einer ungleichmäßig geformten Kathode der Kathodenfilm dünner ist als in den Vertiefungen. Dadurch diffundieren abscheidungshemmende Zusatzstoffe an den Vorsprüngen der Kathode schneller als an den Vertiefungen. Die Folge ist eine stärkere Polarisation an den Erhöhungen, was eine geringere Metall-Abscheidung an den Vorsprüngen und damit eine stärkere Abscheidung in den Vertiefungen bewirkt<sup>55-57)</sup>.

Thomas<sup>47)</sup> zeigte, daß die Einebnung durch Erniedrigung der Temperatur und Steigerung der Stromdichte gefördert wird. Neuerdings hat Beacom<sup>58)</sup> mittels des „Shadowgraph“<sup>59)</sup> die Dicke des Kathodenfilms direkt gemessen. Die Kathodenfilm-Dicke ist sowohl in Watts- als auch in zwei Glanznickel-Bädern direkt proportional der Stromdichte und umgekehrt proportional der Temperatur, womit eine direkte Beziehung zwischen der Einebnung und

der Dicke des Kathodenfilms hergestellt wird. Leidheiser jr.<sup>46)</sup> untersuchte, welche Strukturmerkmale bei organischen Verbindungen für die Einebnung wirksam sind. Er stellte im Gegensatz zu Thomas<sup>47)</sup> fest, daß die Geschwindigkeit der Einebnung der Metalloberfläche bei gleicher Kratzer-tiefe mit steigendem  $p_H$ , abnehmender Stromdichte, steigender Temperatur und Verringerung der Kratzerbreite ansteigt. Ferner steigt mit wachsender Polarisation die Einebnungsgeschwindigkeit. Eine Verbindungskategorie mit einebnender Wirkung scheint folgende Strukturmerkmale zu besitzen: 1. mindestens sechs freie Elektronenpaare, 2. ein mono- oder bicyclisches System, 3. neutrale Gruppen wie Äther-Sauerstoff, Doppelbindungen, Keto- und Aldehydgruppen, 4. keine sauren Gruppen wie phenolisches Hydroxyl, Sulfo- oder Carboxyl-Gruppen, 5. keine basischen Gruppen wie Stickstoff im konjugierten Ring, Amino-, Imino- oder Cyanid-Gruppen, 6. kein Schwefel oder Stickstoff. Diese Einebnungstheorie wird durch Untersuchungen mit radioaktiven Inhibitoren gestützt<sup>60)</sup>. Möglicherweise läßt sich eine Beziehung zwischen Glanzbildung und Einebnung herstellen, da manche Elektrolytzusätze beides bewirken. Nach dieser Theorie unterscheiden sich glanzbildende bzw. einebnende Zusätze dadurch, daß Glanzbildner in den sehr feinen Unebenheiten der Oberfläche und einebnende Zusätze in einem Bereich mit etwas größeren Unebenheiten adsorbiert werden.

## Überspannung

Eine wichtige Rolle bei Metallabscheidungsprozessen spielt die Überspannung (bzw. allgemeiner die Polarisation). Auf ihren Einfluß bei der Glanzabscheidung und die Einebnung der Niederschläge wurde bereits hingewiesen. Zur Deutung des Mechanismus der Wasserstoff-Überspannung wurde u. a. die Theorie der geschwindigkeitsbestimmenden Rekombination (Tafel<sup>61)</sup>), die elektrochemische Theorie (Horiuti<sup>62)</sup>, Frumkin<sup>63)</sup>, Heyrovský<sup>64)</sup>), die Theorie der langsamen Entladung (Smits<sup>65)</sup>, Volmer<sup>66)</sup>) sowie die für alkalische Bäder zutreffende Theorie von Eyring<sup>67)</sup> entwickelt. Nach Heyrovský<sup>64)</sup> übt die chemische Desorption den maßgeblichen Einfluß aus. Knorr<sup>68)</sup> bestimmte verschiedene Überspannungsanteile aus Strom-Spannungs-Messungen. Es scheint, daß einige der Theorien nur für bestimmte Verhältnisse gelten. Eine umfassende Untersuchung würde hier zur Klärung beitragen.

## Cyanid-haltige Elektrolyte

Ein anderes Problem, das durch Mitwirkung der Chemie gelöst werden könnte, ist das des Ersatzes der giftigen cyanid-haltigen Elektrolyte durch ungiftige. Die Cyanide dienen in der Galvanotechnik als Komplexbildner für die Abscheidung der Metalle Kupfer, Zink, Cadmium, Silber und Gold.

Für die Praxis ist wichtig, daß die Niederschläge des Metalls aus Lösungen des Cyanid-Komplexes i. allg. dichter, feinkörniger und mit besserer Streuung gebildet werden als aus Lösungen einfacher Salze. Außerdem kann Kupfer auf Eisen ohne Zwischenschicht abgeschieden werden, was aus der Lösung eines einfachen Salzes nicht möglich ist.

Nicht nur wegen der Gefährlichkeit der Cyanide im Betrieb strebt man ihren Ersatz an, sondern auch wegen der Notwendig-

<sup>45)</sup> E. Raub, *Plating* 45, 486 [1958].

<sup>46)</sup> H. Leidheiser jr., ebenda 44, 388 [1957].

<sup>47)</sup> J. D. Thomas, ebenda 43, 797 [1956]; *Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc.* 43, 60 [1956].

<sup>48)</sup> S. A. Watson u. J. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finishing* 34, 167 [1957]; *Electroplating Met. Finishing* 10, 136 [1957].

<sup>49)</sup> R. Pinner, *Electroplating Met. Finishing* 7, 9, 49, 59 [1954].

<sup>50)</sup> W. R. Meyer, *Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc.* 24, 123 [1936]; 37, 213 [1950].

<sup>51)</sup> C. E. Reinhard, ebenda 37, 171 [1950].

<sup>52)</sup> K. S. Willson u. A. H. Du Rose, *Plating* 36, 246, 275 [1949].

<sup>53)</sup> K. E. Langford, *Electroplating Met. Finishing* 9, 39, 48, 71 [1956].

<sup>54)</sup> B. D. Ostrow u. F. I. Nobel, *Plating* 41, 885 [1954].

<sup>55)</sup> D. G. Foulke, *Metal Finishing* 54, Nr. 10, 54 [1956].

<sup>56)</sup> D. G. Foulke u. O. Kardos, *Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc.* 43, 172 [1950].

<sup>57)</sup> O. Kardos, ebenda 43, 181 [1956].

<sup>58)</sup> S. E. Beacom, *Plating* 46, 814 [1959].

<sup>59)</sup> E. Yeager, *J. acoust. Soc. America* 25, 443 [1953].

<sup>60)</sup> S. F. Beacom u. B. J. Riley, *J. electrochem. Soc.* 106, 309 [1959].

<sup>61)</sup> J. Tafel, *Z. physik. Chem., Abt. A* 50, 641 [1905].

<sup>62)</sup> J. Horiuti, G. Okamoto u. K. Hirota, *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo]* 29, 223 [1936].

<sup>63)</sup> A. N. Frumkin, *Acta physicochim. URSS* 7, 474 [1937].

<sup>64)</sup> J. Heyrovský, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 46, 582 [1927].

<sup>65)</sup> A. Smits, *Z. Elektrochem.* 30, 214 [1924].

<sup>66)</sup> Th. Erdey-Gruz u. M. Volmer, *Z. physik. Chem., Abt. A* 150, 203 [1930].

<sup>67)</sup> H. Eyring, S. Glasstone u. K. J. Laidler, *J. chem. Physics* 7, 1053 [1939].

<sup>68)</sup> C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.* 57, 599 [1953].

keit, die cyanid-haltigen Abwässer entgiften zu müssen. Da die höchstzulässige Verunreinigung an Cyanid im Abwasser ca.  $10^{-4}$  g/l betragen darf, sind erhebliche Aufwendungen zu diesem Zweck erforderlich. Bisher wurde eine Reihe anderer Komplexbildner vorgeschlagen (z. B. Äthylendiamin-tetraessigsäure<sup>69</sup>), Tetrafluoroborsäure<sup>70</sup>, Pyrophosphorsäure<sup>71</sup>, Amidosulfonsäure<sup>72</sup>, Alkylsulfonsäuren), jedoch hat sich keiner dieser Komplexbildner durchsetzen können. Nicht zuletzt spielt natürlich die Wirtschaftlichkeit eine Rolle.

### Unedle Metalle

Ein ungelöstes Problem ist die galvanische Abscheidung von Aluminium, Titan und anderen unedlen Metallen. Zwar sind Verfahren zur Schmelzfluß-Elektrolyse bekannt, wie das *Couch-Brenner*-<sup>73</sup> oder das *Alcoa*-Verfahren<sup>74</sup>), doch kommen diese wegen der erforderlichen hohen Temperaturen für praktische Zwecke der Galvanotechnik nicht in Frage. Aussichtsreicher ist die Aluminium-Abscheidung aus organischen Elektrolyten. Bekannt wurden das *Battelle*-<sup>74</sup>) und das *N. B. S.*-Verfahren<sup>75</sup>). *Menzel*<sup>76</sup>) untersuchte Organoaluminium-Verbindungen und ihre Anwendung bei der galvanischen Aluminium-Abscheidung. *K. Ziegler* und Mitarbeiter<sup>77</sup>) haben vor einiger Zeit neue Verfahren zur einfachen und wirtschaftlichen Darstellung von Aluminiumalkylen mitgeteilt, durch welche die Aluminium-trialkyle und -dialkylhydride zu den am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden sind. Die Komplexverbindung  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ist ein guter Leiter des elektrischen Stromes. Mit dieser Verbindung lassen sich

<sup>69</sup>) J. Brintzinger, DRP 731 102 [13. 12. 1941].

<sup>70</sup>) A. Geelen, Galvano-Techniek (niederl.) 7, 183 [1958].

<sup>71</sup>) T. L. Rama Char, Electroplating Met. Finishing 10, 347 [1957]; 8, 365 [1955]; vgl. auch J. E. Stareck, DBP 852 633 [1. 1. 1949].

<sup>72</sup>) T. L. Rama Char, Electroplating Met. Finishing 11, 343 [1958].

<sup>73</sup>) A. Brenner u. Mitarbb., AP. 2 651 608 [8. 9. 1953].

<sup>74</sup>) A. W. Castle, Electroplating Met. Finishing 7, 291 [1954].

<sup>75</sup>) R. J. Heritage, Trans. Inst. Met. Finishing 32, 106 [1955].

<sup>76</sup>) W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 52 [1952].

<sup>77</sup>) K. Ziegler, Angew. Chem. 67, 213, 424, 541 [1955].

Elektrolyte ansetzen, aus denen sehr reine, porenfreie Überzüge mit ausgezeichneter Korrosionsschutzwirkung abgeschieden werden können. Der Nachteil dieses Elektrolyten ist seine Luftempfindlichkeit; er muß daher mit Paraffinöl und Schutzgas abgedeckt werden. Dies ist für die galvanotechnische Betriebspraxis zu umständlich, so daß dieses Verfahren in der Industrie bisher keinen Eingang gefunden hat. Die Forderung der Praxis geht daher unverändert dahin, einen Elektrolyten zu schaffen, aus dem porenfreie Aluminium-Überzüge erhalten werden können, und der gleichzeitig nicht brennbar und nicht luftempfindlich ist.

Auch in den Randgebieten der Galvanotechnik finden sich viele Probleme, zu deren Lösung die Chemie einen wesentlichen Beitrag leisten könnte. Erwähnt seien nur die Untersuchung der Wirkungsweise organischer Komponenten in den zum Polieren von Metall benutzten Pasten, den Austausch der in ihnen enthaltenen uneinheitlichen Naturstoffe durch synthetische Stoffe von gleichbleibender Qualität und optimaler Wirksamkeit bei möglichst geringem Preis sowie die Verbesserung der Polierpasten durch geeignete Zusätze.

### Schluß

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß in der Galvanotechnik eine große Zahl von Forschungsaufgaben ihrer Lösung harret. Sehr wünschenswert wäre es, daß diesen Fragen von den in Betracht kommenden Forschungsinstituten mehr Aufmerksamkeit gewidmet würde. Ansätze für eine Grundlagenforschung sind vorhanden, wie z. B. die Untersuchungen von C. Wagner<sup>78</sup>) über Probleme des Stoffübergangs und der Stromdichteverteilung an Elektroden zeigen.

Bezüglich der wirtschaftlichen Bedeutung dieser Fragen sei bemerkt, daß die Galvanotechnik mit einem Jahresumsatz von mehr als 100 Mio DM (nur Deutschland) eine größere Bedeutung besitzt, als gemeinhin angenommen wird.

Eingegangen am 20. April 1960 [A 50]

<sup>78</sup>) C. Wagner, Chemie-Ing.-Techn. 32, 1 [1960].

## Aerosil, Herstellung, Eigenschaften und Verhalten in organischen Flüssigkeiten

Von Dr. ERNST WAGNER und Dr. HELMUT BRÜNNER

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Werk Rheinfelden

Aerosil, ein sehr reines, koaguliertes Siliciumdioxid-Aerosol mit Teilchen von 10 bis 40 m $\mu$ . Durchmesser, wird durch Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid gewonnen. Seine physikalischen Eigenschaften (z. B. einheitliche Teilchengröße, definierte, porenfreie Oberfläche) lassen sich streng reproduzieren. Dispersionsmittel, die mit der Aerosil-Oberfläche überwiegend physikalische Wechselwirkung eingehen (kettenförmige, cyclische und halogenierte Kohlenwasserstoffe, konzentrierte Schwefelsäure), bilden weitgehend unabhängig von der mechanischen Einarbeitung mit 5 bis 8% Aerosil Gele. Dispersionsmittel, bei denen eine chemische Wechselwirkung in Form der Wasserstoffbrückenbindung hinzukommt (Wasser, Alkohole usw.), bilden Gele in Abhängigkeit von der beim Einarbeiten angewendeten Scherkraft erst mit 15 bis 40% Aerosil. Durch Zugabe von Basen läßt sich die Viskosität derartiger Dispersionen erhöhen. Die Viskosität von Dispersionen in Lösungsmitteln der ersten Gruppe kann durch Zusatz von wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmitteln erniedrigt werden. Das pyrogen gewonnene Aerosil unterscheidet sich von aus Flüssigkeiten gefällten Kieselsäuren durch höhere chemische Reinheit, durch die porenfreie Teilchenoberfläche sowie die geringere Anzahl von Silanol-Gruppen pro Flächeneinheit.

### Entstehung und wichtigste Kennzeichen von kolloidem $\text{SiO}_2$

#### Herstellung von $\text{Aerosil}$

Die zum  $\text{Aerosil}$  führende Flammenhydrolyse wurde 1942 in der Degussa von H. Klopfer gefunden<sup>1</sup>). Die Herstellung verläuft über die Gasphase. Im wesentlichen besteht der  $\text{Aerosil}$ -Prozeß in einer Hydrolyse

flüchtiger Silicium-Verbindungen, wobei Wasser-Bildung, Hydrolyse und Entwässerung in einer Flamme als Reaktionsraum unmittelbar nach- bzw. nebeneinander ablaufen. Die entstehenden  $\text{SiO}_2$ -Teilchen haben einen Durchmesser von ca. 10 bis 40 m $\mu$ .

<sup>1</sup>) Herstellungsverfahren und Anwendungstechnik sind der DEGUSSA u. a. durch folgende Patente geschützt: DBP. 762 723;

830 786; 870 242; 873 083; 877 891; 878 342; 891 541; 893 496; 893 497; 900 339; 900 574; 910 120; 921 784; 928 228; 962 292; 1 004 596; 1 034 163; 1 066 552; Oe. P. 195 893. In den USA arbeiten nach DEGUSSA-Lizenz *Dow-Corning* und *Cabot*. Letztere vertreiben Aerosil unter der Bezeichnung CAB-O-SIL.