

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

II. Mitteilung:

## Über Versuche zur Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen

von

R. Kremann, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholz-Legat der Kaiserlichen  
Akademie der Wissenschaften in Wien.*

(Mit 5 Tafeln und 9 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1913.)

Die ältesten Angaben über die elektrolytische Darstellung von Bronze macht H. Roulz.<sup>1</sup> Indem er als Badflüssigkeit eine Lösung »von Kupfercyanid und Zinnoxid in gewissen Proportionen und Cyankalium« verwendete, beobachtete er die kathodische Abscheidung von Bronze in Häutchen. Im weiteren liegen Angaben von Salzède vor, nach denen Bronzen aus Bädern von Zinnchlorür, Kupferchlorür, Cyankalium und Kaliumcarbonat erhalten werden sollen, sowie von Weil und Newton, die aus Lösungen von weinsaurem Kupferoxydkali und weinsaurem Zinnoxidkali mit Ätzkali schöne Bronzenniederschläge erhalten haben sollen. Diese Autoren haben keine Angaben über die Mischungsverhältnisse ihrer Bäder gemacht.

---

<sup>1</sup> Ch. Walker, Die Galvanoplastik, 3. Aufl., deutsch von L. Thiele, p. 74.

Langbein<sup>1</sup> hat bei Prüfung dieser Vorschriften keine befriedigenden Resultate erhalten, desgleichen im Bade nach Salzède keine Bronzen, sondern nur einen Zinnniederschlag erhalten und gibt ein gut arbeitendes Bronzebad an, das durch geeignete Mischung von Lösungen von phosphorsaurem Kupfer und Zinnchlorür mit phosphorsaurem Natron erhalten werden soll.

Auch B. E. Currey (The Journ. of Phys. Chem., 10, 515 bis 520) bestreitet die Möglichkeit, Bronzen aus Cyanidbädern herstellen zu können, und gibt für Bronzedarstellung oxalsäure Bäder als geeignet an. Auch F. Foerster ist beim Arbeiten in oxalsäuren Lösungen zu günstigen Resultaten gelangt, wie er uns brieflich in liebenswürdigster Weise mitteilte.

Mit der Untersuchung von elektrolytischen Abscheidungen von Legierungen beschäftigt, schien es uns daher von Interesse, bei weitgehenden Variationen der Versuchsbedingungen zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen es gelingt, aus cyankalium- und weinsäurehaltigen Bädern Bronzen zu erhalten. Über die einschlägigen Versuche und die metallographische, mechanische und elektromotorische Untersuchung der erhaltenen Kathodenprodukte soll im folgenden berichtet werden.

## Experimenteller Teil.

### I. Versuche zur Herstellung von Bronzen (Kupfer-Zinnlegierungen) aus Stannochlorid- und KCN-haltigen $\text{CuSO}_4$ -Lösungen.

#### 1. Das elektromotorische Verhalten der zu den Bädern zu verwendenden Lösungen.

Vor allem sei daran erinnert, daß Kupfer und Zinn feste Lösungen zu bilden imstande sind.<sup>2</sup> Liegt in diesem Umstand ein Moment, das die elektrolytische Abscheidung von Bronze

<sup>1</sup> Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge. Leipzig 1906, Klinkhart-Verlag.

<sup>2</sup> Es geht dies hervor aus den Versuchen von Sheperd und Blough (Journ. phys. Chem., 10 (1906), 630; Heycock und Neville, Proc. Roy. Soc. London, 69 (1912), 320; Sackur und Pick, Zeitsch. für anorgan. Chemie, 58 (1908), 46; Giolitti und Taranti, Gaz. chim. ital., 1908, 308, und Puschin, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 56 (1908), 19.

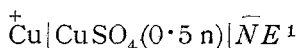
in günstigem Sinne beeinflussen dürfte, so handelt es sich im weiteren darum, Lösungen solcher Konzentration der einzelnen abzuscheidenden Ionengattung zu finden, in der die Bedingungen für die Abscheidung günstig sind.

Da die Gleichgewichtspotentiale von  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  und  $\text{Sn}|\text{CuCl}_2$  weit auseinander liegen, wird es sich darum handeln, solche Konzentration der einzelnen abzuscheidenden Ionen herzustellen, daß die Gleichgewichtspotentiale der abzuschcheidenden Metalle gegen die Lösung derart genähert werden, daß unter gleichzeitiger Berücksichtigung des noch unbekannten Einflusses der gegenseitigen Beeinflussung der Metallüberspannung (cf. I. Mitteilung, S 1001 [M 1759]) die günstigsten Verhältnisse für die Abscheidung der Legierung getroffen werden, wobei noch allenfalls der Einfluß des Legierungsvorganges als solcher zu berücksichtigen ist.

Von vornherein haben wir daher nach solchen Lösungen gesucht, in denen die Gleichgewichtspotentiale im Ruhezustande gleich sind, und die Abscheidung in solchen und nahe zusammengesetzten Lösungen untersucht.

Wir haben daher zunächst eine ca. 0.20 molekulare Lösung von dem Doppelsalz  $\text{CuK}(\text{CN})_2$  hergestellt sowie eine einnormale KCN-Lösung und die Gleichgewichtspotentiale von metallischem Kupfer gegen bestimmt zusammengesetzte Mischungen dieser beiden Lösungen, desgleichen die Gleichgewichtspotentiale von metallischem Sn gegen die Mischungen von einnormalen  $\text{SnCl}_2$ -Lösungen und einnormaler KCN-Lösung gemessen.

Die Messung erfolgte nach der bekannten Poggendorfschen Kompensationsmethode unter Verwendung eines Lippmann'schen Capillarelektrometers als Nullinstrument gemessen. Die beiden nachfolgenden Tabellen I und II geben die diesbezüglichen Versuchsdaten wieder, die in Fig. 3 graphisch übersichtlich dargestellt sind. Vergleichsweise haben wir noch die elektromotorische Kraft der Kette



<sup>1</sup> NE bedeutet hier wie im folgenden die einnormale Kalomel-Normalelektrode vom Werte  $E_h = -0.283$  Volt.

gemessen und für die elektromotorische Kraft der Kette gefunden 0·029 Volt. Hieraus ergibt sich  $E_h$  für Cu = -0·312 Volt. (Nach Neumann [Zeitschr. für phys. Chemie, 14, 229] ergibt sich für eine cinnormale  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Wert  $E_h = 0·0308$ , zeigt also gute Übereinstimmung mit unserem Versuch.)

Tabelle I.<sup>1</sup>Messung der Einzelpotentiale  $\text{Cu}|\text{CuK}(\text{CN})_2 + \text{KCN}$ .

Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol KCN}}{\text{Mol CuK}(\text{CN})_2}$	E. M. K. $\text{Cu} \text{Lösung} NE$	$E_h$
Mol $\text{CuK}(\text{CN})_2$ im Liter	Mol KCN im Liter			
0·18	0·25	1·38	1·058	+0·785
0·15	0·35	2·34	1·160	+0·877
0·12	0·50	4·24	1·326	+1·033
0·065	0·75	11·60	1·380	+1·097

Tabelle II.

Messung der Einzelpotentiale  $\text{Sn}|\text{SnCl}_2 + \text{KCN}$ .

Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol KCN}}{\text{Mol SnCl}_2}$	E. M. K. $\text{Sn} \text{Lösung} NE$	$E_h$
Mol $\text{SnCl}_2$ im Liter	Mol KCN im Liter			
1·0	0·0	0·00	1·162	+0·879
0·75	0·25	0·328	1·167	+0·884
0·50	0·50	1·00	1·172	+0·889
0·05	0·95	19·00	1·180	+0·897

<sup>1</sup> Diese Versuche stellen natürlich keine Standardmessung dar, sondern beziehen sich auf die für unsere Versuche zu verwendenden Badflüssigkeiten. Sie stehen in den KCN-ärmeren Lösungen in guter Übereinstimmung mit den von uns als Standardmessungen angesehenen Werten von Spitzer (Z. S. f. Eich., 11, 345). Die Abweichungen in den KCN-reicheren Lösungen sind darauf zurückzuführen, daß jedenfalls der Gehalt in unseren Badflüssigkeiten etwas geringer ist, als der Einwage entspricht.

Man sieht aus den Tabellen I und II wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 1, daß, während Zusatz von KCN infolge Komplexbildung wohl das Gleichgewichtspotential des Kupfers stark nach der elektropositiven Seite verschiebt, ein Zusatz von KCN zu  $\text{SnCl}_2$ -Lösung hingegen keine Komplexbildung bewirkt, da das Gleichgewichtspotential hier praktisch konstant bleibt (man bemerkt nur eine geringe Abnahme von  $E_h$ , die ihrer Größenordnung nach der Verdünnung der Lösung entspricht).

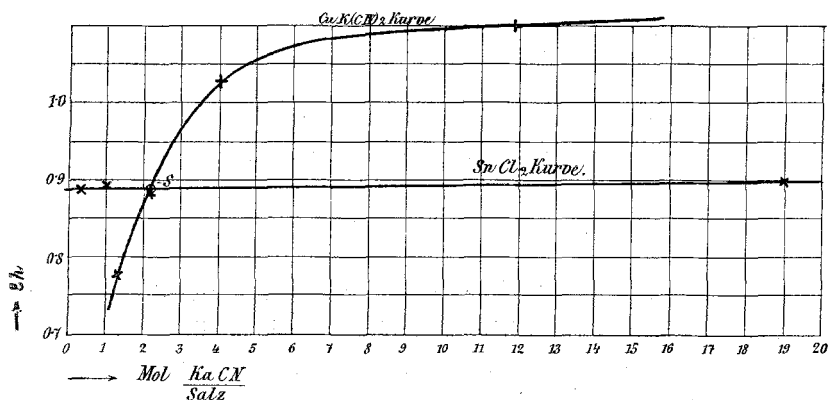


Fig. 1.

Aus dem Schnittpunkt S der beiden nachstehenden Kurven sieht man, daß in einer Lösung, die auf 1 Mol  $\text{CuK(CN)}_2$  ungefähr 2 Mol KCN enthält, die Gleichgewichtsruhepotentiale von Cu und Sn praktisch gleich sind.

Wir haben nun mit Lösungen, die annähernd in ihrer Zusammensetzung einer solchen Lösung entsprachen, versucht, Abscheidungen von Bronze zu erhalten.

## 2. Versuche zur Herstellung von Bronze aus $\text{CuSO}_4|\text{SnCl}_2|\text{KCN}$ -Lösungen.

Die Versuchsanordnung war die im folgenden beschriebene:

Zur Aufnahme der Badflüssigkeit diente ein Trog von 9 cm Breite und Höhe und 20 cm Länge. Im Stromkreis befand

Tabelle

Nr.	Zusammensetzung des Bades in Mol pro Liter			Zunahme des Cu- Volta- meters	Ampere- stunden <sup>1</sup>	Strom- dichte $D_k$	Bad- span- nung
	CuK(CN) <sub>2</sub>	KCN	SnCl <sub>2</sub>				
1	0·144	0·309	0·116	1·943	1·638	0·3	1·6
2	0·225	—	0·100	1·734	1·462	0·3	1·3

<sup>1</sup> Eine Amperestunde entspricht der Abscheidung von 1·186 g Cu.

<sup>2</sup> Unter  $D_k$  verstehen wir die Stromintensität in Ampere, bezogen auf 1 dm<sup>2</sup>.

sich noch ein Schieb Widerstand mit einem Amperemeter zur Messung der Stromstärke, beziehungsweise -dichte und ein Kupfervoltameter zur Messung der Strommenge. Eine Abzweigung von den Elektroden gestattete, die Badspannung mittels eines Voltameters zu messen. Die in den nun folgenden Versuchen eingehaltenen Bedingungen sind ohne weiteres aus den tabellarisch mitgeteilten Versuchen zu erschen. Die obenstehende Tabelle III gibt Aufschluß über die mit gemischten SnCl<sub>2</sub>- und CuK(CN)<sub>2</sub>-Lösungen, eventuell unter Zusatz von KCN erhaltenen Versuche.

Vor allem war bei den Versuchen der Tabelle III zu beobachten, daß die Ausscheidung an der Kathode stets in Form von Krystallnadeln erfolgte. Dieselben stellen allerdings zum Teil Legierungen von Cu und Sn (siehe Metallograph. Untersuchungen) dar. Jedoch erscheint eine derartige Legierung vom technischen Standpunkt aus unbrauchbar. Bei einer Lösung, die etwas über die doppelte Anzahl (Versuch 1) Mol KCN auf 1 Mol CuK(CN) enthielt, bei der also Gleichheit der Eigenpotentiale von Sn und Cu gegen die Lösung vorliegen soll, fanden wir als Kathodenprodukt eine 62·6% Zinn enthaltende Abscheidung.

## III.

Klemmenspannung	Abnahme der Sn-Anode <sup>2</sup>	Abnahme der Cu-Anode <sup>3</sup>	Kathodische Abscheidung	Zur Analyse eingewogene Menge des Kathodenniederschlages in Gramm	Bei der Analyse gefunden		Zusammensetzung des Kathodenproduktes % Sn
					Cu in Gramm	Sn in Gramm	
4 V.	0·118	0·190	1·784	0·253	0·0946	0·1584	62·6
6 V.	—	0·13	— <sup>4</sup>	0·1575	0·0842	0·0733	46·5

<sup>3</sup> Bei Versuch 1 kam eine kombinierte Sn-Cu-Anode, bei Versuch 2 eine Cu-Anode allein in Verwendung.

<sup>4</sup> Hier war die Wägung der kathodischen Abscheidung unmöglich, da der kathodische Niederschlag sich mit der Zeit im ganzen Bade verteilte.

Als wir (Versuch 2, Tabelle III) die Konzentration von  $\text{CuK}(\text{CN})_2$  im Bad erhöhten und KCN-Zusatz wegliessen, wodurch das Kupfer edler, also die Abscheidung von Kupfer erleichtert wird, ging der Zinngehalt des Kathodenproduktes stark zurück, und zwar auf 46·5%.

Zusammenfassend kann über diese Versuche, die eine Auswahl aus einer größeren Versuchsreihe darstellen, gesagt werden, daß sie wohl die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung von Zinn und Kupfer dartun, aber keinesfalls für eine praktisch brauchbare Methode für galvanische Bronzeerzeugung in Betracht zu ziehen sind. Unter diesen Umständen versuchten wir, auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

## II. Versuche über galvanische Bronzeabscheidung aus ammoniakalischen $\text{CuSO}_4|\text{SnCl}_2$ -Lösungen.

### 1. Elektromotorisches Verhalten der zu verwendenden Lösungen.

Zunächst haben wir die Gleichgewichtspotentiale von Zinn gegen ammoniakalische  $\text{SnCl}_2$ , beziehungsweise von Kupfer gegen ammoniakalische  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gemessen, um wie

früher Konzentrationsverhältnisse aufzusuchen, bei denen annähernde Gleichheit der Ruhepotentiale beider Metalle zu beobachten wäre. Die diesbezüglichen Messungen führten zu den in den beiden folgenden Tabellen IV und V angegebenen Resultaten.

Tabelle IV.

Messung der Eigenpotentiale  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ .

Zusammensetzung der Lösungen in Mol pro Liter		E. M. K. $\bar{\text{Cu}} \text{Lösung} \overset{+}{\text{NE}}$	$E_h$
$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_3$		
0·5	—	0·029 <sup>1</sup>	— 0·312
0·85	1·6	0·143	— 0·140
0·80	2·2	0·312	+ 0·029
0·75	2·8	0·362	+ 0·079
0·5	5·5	0·433	+ 0·150
0·25	8·25	0·498	+ 0·245
0·05	10·40	0·550	+ 0·267

<sup>1</sup> Nur hier ist  $\bar{\text{Cu}}$  und  $\bar{\text{NE}}$ .

Tabelle V.

Messung des Eigenpotentials  $\text{Sn}|\text{SnCl}_2 + \text{NH}_3$ .

Zusammensetzung der Lösungen in Mol pro Liter		E. M. K.	$E_h$
$\text{SnCl}_2$	$\text{NH}_3$		
1·0	—	1·180	+ 0·897
0·5	5·5	1·230	+ 0·947
0·25	8·25	1·248	+ 0·965

Bei der Betrachtung dieser Versuche sieht man sofort, daß hier von vornherein die Verhältnisse schon theoretisch weitaus



ungünstiger liegen. Es erfolgt nämlich einerseits infolge geringerer Komplexbildung die Rückdrängung des Kupferpotentials gegen die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  in viel geringerem Betrage als in der cyankalischen Lösung. Andererseits zeigt  $\text{Sn NH}_3$  gegenüber gleichfalls eine, wenn auch geringere Komplexbildung, indem das Eigenpotential  $\text{Sn}|\text{SnCl}_2$  durch  $\text{NH}_3$ -Zusatz, gleichfalls nach der elektropositiven Seite verschoben wird. Es ist also die gewünschte Gleichheit der Eigenpotentiale in den ammoniakalischen Lösungen schwer zu realisieren. Gleichwohl schienen Versuche mit solchen Lösungen von vornherein deshalb nicht aussichtslos, weil ja, wie bereits erwähnt, eine Gleichheit der Ruhepotentiale im Hinblick auf die Veränderung mit der Stromdichte und den gegenseitigen Einfluß der Metallüberspannung nicht unbedingt nötig erscheint.

## 2. Versuche über die Herstellung von Bronzen in $\text{CuSO}_4|\text{SnCl}_2|\text{NH}_3$ -Lösungen, eventuell unter Zusatz von $\text{NaOH}$ und $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die allgemeine Versuchsanordnung war die gleiche, wie früher beschrieben; es möge daher die tabellarische Wiedergabe der Versuche folgen (Tabelle VI).

Aus den Versuchen 1 und 2 geht hervor, daß der Zinngehalt nur sehr gering ist. Außerdem stellen die kathodischen Niederschläge, die in pulveriger Form erscheinen, trotz ihres bronzeartigen Aussehens keine feste Lösung zweier Metalle dar, sondern in der Hauptsache Kupferoxyde, denen Spuren von Zinn beigemischt sind. Die Bildung von Oxyden an der Kathode kann man durch Zugabe von Natronlauge verhindern, wie Versuch IV es zeigt; doch macht sich als Übelstand die schwammige Konsistenz des Kathodenproduktes auch hier bemerkbar. Daß dies an den allgemeinen Versuchsbedingungen gelegen ist, zeigen die Versuche 5 und 6, welche dokumentieren, daß aus einer alkalischen Zinnchlorürlösung unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen die Zinnabscheidung als solche in Platten nicht gelingt. Wir gingen deshalb zur Wahl anderer Versuchsbedingungen über.

Tabelle VI.

Nr.	Zusammensetzung des Bades in Mol pro Liter				Kathodische Strom- dichte $D_k$	Es besteht die		Bemerkung über die Natur der kathodischen Abscheidung	Klemmenspannung an der Batterie	Zur Analyse ein- gewogen	Gefunden bei der Analyse			
	$\text{CuSO}_4$	$\text{SnCl}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{NaOH}$		Kathode	Anode				$\text{CuO}$	$\text{SnO}_2$	$\text{Sn}$	% Sn
1	0.6	0.2	4.4	—	0.3	Kohle	Cu	Bronzeartiges Pulver	6	0.3357	0.350	0.0080	0.0063	Spuren
2	0.6	0.2	4.4	—	0.15	»	»	»	6	0.2752	0.2655	0.0060	0.0047	»
3	0.3	0.1	2.2	—	0.15	Cu	Sn	»	6	Analyse infolge Glasbruches nicht durch- geführt				
4	0.2	0.4	1.1	0.9	0.3	»	Cu	Cu neben Sn schwammig	6	0.455	0.3918	—	0.0632	13.9
5	—	0.5	—	0.5	0.15	»	Sn	Sn schwammig	6	Da qualitative Versuche nur reines Sn ergaben, wurde von der Analyse Abstand genommen				
6	—	0.25	—	0.25+1.59 $\text{NH}_4\text{Cl}$	0.15	»	»	»	6					

### III. Versuche über die galvanische Bronzeabscheidung aus alkalischen Weinsäure-Stannichlorid-Kupfersulfatlösungen.

#### 1. Versuche über das elektromotorische Verhalten der zu den Versuchen verwendeten Lösungen.

Einerseits ist bekannt, daß in alkalischer Weinsäurelösung Kupfersalze Komplexe bilden, die also das Kupferpotential nach der elektropositiven Seite hin verschieben. Zum zweiten gelingt, wie wir uns überzeugten, die kathodische Abscheidung von Zinn in glatter Form leichter aus Stannichloridlösung, wie auch aus später mitzuteilenden experimentellen Versuchen hervorgeht.

Wir haben also zunächst nach den Konzentrationsverhältnissen alkalischer Tartrat- $\text{CuSO}_4$ - $\text{SnCl}_4$ -Lösungen gesucht, in denen die Eigenpotentiale von Cu und Sn einander nahe liegen. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen mitgeteilt.

Tabelle VII.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol CuSO}_4}{\text{Mol Weinsäure}}$	$\overline{NE}   \text{Lösung}   \overline{\text{Cu}}$	$E_h$
	$\text{CuSO}_4$ Mol pro Liter	Weinsäure Mol pro Liter			
a) Messung des Eigenpotentials $\text{Cu}   \text{CuSO}_4 + \text{Weinsäure} + \text{Na OH} + \text{Sn Cl}_4$ .					
1	0·5	—	—	0·032	— 0·315
2	0·375	0·194	1·94	0·018	— 0·310
3	0·25	0·387	0·65	0·12	— 0·295
b) Konstante Na OH-Konzentration 0·75 Mol im Liter.					
1	0·25	0·194	1·29	0·271	— 0·012
2	0·125	0·387	0·33	0·271	— 0·012
3	0·075	0·464	0·16	0·161	— 0·022
4	0·025	0·541	0·05	0·132	— 0·151

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol CuSO}_4}{\text{Mol NaOH}}$	$\overset{+}{NE} \text{Lösung} \bar{Cu}$	$E_h$
	CuSO <sub>4</sub>	NaOH			
	Mol im Liter				
c) Konstante Konzentration von Weinsäure 0·194 Mol im Liter.					
1	0·175	1·20	0·15	0·348	+ 0·065
2	0·125	1·50	0·08	0·398	+ 0·115
3	0·025	2·10	0·01	0·544	+ 0·261
d) Konstanter Gehalt von Weinsäure 0·194 Mol im Liter und SnCl <sub>4</sub> 0·063 Mol im Liter.					
1	0·063	1·500	0·04	0·400	+ 0·117
2	0·125	1·125	0·11	0·365	+ 0·082
3	0·188	0·750	0·25	0·217	— 0·066
4	0·250	0·375	0·67	0·062	— 0·221

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol CuSO}_4}{\text{Mol NaOH}}$	$\text{Cu}   \text{Lösung}   \text{NE}^+$	$E_h$
	SnCl <sub>4</sub>	NaOH			
	Mol im Liter				
e) Konstanter Gehalt von CuSO <sub>4</sub> 0·063 und Weinsäure 0·194 Mol im Liter.					
1	0·125	1·125	0·06	0·262	— 0·021
2	0·183	0·75	0·08	0·159	— 0·124
3	0·250	0·375	0·17	0·118	— 0·165
4	0·288	0·15	0·42	0·118	— 0·165
f) Konstanter Gehalt an CuSO <sub>4</sub> 0·125 und Weinsäure 0·194 Mol im Liter.					
1	0·125	0·75	0·17	0·130	— 0·153

Tabelle VIII.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		$\frac{\text{Mol SnCl}_4}{\text{Mol NaOH}}$	$\overset{+}{NE} \text{Lösung} \overset{-}{Sn}$	$E_h$
	$\text{SnCl}_4$	$\text{NaOH}$			
	Mol im Liter				
a) Messung des Eigenpotentials $\text{Sn} \text{SnCl}_4 + \text{NaOH} + \text{Weinsäure} + \text{CuSO}_4$ .					
1	0·5	—	0·50	0·531	+ 0·243
2	0·375	0·75	0·50	0·553	+ 0·270
3	0·35	0·90	0·39	0·579	+ 0·296
4	0·325	1·05	0·31	1·052	+ 0·769
5	0·300	1·20	0·25	1·150	+ 0·867
6	0·25	1·50	0·17	1·204	+ 0·921
7	0·125	2·25	0·06	1·239	+ 0·952
b) Konstanter Gehalt von $\text{SnCl}_4$ 0·063 und Weinsäure 0·194 Mol im Liter.					
1	0·063	1·5	0·042	1·188	+ 0·905
2	0·125	1·025	0·056	1·143	+ 0·860
3	0·188	0·75	0·084	0·425	+ 0·142
4	0·25	0·375	1·68	0·177	+ 0·106
c) Konstanter Gehalt an Weinsäure 0·194 und $\text{CuSO}_4$ 0·063 Mol im Liter.					
1	0·125	1·125	0·11	1·012	+ 0·729
2	0·183	0·75	0·24	0·371	+ 0·088
3	0·250	0·375	0·67	0·506	+ 0·223
4	0·288	0·150	1·92	0·519	+ 0·236
d) Konstanter Gehalt an $\text{CuSO}_4$ 0·125 und Weinsäure 0·194 Mol im Liter.					
1	0·125	0·75	0·17	0·398	+ 0·115

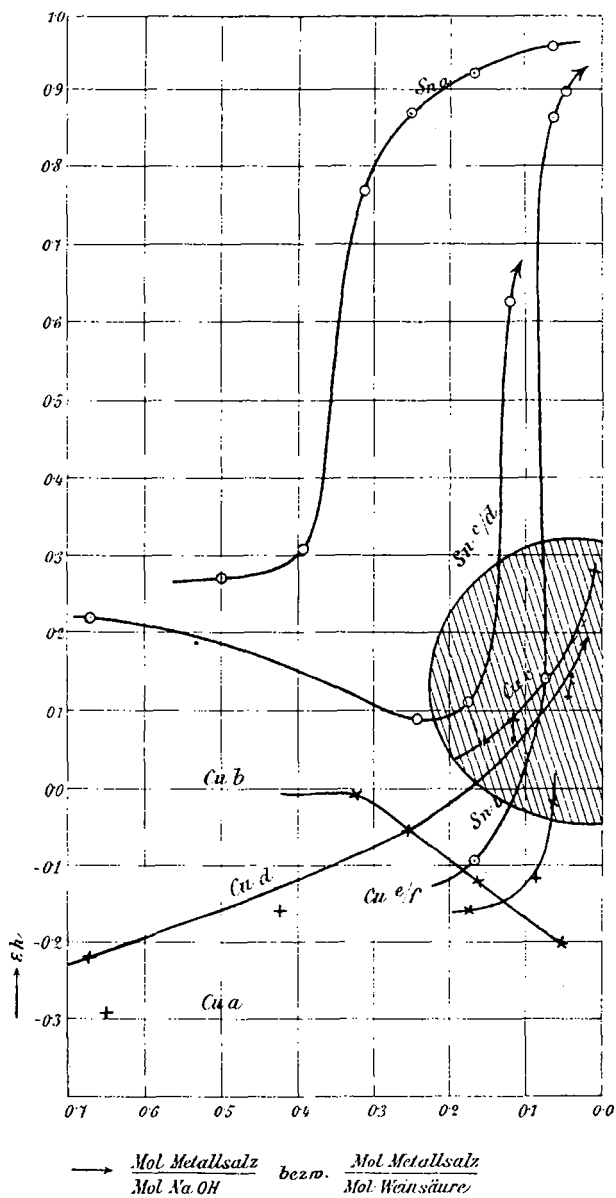


Fig. 2.

Die aus diesen Versuchen sich ergebenden Resultate sind in Fig. 2 übersichtlich graphisch dargestellt, indem als Ordinaten

die Werte  $E_h$ , als Abszissen die Verhältnisse  $\frac{\text{Mol Metallsalz}}{\text{Mol NaOH}}$ , beziehungsweise  $\frac{\text{Mol Metallsalz}}{\text{Mol Weinsäure}}$  aufgetragen sind.

Es geht aus diesen Versuchen der Tabellen VII und VIII hervor, daß das Kupferpotential durch Zusatz von Weinsäure und Natronlauge in einem von den gegenseitigen Konzentrationen der beiden Stoffe abhängigen Maße nach der elektropositiven Seite verschoben wird. Das Ausbiegen nach der elektronegativen Seite (siehe Tabelle VIIb und Fig. 5, Kurve Cu b) mit steigendem Weinsäuregehalt bei konstantem Gehalt an NaOH ist eben dadurch zu erklären, daß mit steigendem Weinsäuregehalt die Alkalität sinkt.<sup>1</sup>

Auch das Zinnpotential wird durch Alkalizusatz nach der elektropositiven Seite verschoben. Ein geradezu umgekehrtes Verhalten tritt ein, wenn gleichzeitig Cu neben Weinsäure in Lösung ist, wo bei nicht allzu hohem Alkaligehalt das Eigenpotential des Sn nach elektronegativer Seite geht, d. h. es wird Zinn in gemischter Sn-Cu-Salzlösung mit steigendem NaOH-Gehalt zunächst edler. Dies ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß das Zinn oberflächlich wie eine Bronzeelektrode wirkt, infolge lokal aktiver Abscheidung von Kupfer, die gegen Lösung von  $\text{Sn}^{++++}$ - und  $\text{Cu}^{+++}$ -Ionen edler ist als reines Zinn.

Als allgemeines Resultat wäre hervorzuheben, daß die theoretischen Untersuchungen ein Konzentrationsgebiet ergeben, das sich für die elektrolytische Abscheidung von Bronze als geeignet erweist und in Fig. 5 als schraffiertes Feld erkenntlich gemacht ist. Denn aus den eingangs erwähnten theoretischen Gründen ist ja eine unbedingte Gleichheit der Eigenpotentiale der beiden in Frage kommenden Metalle nicht nötig, sondern nur eine entsprechende Näherung; besonders scheint dies erlaubt, wenn die edlere Komponente (Cu) im Überschuß in der galvanisch abzuschcheidenden Legierung vorhanden sein kann. Die technischen Bronzen enthalten ja meist zirka 90%

<sup>1</sup> Vor allem behufs graphischer Darstellung wurde davon Abstand genommen, die Konzentration der Weinsäure in alkalischen Lösungen als »Tartrat« anzugeben, weil dann bei einzelnen Versuchen die Konzentration von NaOH nicht als konstante Größe angenommen werden konnte, sondern mit dem Weinsäuregehalt variiert.

Kupfer und nur 10% Zinn, jedenfalls immer Kupfer im Überschuß.

## 2. Versuche über die Herstellung von Bronzen aus $\text{Cu SO}_4$ | $\text{Sn Cl}_4$ |Weinsäure|Alkalibädern, bei Gehalten an freiem Alkali $> 1$ Mol im Liter.

Die Versuchsanordnung zur Abscheidung von Bronzen aus alkalischen  $\text{Cu SO}_4$ - $\text{Sn Cl}_4$ -Tartratlösungen war die gleiche, wie sie früher beschrieben worden war. Bloß war bei diesen Versuchen zunächst von der Einschaltung des Kupfervoltameters Abstand genommen. Bei der Wahl der Zusammensetzung der Bäder haben wir uns im allgemeinen an die durch das schraffierte Feld in Fig. 5 gegebenen Konzentrationsverhältnisse gehalten, haben aber in einzelnen Fällen auch Variationen eintreten lassen. Aus den folgenden tabellarisch mitgeteilten Versuchsergebnissen (Tabelle IX) sind die Versuchsbedingungen jedes einzelnen Versuches ersichtlich. Die Klemmenspannung betrug bei allen Versuchen 6 Volt.

Aus diesen Versuchen geht zunächst als vorteilhaftes Resultat hervor, daß die verwendeten Bäder geeignet sind, Bronze in dickeren Blechen an der Kathode abzuscheiden. Man sieht ferner, wie Fig. 3, in der die Zeitdauer des Versuches auf der Abszissen-, der Prozentgehalt der kathodisch abgeschiedenen Bronzen auf der Ordinatenachse aufgetragen sind, es zeigt, daß ein und dasselbe Bad bei seiner fortlaufenden Verwendung meistens zinnreichere Bronzen liefert. Desgleichen erhöht, wie Fig. 4 und beistehende tabellarische Übersicht X es zeigt, daß ceteris paribus steigender Gehalt an  $\text{Sn Cl}_4$  (also abnehmendes Verhältnis  $\frac{\text{Mol Cu SO}_4}{\text{Mol Sn Cl}_4}$ ) in der Badfähigkeit den Zinngehalt der kathodisch abgeschiedenen Bronzen. Wie im besonderen die Versuche 7 der Tabelle IX es zeigen, enthält die der Stromrichtung abgekehrte Seite der Kathode mehr Zinn als die Vorderseite, wie es beistehende Fig. 5 veranschaulicht.

Abnehmender Gehalt an Weinsäure und steigender Gehalt an  $\text{NaOH}$  scheint die Bronzebleche zinnreicher zu machen, wie die Zusammenstellung in Tabelle XI und die graphische Darstellung in Fig. 6 es zeigen.



Tabelle IX.

Nr.	Zusammensetzung des Bades				* Freies NaOH	Zeitdauer des Versuches in Stunden	Kathodische Stromdichte $D_k$	Badspannung	Zur Analyse entnommen	Zur Analyse eingewogene Menge $g$	Gefundenes Cu	Gefundenes Sn	Sn in der Bronze %
	Mol im Liter												
	CuSO <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	Wein-säure	NaOH									
1	0.125	0.125	0.145	1.35	1.06	20	0.2	1.1	Vorderseitiger Belag	0.0783	0.740	0.043	5.5
1 a	0.125	0.125	0.145	1.35	1.06	40	0.2	0.7	»	0.195	0.1753	0.0197	10.1
1 b	0.125	0.125	0.145	1.35	1.06	60	0.2	0.5	»	0.262	0.2333	0.0287	11.0
2	0.125	0.125	0.145	1.35	1.06	30	0.2	1.0	»	0.3482	0.3229	0.0259	7.4
3	0.0592	0.177	0.0688	1.39	1.25	10	0.2	0.8	»	0.131	0.1273	0.00367	2.8
3 a	0.0592	0.177	0.0688	1.39	1.25	40	0.2	0.8	»	0.1345	0.0731	0.0614	45.54
4	0.0799	0.157	0.0948	1.21	1.02	20	—	2.5	»	0.238	0.0204	0.034	14.3
5	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	20	0.3	1.1	»	0.361	0.3333	0.0277	7.7
5 a	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	40	0.3	1.1	»	0.593	0.544	0.049	8.3
6	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	15	0.3	2.3	»	0.2137	0.2033	0.01037	4.9
6 a	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	40	0.3	1.3	»	0.382	0.3293	0.05267	13.9
6 b	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	60	—	1.1	»	0.5348	0.4967	0.0381	7.2
7	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	20	0.3	1.7	Rückseite	0.323	0.300	0.033	7.1
7 a	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	40	0.3	1.7	Vorderseite	0.297	0.2709	0.027	11.2
7 b	0.11	0.11	0.266	2.37	1.84	60	0.3	1.8	Rückseite	0.3585	0.332	0.0258	7.2
									Rückseite	0.2523	0.2313	0.0217	8.6
									Vorderseite	0.1985	0.1474	0.0233	11.7
									Rückseite	0.526	0.4260	0.100	19.5

\* Hier und in folgenden Tabellen verstehen wir unter freiem Alkali den Anteil der nicht durch Weinsäure verbraucht wurde, unabhängig davon ob Alkali anderweitig beansprucht wird.

\* Hier und in folgenden Tabellen verstehen wir unter freiem Alkali den Anteil der nicht durch Weinsäure verbraucht wurde, unabhängig davon ob Alkali anderweitig beansprucht wird.

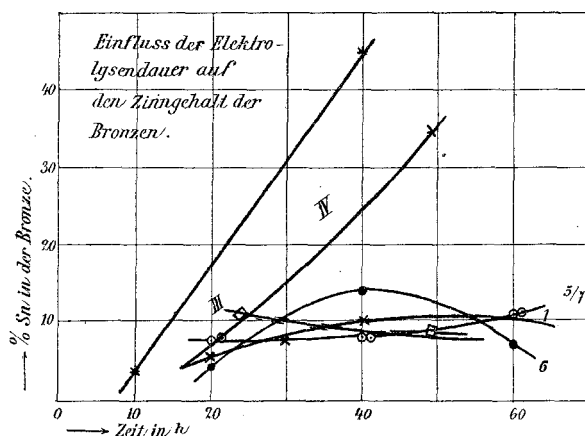


Fig. 3.

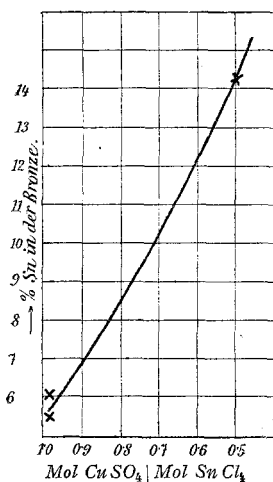


Fig. 4.

Tabelle X.

Abhängigkeit des Zinngehaltes vom Verhältnis Mol CuSO<sub>4</sub>/SnCl<sub>4</sub> bei konstantem Verhältniss des Cu und Weinsäure und NaOH-Gehaltes.

Versuchsnummer d. Tab. IX	Mol CuSO <sub>4</sub> Mol Weinsäure	Freies NaOH Mol im Liter	Mol CuSO <sub>4</sub> Mol SnCl <sub>4</sub>	% Zinn in der Bronze
1	0.86	1.06	1.0	5.5
4	0.84	1.02	0.506	14.3

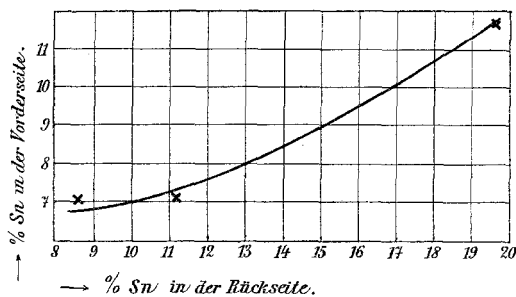


Fig. 5.

Tabelle XI.

Abhängigkeit des Zinngehaltes vom NaOH-Gehalt und dem Verhältnis  
 $\text{Mol CuSO}_4$  | Mol Weinsäure im Bade.

Versuchs- nummer d. Tab. IX	$\frac{\text{Mol CuSO}_4}{\text{Mol Weinsäure}}$	Freies NaOH Mol im Liter	$\frac{\text{‰}}{10}$ Zinn in der Bronze
1	0.86	1.06	5.5
5	0.41	1.84	7.4

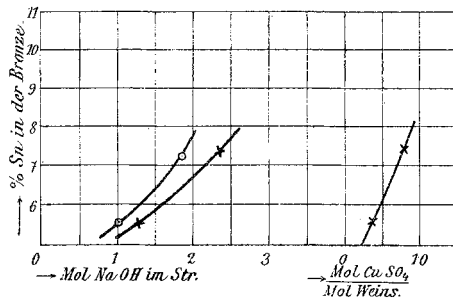


Fig. 6.

Die Versuche 5 und 6 mit steigendem Gehalt an NaOH wurden übrigens noch aus einem anderen Grunde unter-  
 nommen. Wie eingangs erwähnt, liegt in der Nähe der Potentiale  
 von Kupfer und Zinn gegen die in Verwendung kommende  
 Badflüssigkeit das Abscheidungspotential des Wasserstoffs. Die  
 Abscheidung des Wasserstoffs wird noch dadurch erleichtert,  
 daß Wasserstoff mit dem abgeschiedenen Kathodenmetall feste  
 Lösungen zu bilden vermag. Der Erhöhung der Alkalität des  
 Bades wird das Abscheidungspotential des Wasserstoffs infolge  
 Verminderung der Konzentration der H-Ionen und Vermehrung  
 der Konzentration der Hydroxylionen stark herabgedrückt und  
 die Abscheidung desselben erschwert. Dies ist für praktische  
 Zwecke deshalb von Bedeutung, weil festgelöster Wasserstoff  
 das Kathodenmaterial spröde macht. In der Tat konnte dieser  
 Mangel durch Erhöhung des Alkalitätsgehaltes des Bades  
 gebessert werden.

Galvanische Bronzebleche, die aus alkalireicheren Bädern erhalten wurden, zeigen größere Elastizität als solche, die aus alkaliarmen Bädern hergestellt wurden.

Im weiteren stellten wir Versuche an, um Kenntnis über die kathodischen Stromausbeuten bei der Darstellung von Bronze aus den verwendeten Bädern zu erhalten.

Zu diesem Zwecke war in den Stromkreis ein Kupfervoltameter eingeschaltet, das bei den früheren Versuchen fortgelassen worden war. Unter der kathodischen Stromausbeute wollen wir das mit 100 multiplizierte Verhältnis der an der Kathode abgeschiedenen Metallmenge zu der entsprechend der durchgehenden Strommenge im Maximum abscheidbaren Metallmenge (gemessen durch die Menge des im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfers) verstehen.

Tabelle XII.

Versuche über die kathodische Stromausbeute. Badspannung und übrige Versuchsbedingungen wie bei Versuch 7, Tabelle IX.<sup>1</sup>

Zeit	Abscheidung im Volta- meter	Kathodische Abschei- dung	Zur Ana- lyse ein- gewogen	Ge- funden Cu	Sn	$\frac{100}{\%}$ Sn
24 Stunden	2·411	2·337	Vorderseite 0·329	0·293	0·036	10·9
Die nächsten 18 Stunden	4·345	1·716	Hinterseite 0·453	0·395	0·058	12·8

Vorstehende Versuche ergaben also, daß innerhalb der ersten 24 Stunden die kathodische Stromausbeute eine sehr gute ist, im weiteren Verlaufe des Versuches dagegen stark abnimmt. Deutet schon die starke Variation der Zinngehalte der abgeschiedenen Bronzen mit der Zeitdauer der Versuche auf Vorgänge im Bade hin, welche die Konzentrationsverhältnisse in demselben ändern, also auf Zersetzungs Vorgänge im Bade, so konnten dieselben im vorliegenden Versuch deutlich

<sup>1</sup> Nur kann statt der Cu-Anode eine Pt-Anode in Verwendung kommen.

erkannt werden. Dies ergab sich vor allem daraus, daß sich die Anode mit einem roten Beschlag belegte, der wahrscheinlich ein Gemisch von  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  darstellte, denn

0·9305 g Substanz gaben bei der Analyse 0·7635 g Cu;

0·9305 g  $\text{CuO}$  würde entsprechen 0·7435 g Cu;

0·9305 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  würde entsprechen 0·826 g Cu.

Eine gleichzeitige Reduktion von  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{SnCl}_2$  konnte nicht beobachtet werden, denn die neutralisierte Badflüssigkeit verbrauchte kein Jod, was sonst der Fall gewesen wäre. Es schienen also der praktischen Verwertbarkeit der verwendeten Bronzebäder mancherlei Übelstände anzuhafte:

1. Eine gewisse Unsicherheit in der Zusammensetzung der kathodisch erzeugten Bronzen ist, trotz Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, bei unseren Versuchen nicht abzuwenden.

2. Die Anode schien in den angewendeten Bädern nur minimal in Lösung zu gehen (ausführliche Versuche über diesen Umstand kommen im folgenden zur Beschreibung) und sich im Verlaufe der Elektrolyse mit einem Oxydniederschlag zu überziehen.

3. Hand in Hand mit dieser Erscheinung geht auch eine Zersetzung des Bades, in welchem der tiefblaue Farbton desselben während der Elektrolyse nach einiger Zeit der Verwendung in Lichtblau übergeht. Die Verarmung an Kupfer durch die kathodische Abscheidung kann für diesen Umstand nicht verantwortlich gemacht werden, da die abgeschiedene Menge Kupfer nur wenige Prozente der im Bad befindlichen Kupfermenge ausmacht. Es handelt sich um einen Zersetzungs Vorgang der Badflüssigkeit, wie makroskopisch schon aus der Abscheidung eines roten Schlammes im Bade zu ersehen ist, die mit der Zeit das Bad kupferärmer macht.

Es scheint uns wichtig, hier darauf hinzuweisen, daß die Anreicherung von Zinn in den Bronzen mit längerer Verwendungsdauer des Bades ihren Grund jedenfalls in der Verarmung des Bades an Kupferionen hat, die ihrerseits die Ursache in der erwähnten Zersetzung des Bades hat.

Wir haben nun diese Zersetzungs Vorgänge im Bade näher studiert.

### III. Studien über die Zersetzungsvorgänge in alkalischen $\text{Sn Cl}_4$ - $\text{Cu SO}_4$ -Tartratlösungen.

Von vornherein ist anzunehmen, daß in erster Linie die Zersetzung des komplexen Kupfersalzes dadurch erfolgt, daß das im Bade befindliche Tartrat zunächst zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte sekundär auf das komplexe Kupfersalz einwirken; denn daß die Zersetzungsvorgänge im Bade auf einer Zersetzung des komplexen Kupfersalzes basieren, zeigt deutlich der in Tabelle XII u. ff., beschriebene Versuch.

Für eine anodisch erfolgende Zersetzung der Weinsäure kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht:

Nehmen wir an, Tartration gäbe anodisch Kohlensäure und Kohlenoxyd,<sup>1</sup> so müßte der bei Tartration gegen Phenolphthalein in der Kälte erhaltene Alkalititer abnehmen, der Carbonattiter des Bades bei Titration in der Hitze zunehmen. Würde eine einfache Oxydation zu Ameisensäure erfolgen, dürfte sich der Alkalititer, wenn auf 1 Mol Weinsäure 2 Mol Ameisensäure entstehen, nicht ändern, wenn 4 Mol Ameisensäure entstehen, die Alkalität sich vermindern; das gleiche wäre der Fall, wenn 1 Mol Weinsäure zu 2 Mol Oxalsäure oxydiert werden würde. Weder bei reiner Oxydation zu Ameisensäure noch zu Oxalsäure dürfte der Carbonattiter zunehmen. Der Permanganattiter des Bades würde dann keine Änderung erleiden, wenn eine reine Oxydation zu Oxalsäure einträte.

Es scheint also von vornherein von Bedeutung, die allfällige Änderung des Alkali- und Carbonat- sowie des Permanganattiters im zeitlichen Verlauf der Elektrolyse zu untersuchen. Um hierbei von der Zersetzung des komplexen Kupfersalzes unabhängig zu sein, um also die Zersetzungsvorgänge der Weinsäure als solcher studieren zu können, haben wir die diesbezüglichen Versuche mit solchen Bädern angestellt, die gleich zusammengesetzt waren wie Bad 5 der Tabelle IX; nur wurde der Kupfergehalt eliminiert. Die nachfolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder.

---

<sup>1</sup> Cf. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig 1905, Barth's Verlag, p. 485.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei Versuch 5 der Tabelle IX und diente Zinn als Anode.

Tabelle XIII.

Zusammensetzung des Bades wie bei Versuch 5, Tabelle XI: 0·11 Mol Sn Cl | 0·266 Mol Weinsäure | 2·37 Mol Na OH im Liter. Sn-Anode.

## I. Versuchsreihe.

Abscheidung im Kupfer- voltameter	Abnahme der Anode	Alkalititer	Carbonattiter
0·000	0·000	67·0   66·5	0·3   0·4
1·199	1·997	61·0	1·0
2·333	2·318	60·8	1·5
0·537	0·013	59·7	1·7
2·139	0·019	—	3·3
5·250	0·315	60·6   60·7	7·2

## II. Versuchsreihe.

Abscheidung im Kupfer- voltameter	Abnahme der Anode	Alkalititer	Permanganat- titer <sup>1</sup>	Carbonattiter
0·000	0·000	86·2	69·8	0·3
3·3783	4·825	69·4	68·4	0·8
3·564	2·019	68·5	67·0	4·4
3·798	0·012	68·8	63·1	5·6
1·163	0·003	67·8	62·3	6·6
0·892	0·026	67·5	—	8·8

<sup>1</sup> Die Titration von Weinsäure erfolgt nach Mestrezat, Ann. Chim. anal. appl., 12, 179, nach dem Schema:  $C_4H_6O_6 + 3O = 2CH_3O_2 + H_2O$ .

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigten sich recht komplizierte Verhältnisse:

1. Am einfachsten lagen die Beobachtungen des Carbonattiters. Derselbe nimmt mit steigender Verwendung des Bades zu. Es muß sich also Carbonat bilden, d. h. es tritt infolge

der Elektrolyse zum Teil jedenfalls eine Zersetzung der Weinsäure in Kohlensäure ein.

2. Hand in Hand geht damit die deutlich beobachtete Abnahme des Permanganattiters.

3. Die Zunahme des Carbonattiters müßte eine entsprechende Abnahme des NaOH-Titers zur Folge haben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man beobachtet in der ersten Zeit eine rasche Abnahme des Alkalititers, der dann späterhin nur langsam, beziehungsweise fast gar nicht abnimmt.

4. Ferner beobachtet man in den ersten Zeiten der Elektrolyse ein starkes Inlösunggehen der Zinnanode, und zwar geht dieselbe, wie leicht aus der Tabelle zu ersehen ist, größtenteils in zweiwertige Lösung; denn 1 Amperestunde = 1.186 g Cu-Abscheidung entspricht 1.105 g Sn vierwertig, 2.210 g Sn zweiwertig. Im späteren Verlaufe löst sich von der Anode nur sehr wenig.

Es geht aus den Versuchen also hervor, daß

1. eine Zersetzung des Bades erfolgt durch die Anreicherung an Carbonat, d. h. durch teilweise Zersetzung der Weinsäure bewirkt wird und

2. daß Zinn zum Teil zweiwertig in Lösung geht, ein Umstand, der nach der früheren Erfahrung (p. 227 M [S 1487]) deshalb praktisch unangenehm ist, weil hierdurch (also Anwesenheit von zweiwertigem Zinn im Bade) schwammige Abscheidung an der Kathode bewirkt werden könnte.

Um nun zu versuchen, ob es gelingt, wenigstens den letzteren Übelstand zu beheben, haben wir einen Versuch angestellt, bei dem die Zinnanode sich in einem Tondiaphragma befand, in welches Chlor eingeleitet wurde, in der Hoffnung, daß dadurch Zinn vierwertig in Lösung gehen würde. Nachfolgende Tabelle XIV gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle XIV.

Kupfer-voltameter	Abnahme der Anode	Jodtiter	Alkalititer	Permanganat-titer
0.000	0.000	0.0	77.4	67.2
1.8666	5.739	0.0	73.7	65.2
2.090	Wägung unmöglich	0.0	—	64.3



Anfänglich ließ sich der Versuch noch gut übersehen und zeigte eine deutliche Abnahme des Alkali- und Permanganatiters. Es tritt also auch hier, wie ja nicht anders zu erwarten, die oben erwähnte Zersetzung der Weinsäure ein. Zinn geht mehr in Lösung, als selbst bei Annahme der Bildung zweiwertiger Zinnionen zu erwarten gewesen wäre. Das Inlösengehen von zweiwertigen Zinnionen scheint uns aber bei der gleichzeitigen Zuleitung von Chlor an der Anode unwahrscheinlich. Wir möchten annehmen, daß wohl Zinn als vierwertiges Zinn in Lösung geht, das Plus an gelöstem Zinn aber auf eine lokalitve Wirkung des Chlors in alkalischer Lösung zurückzuführen ist. Daß in der Tat keine zweiwertigen Zinnionen sich gebildet haben, zeigt der Umstand, daß eine Probe des Bades nach Wegkochen des Chlors kein Jod verbraucht, was beispielsweise in allerdings geringem Grade der Fall ist, wenn man eine 0.5 Mol  $\text{SnCl}_4$ -Lösung als solche unter Anwendung einer Platinanode elektrolysiert mit  $D_k = 0.03$  Ampere, wie nachstehende Tabelle es zeigt.

Tabelle XV.

Kupfer-voltameter	Kathodische Abscheidung	Jodtiter
0.000	0.000	0.0
8.680	6.664	0.2
2.783	1.952	0.6
8.466	4.333	0.8

Man sieht aus unseren Versuchen deutlich, daß, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, bei der Elektrolyse einer vierwertiges Zinn enthaltenden Lösung unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Reduktion von vier- zu zweiwertigem Zinn eintritt. Bemerkt soll werden, daß in diesem Falle sich das Zinn an der verwendeten Kupferkathode in Form einer glatten Platte abscheidet. Als die Platinanode durch eine solche aus Zinn ersetzt wurde, ergab sich, wie sich aus der Abnahme der Anode ableiten läßt, daß Zinn zum Teil zweiwertig, zum größeren Teil vierwertig in Lösung geht.

Tabelle XVI.

Ersatz der Platinanode gegen die Zinnanode in Fortsetzung des Versuches XV.

Abscheidung im Kupfervoltameter	Abnahme der Sn-Anode, beobachtet	Abnahme der Sn-Anode, theoretisch berechnet für Sn vierwertig	Abnahme der Sn-Anode, theoretisch berechnet für Sn zweiwertig
7·579	9·546	7·06	14·12

Um auf den Versuch mit der Tonzelle unter Chloreinleiten zurückzukommen, soll nur bemerkt werden, daß derselbe sich als praktisch unbrauchbar erwies: Einmal war die Flüssigkeit im Anodenraum infolge ungenügender Zufuhr von NaOH durch die Zwischenwand der Tonzelle bald erschöpft und es schied sich ein zinnoxidartiger Beschlag an der Anode und in der ganzen Tonzelle ab, der die weitere Wägung der Anode unmöglich machte. Zweitens stieg durch diesen Umstand der Badwiderstand so, daß, um die gewünschte Stromdichte zu erhalten, die Klemmenspannung im Verlaufe des Versuches von 6 Volt auf 18 Volt erhöht werden mußte.

Da sich also ergeben hatte, daß das Einleiten von Chlor an der Anode in bezug auf die Lösung der Anode zu intensive Wirkungen hervorbringt, haben wir versucht, das erwartete Ergebnis auf einem sekundären Umweg zu erzielen, indem wir die Konzentration der Chlorionen, die an der Anode zur Entladung kommen, durch einen Zusatz von NaCl zum Bad in zwei verschiedenen Konzentrationen erhöhten. Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle XVII.

a) Zusammensetzung des Bades: 4·24 Mol NaOH, 0·445 Mol Weinsäure + 2 Mol NaCl, 0·5 Mol SnCl<sub>4</sub> im Liter (Sn-Anode).

Alkalititer	Carbonattiter	Zunahme im Cu-Voltameter	Abnahme der Anode
22·8	0·1	} 9·815	10·185
22·6	0·1		
22·3	0·1		0·683
22·1	0·2		0·113

*b) Zusammensetzung des Bades wie bei a), nur gesättigt mit NaCl.*

Alkalititer	Carbonattiter	Zunahme im Cu-Voltameter	Abnahme der Anode
20·8	0·0	4·355	0·024
20·6	0·0	1·102	0·020
20·2	0·5	—	—

Wie man aus der relativ geringen Änderung des Alkali- und Carbonattiters sieht, scheint in diesem Falle die Zersetzung des Bades in der Tat eine gerinfügigere zu sein, indem der Prozentsatz der an der Anode zur Abscheidung und zur Zersetzung kommenden Tartrationen infolge der Erhöhung der Chlorionenkonzentration vermindert ist.

Was jedoch das Inlösengehen der Zinnanode anbelangt, so liegen die Verhältnisse ebenso ungünstig wie früher. Es geht bei Zusatz von 2 Mol NaCl anfangs etwas mehr in Lösung, als der Lösung von vierwertigem Zinn entspricht, im weiteren Verlaufe der Elektrolyse immer weniger. Bei Anwendung von gesättigter NaCl-Lösung geht praktisch überhaupt nichts mehr in Lösung. Dieses allmähliche Passivwerden der Zinnanoden in alkalischen Lösungen haben F. Foerster und D. Dolch, Zeitschr. f. Elch. 16, 599 (1910), beobachtet.

Wir studierten im weiteren die Badzersetzung in der Weise, daß eine alkalische Tartratlösung der Reihe nach unter Verwendung einer Platin-, Kupfer- und Zinnanode elektrolysiert wurde. Aus der nachstehenden Tabelle XVIII geht hervor, daß die Verhältnisse ganz ähnlich sind wie bei allen vorhergehenden Versuchen und daß also die gleichzeitige Anwesenheit von Zinn im Bade nicht für die Zersetzung des Bades verantwortlich gemacht werden kann. Es nimmt nämlich der Carbonattiter mit steigender Elektrolysendauer ein wenig zu, der Alkalititer relativ nur wenig ab. Kupfer geht anfangs unverhältnismäßig wenig in Lösung, Zinn anfänglich etwas weniger, als zweiwertigem Zinn entspricht, im weiteren Verlaufe der Elektrolyse nur mehr minimal.

Tabelle XVIII.

a) Zusammensetzung des Bades: 4·24 Mol NaOH, 0·455 Mol Weinsäure.  
Platinanode. Kupferkathode. Klemmenspannung 6 Volt. Badspannung  
1·7 Volt. Stromdichte 0·3 Ampere.

Zeit in Stunden	Alkalititer	Carbonattiter	Zunahme des Cu-Voltameters
0	25·4	0·1	7·331
22	23·3	0·2	
28·5	23·9	0·5	
45·5	23·9	0·5	
35	—	—	2·460
61·5	23·7	0·7	

b) Cu-Anode, Cu-Kathode, Klemmenspannung 6 Volt, Badspannung  
1·7 Volt. Stromdichte 0·3 Ampere.

Zeit in Stunden	Alkali-titer	Carbonattiter	Zunahme des Cu-Voltameters	Abnahme der Cu-Anode
0	23·1	0·1	14·789	1·028
21·5	22·9	0·2		
27·0	22·6	0·4	8·541	0·230
45·5	22·5	0·5		

c) Sn-Anode, Cu-Kathode, Klemmenspannung 6 Volt, Badspannung  
1·7 Volt, Stromdichte 0·3 Ampere.

Zeit in Stunden	Alkali-titer	Carbonat-titer	Zunahme des Cu-Volta-meters	Ampere-stunden	Abnahme der Anode		Abnahme der Sn-Anode
					berechnet für Sn II	berechnet für Sn IV	
0·0	23·1	0·5	2·086	1·76	3·992	1·96	3·766 Sn
3	23·2	0·5		—	—	—	0·015 Sn
23·7	23·2	0·7	8·122	—	—	—	

Es geht also aus unseren bisherigen Versuchen hervor, daß die Zersetzung der Weinsäure als solcher bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen eine nicht allzu große ist, denn die von uns beobachtete Änderung des Carbonattiters macht nur einen kleinen Prozentsatz des Gesamtalkalititers aus. Daß die Zersetzung der Weinsäure als solcher bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen keine besonders starke ist, zeigt der nachfolgende Versuch, bei welchem eine Weinsäurelösung (1.5 Mol im Liter) unter Anwendung einer Platinelektrode bei einer Stromdichte von 0.3 Ampere elektrolysiert würde. Untenstehende Tabelle XIX zeigt die Ergebnisse.

Tabelle XIX.

Nummer	Säuretiters	Cu-Voltameter- zunahme	Zusammensetzung des Anodengases	
			O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1 { Anfang ...	30.9	} 1.7000	479 cm <sup>3</sup>	2.8 cm <sup>3</sup>
{ Ende .....	30.6			
2 { Anfang ...	30.9	} 1.603	—	—
{ Ende .....	30.5			

Die Abnahme des Säuretiters ist relativ gering und damit steht in Übereinstimmung, daß das Anodengas hauptsächlich aus Sauerstoff besteht, dem nur geringe Mengen von CO<sub>2</sub> zugesetzt sind.

Alle diese Versuche machen es wahrscheinlich, daß die oben erwähnte Badzersetzung nur zum geringen Teile durch die Zersetzung der Weinsäure als solcher durch Elektrolyse in alkalischer und gleichzeitig auch SnCl<sub>4</sub>-haltiger Lösung bedingt sein dürfte; denn es ist die Zersetzung des Bades eine viel raschere, wenn man die Versuchsbedingungen des Bades 5, Tabelle IX, einhält und, wie früher Kupfersulfat, nunmehr SnCl<sub>4</sub> aus dem Bade wegläßt, wie nachfolgende Tabelle es deutlich zeigt.

Tabelle XX.

Versuchsbedingungen wie bei Versuch 5, Tabelle IX. Cu-Anode.

Abscheidung im Kupfer-voltameter	Abnahme der Anode	Alkalititer	Carbonat-titer	20 cm <sup>3</sup> des Bades enthalten Cu	Es sind Cu SO <sub>4</sub> -Mol im Liter im Bade
—	—	100·7	0·0	0·1985	0·156
4·515	0·121	80·9	4·1	0·1102	0·883
6·078	0·097	78·7	7·8	0·0425	0·341
2·558	0·001	77·3	11·7	0·00375	0·031

Sowohl die Abnahme des Alkalititers als die Zunahme des Carbonattiters ist stärker als sonst. Das Bad verarmt in unverhältnismäßig rascher Zeit an Kupfer (siehe die letzten drei Spalten der Tabelle XX), indem sich in stärkerem Maße ein Niederschlag von Oxyden des Kupfers<sup>1</sup> im Bad abscheidet. Die Abnahme der Anode ist minimal und kann, wie die beiden nachfolgenden Versuche, Tabelle XXI und XXII, zeigen, durch den p. M 242 [1502 S] beschriebenen, bei Verwendung von Zinnanoden versuchten Kunstgriff Erhöhung der Konzentration der Chlorionen einerseits durch Zugabe von NaCl zum Bade (Tabelle XXI), andererseits durch Verwendung von CuCl<sub>2</sub> statt CuSO<sub>4</sub> und gleichzeitiger Zugabe von NaCl (Tabelle XXII) so gut wie nicht gebessert werden.

Tabelle XXI.

Cu-Anode, Cu-Kathode. Stromdichte 0·03 Ampere.

Badzusammensetzung Mol im Liter				Cu-Volta-meter-zunahme	Abnahme der Anode
CuSO <sub>4</sub>	Weinsäure	Na OH	Na Cl		
0·0877	0·204	0·917	0·684	{ 3·275 3·09	0·012 0·006

<sup>1</sup> Analyse siehe weiter unten.

Tabelle XXII.

Cu-Anode, Cu-Kathode, Stromdichte 0·03 Ampere.

Badzusammensetzung Mol im Liter				Volta- meter- zunahme	Abnahme der Anode
CuCl <sub>2</sub>	Weinsäure	Na OH	Na Cl		
0·129	0·232	1·11	0·72	3·391	0·211

Beachtenswert ist, daß bei jedem Versuch, wo Zinn fehlt, ceteris paribus die Abscheidung an der Kathode oxydhaltig zu sein scheint.

Es erfolgte die Abscheidung von schwammigem Kupfer an der Kathode, das jedenfalls mit Oxyd, beziehungsweise Oxydul gemengt ist.

Es ergaben:

1·6847 g kathodische Abscheidung bei der Analyse

1·6607 g Kupfer

0·0240 g Differenz.

Der im Bade verstreute Niederschlag ergab nachfolgende Analyse:

0·7027 g Niederschlag ergaben 0·6766 g Cu.

0·7027 g, berechnet auf Cu<sub>2</sub>O, ergäben 0·624 g Cu.

0·7027 g, berechnet auf CuO, ergäben 0·562 g Cu.

Es besteht also dieser Niederschlag im Bad aus metallischem Kupfer, dem Oxydul, beziehungsweise Oxyd beigemischt ist.

Überblickt man die Resultate dieser Versuche über die Zersetzungs Vorgänge des Bades, so kommt man zu folgenden Hauptpunkten:

1. Es erfolgt die Zersetzung eines alkalischen Tartrates zum Teil, jedenfalls unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> des Tartrations, jedoch nur zu geringen Bruchteilen.

2. Die gleichzeitige Anwesenheit von SnCl<sub>4</sub> im Bade spielt für den Zersetzungs Vorgang eine nur untergeordnete Rolle.

3. Die Zersetzung tritt erst in stärkerem Maße dann ein, wenn gleichzeitig Kupfersulfat, beziehungsweise eine komplexe Kupferverbindung in der Badflüssigkeit vorhanden ist.

4. Hand in Hand geht damit die Erscheinung, daß eine Kupferanode in den verwendeten Bädern passiv wird.

Mit dieser letzteren Beobachtung stehen einschlägige Literaturangaben im Einklang; nach Beobachtungen von E. Müller<sup>1</sup> werden Kupferanoden in alkalischen Lösungen, die 10- bis 14normal sind, bald passiv. Es geht Kupfer zuerst als  $\text{Cu}^+$  in Lösung. Nach einiger Zeit wird die Anode für  $\text{Cu}^+$  passiv und Kupfer geht nur als  $\text{Cu}^{++}$  in Lösung. Bald wird die Anode auch für  $\text{Cu}^{++}$  passiv und ist nur mehr noch für  $\text{Cu}^{+++}$  aktiv. Schließlich wird sie vollends passiv. Wir beobachteten also dieses Passivwerden der Kupferanoden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Tartrationen bereits bei NaOH-Konzentration von einmolar an. Halten wir also fest, daß die Kupferanoden, wie unsere Versuche es auch zeigten, passiv, also unangreifbar sind. Nach Müller und Spitzer<sup>2</sup> entsteht an einer unangreifbaren Anode bei der Elektrolyse ammoniakfreier Lösungen von Kupferoxydhydrat in 12 bis 14 NaOH ein schmutziggelbes Kupferoxyd, das sich von der Anode löst und die lichtblaue Lösung unter Grünfärbung trübt. Diese Lösung enthält ein Superoxyd, das stark oxydierend wirkt, Ammoniak zu Nitrit, Alkohol zu Aldehyd oxydiert. Man sieht also, daß bei unseren Versuchen ganz ähnliche Erscheinungen eine Rolle spielen dürften. Denn die von Moser<sup>3</sup> in alkalischen  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen, die Weinsäure, beziehungsweise Alkalistannat enthalten, beobachtete rein chemische Reduktion unter Abscheidung eines Gemisches von Cu und  $\text{CuO}$  kann bei den bei unseren Versuchen angewendeten Konzentrations- und Zeitbedingungen keine Rolle spielen, da die verwendeten Bäder beim bloßen Stehen keinen Niederschlag absetzen. Es dürfte daher eher die Annahme zutreffen, daß intermediär sich bildendes Superoxyd weitgehend oxydierend auf die in Lösung befindliche Weinsäure wirkt, indem es selbst weitgehend reduziert

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 133 bis 145.

<sup>2</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 25 bis 27.

<sup>3</sup> Zeitschr. für anorgan. Chemie, 64, 200.



wird. Wir sehen ja aus der Analyse des im Bade verteilten Niederschlages (siehe p. 249 M [S 1509]), daß derselbe in der Hauptsache aus reinem Kupfer besteht. Daß die von Müller und Spitzer erst bei hoher NaOH-Konzentration von 12- bis 14normal beobachtete Kupfersuperoxydbildung bei unseren Versuchen schon in zirka ein- bis zweinormalen NaOH-Lösungen auftritt, erklärt sich dadurch, daß für diesen Vorgang die in Lösung befindliche Weinsäure möglicherweise als Depolarisator wirkt.

In untergeordnetem Maße scheinen sich analoge Vorgänge auch bei der Verwendung von Zinnanoden abzuspielen. Wir erinnern daran, daß bei längerer Versuchsdauer auch die Zinnanoden passiv werden. Nach Beobachtungen von Cappadoro tritt an unangreifbaren Anoden in Stannatlösung Peroxydbildung ein. Möglicherweise kann in späteren Stadien der Elektrolyse auch bei Verwendung einer Zinnanode Peroxydbildung für die Zersetzung der Weinsäure verantwortlich gemacht werden.

#### IV. Versuche über die Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen aus alkalischen Tartratlösungen mit vermindertem Alkaligehalte.

Um Anhaltspunkte für die Richtigkeit unserer Ansicht, daß der hohe Alkaligehalt und das hierdurch bewirkte Passivwerden der Kupferanoden für die Zersetzungs Vorgänge im Bade verantwortlich zu machen sind, haben wir die Zersetzungs Vorgänge im Bad und die anodischen Stromausbeuten in alkalischen weinsäuren Kupfersulfat-, beziehungsweise alkalischen weinsäuren Kupfersulfat-Zinnchloridbädern untersucht. Die auf die zinnfreien kupferhaltigen Alkalitartratlösungen bezüglichen Versuche geben die beiden folgenden Tabellen XXIII und XXIV wieder, deren erste sich auf die Bedingungen der Elektrolyse, die zweite auf die Zersetzungs Vorgänge im Bade beziehen.

Vor allem sei bemerkt, daß in einzelnen Fällen die anodische Stromausbeute  $>100\%$  beobachtet wurde. Die Stromausbeute wurde berechnet auf Inlösunggehen zweiwertigen Kupfers; ist sie größer, sind zwei Ursachen denkbar: Lösung

zum Teil als einwertiges Kupfer, zum zweiten mechanische Abbröckelung einiger Kupferpartikelchen von der Anode. Für die vergleichsweise Betrachtung der anodischen Stromausbeute ist die Entscheidung dieser Frage zunächst nicht von Belang und es mag die obige Berechnungsweise genügen. Die Versuche zerfallen bezüglich der Alkalität des Bades in mehrere Gruppen.

a) Bad Nr. 7 ist ein saures Bad, die Stromausbeute ist während der Gesamtversuchsdauer größer, als 100% entspricht, nur in einem Falle nahe an 100. Der Säuretiter, der auf 2 cm<sup>3</sup> des Bades 0.4 an 1/10 normaler Lösung betrug, ändert sich praktisch nicht.

b) Die Versuche 5 und 2 weisen praktisch neutrale Bäder auf, Versuch 6 enthält nur einen minimalen Gehalt an freiem Alkali. In diesen drei Fällen, die summarisch behandelt werden können, zeigt sich, daß teils die anodische Stromausbeute während der gesamten Versuchsdauer 100% übersteigt (Versuch 6), teils die anfänglich 100% betragende an Stromausbeute bei weiterer Zeitdauer des Versuches abnimmt. Was die Badzersetzung anlangt, so zeigt sich, daß der Carbonattiter deutlich zunimmt, die Alkalität sich praktisch wenig verändert. Der Permanganattiter zeigt einen eigenartigen Gang; er nimmt etwas ab, um wieder zu steigen. Im Sinne obiger Ausführungen würde dies darauf hindeuten, daß zuerst Weinsäure weitgehend, später zu Oxalsäure oxydiert wird.

c) Im Versuch 3 ist die Alkalität des Bades stärker. Von Haus aus ist die anodische Stromausbeute geringer als 100% und nimmt während des Versuches weiter ab. Die Badzersetzung ist stärker, indem die Alkalität ein wenig abnimmt, der Carbonattiter deutlich zunimmt und der Permanganattiter deutlich abnimmt.

d) Bei weiter gesteigerter Alkalität (Versuch 4) des Bades 0.72 Mol im Liter ist die anodische Stromausbeute bereits auf Null herabgegangen und die Badzersetzung ist eine deutlich stärkere.

Tabelle XXIII.  
 Badzusammensetzung: Anode Kupfer, Kathode graphitisiertes Eisenblech, Klemmenspannung 0·6 Volt.

Nummer	Zusammensetzung Mol im Liter				Abnahme der Anode	Zunahme der Kathode	Spannung	Stromstärke in Ampere	D <sub>z</sub> in Ampere	Abscheidung im Kupfervolta- meter	Stromausbeute in Prozent		Zur Analyse gewogen	Cu gefunden	Prozent Cu	Bemerkungen
	CuSO <sub>4</sub>	Wein- säure	NaOH	Freie NaOH							an der Kathode	an der Anode				
2	0·273 — —	0·273 — —	0·54 — —	0·0 — —	1·144 3·0808 2·072	0·70 2·03 1·275	1·6 — —	0·05 — —	0·3 0·3 0·3	1·1281 4·874 5·83	62 41·7 21·8	100 63·5 35·5	1·354 — —	1·2415 — —	99·1 — —	Abscheidung andauernd metallisch.
3	0·235 — —	0·235 — —	0·71 — —	0·24 — —	4·201 2·515	3·835 1·498	2·4 1·5	0·05 0·08	0·3 0·45	4·633 2·9558	82·8 50·7	91·5 85·5	1·0144 —	1·006 —	99·2 —	Abscheidung anfangs metallisch, beginnt aber schwammig zu werden.
4	0·156 — —	0·156 — —	1·03 — —	0·72 — —	—0·0207 —0·019	0·8147 0·1625	2·0 —	0·05 —	0·3 0·3	0·9741 3·615	83·63 32·15	0·0 0·0	0·8564 —	0·8460 —	98·72 —	
5	0·29 — —	0·215 — —	0·43 — —	0·0 — —	1·818 3·5385 2·876	1·767 3·112 1·972	1·6 — —	0·05 — —	0·3 0·3 0·3	1·794 3·532 3·258	98·5 88·1 60·5	<100 100 88	1·037 — —	1·024 — —	98·8 — —	Schön glatt metallisch.
6	0·257 — —	0·19 — —	0·340 — —	0·05 — —	0·7475 2·162 1·872	0·678 2·067 1·815	1·7 — —	0·05 — —	0·3 0·3 0·3	0·7347 2·132 1·844	92·3 96·3 98·4	<100 <100 <100	1·258 — —	1·237 — —	98·3 — —	
7	0·19 — —	0·19 — —	0·340 — —	0·04* — —	0·72 — —	0·68 — —	0·8 — —	0·5 — —	0·3 0·3 0·3	0·68 2·14 0·96	100 80·8 94·7	<100 <100 <100	0·178 — —	0·175 — —	98·5 — —	Abscheidung metallisch, aber abblättrnd.

\* Freie Säure.

Tabelle XXIV.

2 cm<sup>3</sup> Probe, Badzersetzung.

Zeit in Stunden	Alkalititer	Carbonat- titer	Permanganattiter	Numer des Vers. d. Tab. XXIII
0	0	0	30·50	2
17	0·25	0·20	28·43	
24	0·50	0·70	29·50	
44	0·24	0·80	31·50	
70	0·20	0·90	34·69	
0	4·80	0·15	27·27	3
25	4·70	1·64	26·50	
47	4·00	1·75	23·80	
0	14·42	0·52	16·39	4
4	13·10	1·02	14·40	
2·3	10·08	1·82	9·28	
0	0	0	21·55	5
9	0	0·070	21·47	
27	0·75	0·62	22·01	
48	0·14	0·41	24·01	
0	0·70	0·10	30·00	6
8	0·60	0·60	28·10	
24	1·00	0·90	28·60	
45	1·00	1·00	30·30	

Die Alkalität und der Permanganattiter nehmen stärker ab als sonst, während der Carbonattiter ähnlich wie in früheren Fällen abnimmt. Dies würde also darauf hindeuten, daß die Veränderungen des Carbonattiters bedingende Zersetzung weniger vom Alkaligehalt des Bades bedingt ist, als die Zersetzung, die die Abnahme des Alkali- und Permanganattiters, die ihrerseits Hand in Hand gehen, bedingt. Weinsäure und Kupfer waren stets in äquimolekularen Mengen vorhanden.

Die kathodischen Niederschläge sind stets mit etwas Oxydul verunreinigt, dessen Menge derart ist, daß der Sauerstoffgehalt der kathodischen Niederschläge 0·8 bis 1·7% ausmacht. Von vornherein war, da bei den früher mitgeteilten Versuchen über die Abscheidung von Bronzen aus bedeutend alkalischeren Bädern kein Oxydgehalt zu beobachten war, zu vermuten, daß der Oxydgehalt auf die Verminderung des Alkaligehaltes zurückzuführen sei. Doch läßt sich ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Oxydulgehalt der Kathodenabscheidung und Alkaligehalt des Bades nicht ersehen. Andererseits geht aus den später mitgeteilten Versuchen deutlich hervor, daß auch bei geringen Alkaligehalten bei gleichzeitiger

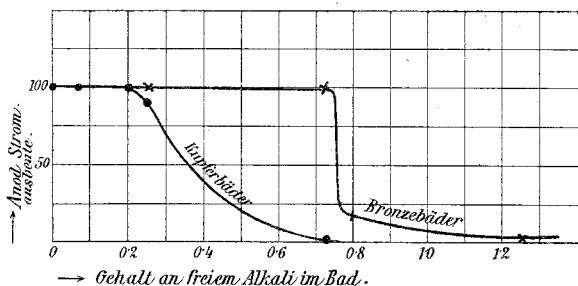


Fig. 7.

Anwesenheit von Zinn im Bade ceteris paribus der Oxydgehalt merklich herabgeht. Als allgemeines Resultat ist hervorzuheben, daß unsere Vermutung, daß in weinsäurehaltigen alkalischen Lösungen schon bei relativ geringem Alkaligehalt die Kupferanode passiv wird, sich bewahrheitet. Nach unseren Versuchen ist dies bei in 0·7 Mol freies Alkali enthaltenden Lösungen bereits der Fall.

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der anodischen Stromausbeute von der Alkalikonzentration in Fig. 7 zeigt, daß mit steigendem Alkaligehalt die Stromausbeute zuerst nur wenig, dann aber rasch abfällt, um sich von einem Gehalte von 0·7 Mol Alkali im Liter an dem Nullpunkt asymptotisch zu nähern.

Die Versuche mit alkalischen weinsäuren Kupferbädern, die gleichzeitig Zinn in Lösung enthielten, geben die beiden folgenden Tabellen wieder.

Tabelle XXV.  
Anode Kupferblech, Kathode Eisenblech, graphitiert.

Nummer	Badzusammensetzung					Abnahme der Anode	Zunahme der Kathode	Badspannung	Stromstärke	$D_k$	Abscheidung von Kupfer-voltameter	Zur Analyse eingewogen	Cu gefunden	Sn gefunden	in Prozent			Bemerkungen über die Vorgänge an der Kathode
	CuSO <sub>4</sub>	Wein-säure	Sn Cl <sub>2</sub>	NaOH	freies Na OH										Cu	Sn	Differenz Sauerstoff	
1	0·129	0·221	0·092	1·19	0·75	3·66	1·28	1·4	0·05	0·3	2·64	0·4042	0·3643	0·0379	90·1	9·4	0·5	Abscheidung: die erste Zeit schon metallisch (a), dann schwammig (b).
2	0·174	0·235	0·061	0·60	0·23	15·48	10·56	2·0	0·20	0·3	11·47	a) 0·3049 b) 0·5447	0·2698 0·4885	0·0350 0·0515	88·5	11·5	0·0	
3	0·258	0·350	0·092	1·50	0·80	1·19	5·01	1·5	0·10	0·5	6·96	a) 0·2717 b) 0·2978	0·2531 0·1762	0·0184 0·0933	93·2	6·8	0·0	
4	0·132	0·132	0·125	0·524	0·26	6·85	3·88	2·2	0·2	0·7	5·74	a) 0·3690 b) Nicht analysiert.	0·2514	0·1161	68·1	31·5	0·4	
5	0·1755	0·1755	0·0832	0·53	0·18	3·73	3·47	2·6	0·2	0·7	3·99	0·5213	0·4556	0·0662	87·1	12·7	0·2	Abscheidung glänzend metallisch, aber abblätternd.
6	0·1755	0·1755	0·0832	1·61	1·26	0·00	0·91	1·6	0·2	0·7	6·59	0·3870	0·2504	0·1351	64·7	34·9	0·4	
1 Verlust durch Abfall des Schwammes.																		
Anfangs schon bronzeartig, dann grau und schwammig.																		

Tabelle XXVI.

## Badzersetzung.

Nummer	Zeit in Stunden	Alkali- titer	Carbonat- titer
1	0	13·8	1·09
	21	10·96	1·31
2	0	2·1	0·49
	43	0·6	1·04
3	0	15·03	1·06
	24	12·00	1·24
	48	9·45	1·37
4	0	4·34	0·93
	23	2·14	1·42
5	0	3·93	0·71
	21	2·91	2·00
6	0	20·41	1·13
	22	18·41	1·62

Betrachten wir die Versuche im Sinne steigenden Alkaligehaltes, zunächst im Hinblick auf die anodische Stromausbeute und die Badzersetzung.

Bei den alkaliärmsten Versuchen (Nr. 2, 4, 5) beträgt die anodische Stromausbeute meist 100% und über 100%.

Die Badzersetzung macht sich im Sinken des Alkaligehaltes und Steigen des Carbonatgehaltes bemerkbar, und zwar in stärkerem Maße als in zinnfreien Bädern. Auch bei einem Gehalt von 0·75 Mol freien Alkalis im Bad ist die anodische Stromausbeute noch über 100%, bei einer Konzentration, bei der in zinnfreien Lösungen bereits Passivität der Kupferanode eintritt. Die Badzersetzung ist qualitativ und quantitativ annähernd die gleiche wie bei den übrigen Versuchen. Eine Konzentration von 0·75 Mol freien Alkalis im Liter liegt aber schon sehr in der Nähe des Umschlagpunktes von Aktivität und Passivität, indem bei einer 0·8 Mol freies Alkali enthaltenden Lösung Nr. 3 die anodische Stromausbeute bereits auf 17% zurückgeht. Versuch 6 zeigt, daß weitere Steigerung des Alkaligehaltes die Kupferanode passiv macht; aus der

graphischen Darstellung in Fig. 7 sehen wir, daß das Passivwerden in dem gleichzeitig Zinn enthaltenden Alkali-Tartrat-Kupferbad erst bei höherem Gehalt an freiem Alkali eintritt. Dies trifft auch noch zu, wenn man von dem als freies Alkali berechneten Alkali, wie es sich acidimetrisch bestimmt, den durch Zinn zur Bildung von Stannaten absorbierten Anteil berücksichtigt.

Die Badzersetzung zeigt in diesen Fällen mit steigendem Alkaligehalt keine wesentliche Veränderung, ein Umstand, der darauf hinweist, daß die Badzersetzung in den Bronzebädern nicht allein durch das Passivwerden der Kupferanode, sondern zum Teil nebenbei durch gleichzeitige Anwesenheit von Zinn bedingt sein muß.

Was die kathodischen Stromausbeuten anlangt, so scheinen sie bei niedrigem Alkaligehalt besser als bei höherem zu sein. Dies hängt jedenfalls mit folgendem zusammen. Im alkaliarmen Versuch 5 blieb die Abscheidung während der ganzen Versuchsdauer glatt und metallisch, zeigte jedoch Tendenz zum Abblättern. Mit steigendem Alkaligehalt machte sich immer mehr die folgende Erscheinung bemerkbar: Zu Anfang der Elektrolyse ist die Abscheidung glatt und schön in Form eines anhaftenden Bleches; mit steigender Elektrolysedauer wird die Abscheidung immer mehr pulverig und schwammig, d. h. tritt Abfallen des Niederschlages von der Kathode ein. In den pulverigen oder schwammigen Abscheidungen reichert sich der Zinn- und der Oxydulgehalt an, während in den haftenden Blechen der Oxydulgehalt praktisch Null ist; cf. Versuche 2 und 4 und Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Versuchen (siehe die Eintragung der Versuche dieser Tabelle in Fig. 3 als Kurve III und IV).

Allgemein läßt sich aber sagen, daß auch die blechartigen Abscheidungen niemals die Elastizität besitzen, wie wir sie bei den früheren Abscheidungen aus alkalireicheren Bädern beobachtet haben. Das Material ist viel brüchiger. Mit steigendem Alkaligehalt des Bades nehmen also die Bronzebleche an Elastizität zu. Dies konnte nach früher Gesagtem damit in Einklang gebracht werden, daß mit steigendem Alkaligehalt infolge der Anwesenheit der OH-Ionen das Abscheidungs-



potential des Wasserstoffs herabgesetzt wird, also der Gehalt an Wasserstoff sich mit sinkendem Alkaligehalt in der Bronze anreichert; korrespondierend mit dem Wasserstoffgehalt werden die Bronzen brüchiger.

Was die Zusammensetzung der Bronzen anlangt, so stimmen diese Versuche im allgemeinen mit den früheren überein. Steigender Zinn- und Alkaligehalt und steigende Elektrolyse erhöhen den Zinngehalt der Bronzen (cf. Fig. 3). Eine quantitative Verschiedenheit in dieser Hinsicht gegenüber den früheren Versuchen erklärt sich daraus, daß zum Teil die Stromdichte höher als früher war. Unter Einbeziehung der früheren Versuche läßt sich also folgendes Resumé über das alkalische weinsaure Kupfer-Zinnbronzebad ziehen:

1. Es lassen sich aus weinsaurem alkali-kupfersulfat- und zinnchloridhaltigen Bädern Bronzen in Form tadelloser Bleche darstellen.

2. Mit steigendem Alkaligehalt nehmen die erhaltenen Niederschläge eine immer schönere elastische Form an und der Wasserstoff- und Oxydulgehalt der Bronze nimmt ab.

3. Hingegen nimmt mit steigendem Alkaligehalt die Zersetzung des Bades zu, die in erster Linie auf das Passivwerden der Kupferanode zurückzuführen ist. Dieses Passivwerden tritt bei geringem Gehalt an freiem Alkali ein als bei weinsäurefreien Lösungen. Andererseits erschwert der Zinngehalt des Bades etwas das Passivwerden.

4. Das Passivwerden der Kupferanoden bewirkt eine weitgehende Oxydation der Weinsäure, die das Cupriion in der Lösung weitgehend reduziert.

5. Nebenher erfolgt in untergeordnetem Maße auch eine Reduktion des Stannions, das möglicherweise wieder die Weinsäure oxydiert.

6. Im besonderen aus den sub 4 genannten Gründen nimmt also die Badzersetzung mit steigendem Alkaligehalt immer größere Beträge an, was besonders aus den Versuchen mit zinnfreien Lösungen hervorgeht.

7. Mit steigender Elektrolysendauer wurden die zuerst schön elastischen Abscheidungen pulverig oder schwammig,

gleichzeitig zinnreicher und es beginnt sich in letzteren Abscheidungen ein Oxydgehalt (Oxydul) bemerkbar zu machen.

8. Was das Verhältnis von Zinn und Kupfer in an kathodisch abgeschiedenen Bronzen in Abhängigkeit von der ursprünglichen Badzusammensetzung anlangt, so läßt sich sagen, daß steigender Gehalt des Verhältnisses  $\text{SnCl}_4|\text{CuSO}_4$ , steigender Gehalt an Alkali und steigender Gehalt am Verhältnis  $\text{CuSO}_4|\text{Weinsäure}$  den Zinngehalt der abgeschiedenen Bronzen erhöht.

Um daher nach diesen Erfahrungen mit diesem Verfahren technisch günstige Resultate zu erhalten, muß man ein Optimum des Alkaligehaltes wählen, bei dem einerseits die Abscheidungen die nötige Festigkeit haben, andererseits die anodische Stromausbeute nicht zu klein und damit die Badzersetzung nicht zu groß ist. Oder aber man wird bei möglichst geringem Alkaligehalt andere Mittel anwenden, um das Abscheidungspotential des Wasserstoffs herabzudrücken, um das sonst bei niedrigem Alkaligehalt beobachtete Brüchigwerden der Kathodenprodukte hintanzuhalten. Hier soll zunächst das Arbeiten bei hohem Wasserstoffdruck, der das Abscheidungspotential des Wasserstoffs herabsetzt, versucht werden.

## V. Versuche über galvanische Bronzeabscheidung aus alkalischen $\text{CuK}(\text{CN})_2|\text{SnCl}_4|\text{KCN}$ -haltigen Bädern.

Auf Grund unserer bisherigen Versuche, betreffend die Messung des Kuperentials der von uns verwendeten  $\text{Cu}(\text{KCN})_2$ -Lösungen mit steigendem KCN-Gehalt (siehe Tabelle I) und des Zinnpotentials in alkalischer Stannatlösung (siehe Tabelle VIIIa), war uns die Richtschnur für die Verwendung geeigneter Bäder gegeben und wir gingen, unbeschadet der ungünstig lautenden Literaturangaben, an die Versuche, aus  $\text{CuKCN}|\text{SnCl}_4|\text{KCN}$ -haltigen Bädern Bronzebleche herzustellen. Die diesbezüglichen Resultate sind in der Tabelle XXVII mitgeteilt.

Tabelle XXVII.

Nummer	Mol im Liter Badflüssigkeit				Stromdichte	in Volt		Die Anode bestand aus	Zunahme des Kupfervoltameters	Abnahme der Anode	Kathodische Abscheidung	Zur Analyse eingewogen	Gefunden		Prozent Zinn in der Bronze
	Cu (KCN) <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	KCN	NaOH		Klemmen-spannung	Bad-spannung						Cu	Sn	
1	0·11	0·11	0·056	1·28	0·3	6	1·8	Cu	3·778	0·001	1·146	0·2397	0·2395	0·0	0·0
2	0·11	0·11	0·102	1·28	0·3	6	1·5	Cu	8·08	0·002	1·535	0·1966	0·1965	0·0	0·0
3	0·11	0·11	0·102	1·28	0·3	6	2·0	Sn	3·652	3·631	1·86	0·229	0·216	0·013	5·7
3 a	—	—	—	—	—	—	—	—	4·464	4·461	schwammige Abscheidung von größtenteils Sn und Spuren von Cu	0·140	0·138	0·007	5·0
4	0·17	0·06	0·168	0·64	0·3	6	2·0	Cu	1·901	0·308	1·797	1·196	0·185	0·0110	5·6
4 a	—	—	—	—	—	—	—	—	4·269	0·000	1·095	0·266	0·255	0·0110	4·1
4 b	—	—	—	—	—	—	—	—	3·877	0·038	0·384	0·1425	0·1313	0·0112	7·9
5	0·06	0·18	0·056	2·0	0·3	6	2·0	Cu	7·303	0·083	1·667	0·289	0·179	0·11	38·1

<sup>1</sup> Es wurde eine Abscheidung von zirka 0·453 g eines Niederschlages beobachtet.

<sup>2</sup> Analyse der anodischen Abscheidung: 0·6345 g geben 0·3587 g Cu, berechnet für Cu(CN)<sub>2</sub> würde dies 0·652 g Abscheidung entsprechen.

Vorerst sei bemerkt, daß auch hier die kathodischen Niederschläge in Form von schönen Blechen erhalten wurden, welche gegenüber den aus weinsäuren Bädern erhaltenen Blechen nur den Nachteil aufweisen, daß sie kleine flache Warzen zeigten. Im übrigen gehen aus diesen Versuchen folgende Tatsachen hervor:

1. Bei einem Konzentrationsverhältnis von

$$\text{Cu}(\text{KCN})_2 | \text{KCN} = \frac{0 \cdot 11}{0 \cdot 056} = 1 \cdot 98$$

und einem Konzentrationsverhältnis von

$$\frac{\text{NaOH}}{\text{SnCl}_4} = 1 \cdot 16$$

(Versuch 1 der Tabelle XXVII) erhält man an der Kathode noch reines Kupfer. Dies ist nicht verwunderlich, da man bedenken muß, daß der NaOH-Gehalt das  $\text{SnCl}_4$ -Potential gleichzeitig nach der elektronegativen Seite verschiebt, also den Unterschied gegenüber dem Kupferpotential vergrößert.

2. Bei Herabsetzung des Verhältnisses  $\text{Cu}(\text{KCN})_2 | \text{KCN}$  auf die Hälfte erhält man eine zirka 5% Zinn enthaltende Bronze (Versuch 2 der Tabelle XXVII). Zu gleichen Resultaten kommt man, wenn man beim gleichen Verhältnis gleichzeitig die Konzentration von  $\text{SnCl}_4$  und NaOH auf die Hälfte herabsetzt (Versuch III der Tabelle XXVII).

3. Steigert man den Gehalt an  $\text{SnCl}_4$  und NaOH und vermindert die Konzentration des Kupfers, erhält man eine stark zinnreiche Bronze (Versuch 5 der Tabelle XXVII).

4. Bei den von uns angewendeten KCN-Konzentrationen geht die Kupferanode kaum etwas besser als in den alkalischen Weinsäurebädern in Lösung. Bei den von uns im Hinblick auf die Elastizität der Bleche gewählte höhere Alkalikonzentration machen sich also auch hier die früher erwähnten Passivitätserscheinungen der Kupferanode bemerkbar. Eine Zinnanode geht praktisch als vierwertiges Zinn in Lösung, doch ist zu bemerken, daß durch Verwendung einer solchen der Zinngehalt des Bades so stark ansteigt, daß an der Kathode, wie Versuch 3a der Tabelle XXVII zeigt, sich mit der Zeit reines Zinn

ausscheidet. Eine brauchbare Methode dürfte darin zu finden sein, die Konzentration des KCN soweit zu erhöhen und die Alkalikonzentration soweit als möglich herabzusetzen, daß die Passivität der Kupferanode vermieden wird und selbe glatt in Lösung geht.

5. Die Zusammensetzung der Bronzen bleibt in einzelnen Versuchen länger konstant wie in alkalischen Weinsäurebädern (wie im besonderen Versuch 4 es zeigt). Immerhin ist eine Änderung der Zusammensetzung der kathodisch abgeschiedenen Bronzebleche mit der Zeitdauer zu erkennen, besonders dort, wo der Unterschied der Konzentrationen des Kupfer- und Zinnsalzes größer ist, wie im besonderen Versuch 5b der Tabelle XXVII zeigt.

6. Die kathodischen Stromausbeuten nähern sich auch hier zu Anfang der Versuche den theoretischen und nehmen nachher stetig ab.

Jedenfalls erscheint es technisch aussichtsreicher, alkalische Cyankalibronzebäder zu verwenden, bei denen noch der KCN-Gehalt gegenüber unseren hier mitgeteilten Versuchen eine Steigerung und bei denen Alkaligehalt eine Verminderung erfährt.

Beachtenswert ist, daß es uns gelungen ist, bei Verwendung dieser Bäder schöne Bronzebleche zu erhalten,<sup>1</sup> obschon in der Literatur Angaben vorliegen,<sup>2</sup> daß es nicht gelingt, Bronze aus alkalischen  $\text{CuSO}_4|\text{SnCl}_4|\text{KCN}$ -Bädern zu erhalten.

## VI. Metallographische Untersuchung der in voranstehenden Untersuchungen erhaltenen kathodischen Niederschläge.

### 1. Allgemeines.

Zunächst haben wir die in Versuch 2, Tabelle III, erhaltenen Krystalle, die beim bloßen Ansehen ein Gemenge von Kupfer-, Zinn- und Bronzekrystallen darstellten, bei 45facher Vergrößerung untersucht und unsere Vermutung, daß teilweise Legierung eintritt, bestätigt gefunden. Neben hellroten Kupfer-

<sup>1</sup> D. R. P., 267718, kl. 48a, 1912.

<sup>2</sup> B. C. Currey, Journ. of Phys. Chem., 10, 515; Langbein, Handb. der elektrolyt. Metallniederschläge, VI. Aufl., Leipzig, Klinkhard's Verl., p. 308.

krystallen und silberglänzenden Zinnkrystallen sieht man in verschieden braunen Tönen deutlich Bronzekrystalle (siehe Fig. 1, Taf. I). Die schon äußerliche Verschiedenheit der aus weinsauren und jener aus cyankalihaltigen Bädern erhaltenen Bronzen veranlaßten uns, die beiden Arten von Bronzeblechen unpoliert und ungeätzt, wie sie aus dem Bade kamen, mikroskopisch zu untersuchen. Man sieht deutlich und durchgängig die Verschiedenheit der beiden Arten von Bronzen. Jene aus cyankalihaltigen Bädern erhaltenen Bronzen zeigen mehr gleichmäßige disperse Strukturanordnung (Fig. 2, Taf. I), während die aus weinsauren Bädern erhaltenen eine parallel der Hängerichtung der Elektrode streifige Anordnung der Struktur aufweisen (Fig. 3, Taf. I). Diese Verschiedenheit ist so charakteristisch, daß es ohne weiteres gelingt, durch mikroskopische Untersuchung der Bleche zu entscheiden, ob die Bronze aus weinsaurem oder cyankalihaltigem Bade stammt. Im weiteren seien nun die Ergebnisse der mikrographischen Untersuchung der einzelnen aus weinsauren Bädern stammenden Bronzen nach dem Polieren und Ätzen mit  $\text{HNO}_3$  mitgeteilt.

## 2. Mikrographische Untersuchung der aus weinsauren Bädern erhaltenen Bronzen.

Betrachten wir zunächst die nach den Versuchen der Tabelle IX erhaltenen Bronzen. Wir können hier zwei Gruppen unterscheiden: die aus alkalireichen (Versuch 5 bis 7) und alkaliärmeren (Versuch 1, 2, 4 und 5) Bädern erhaltenen Bronzen.

Bei Versuch 5 wurde die Vorderseite (Fig. 8, Taf. II) und die Rückseite (Fig. 7, Taf. II) untersucht. Der Zinngehalt der Vorderseite beträgt 7.7%, der der Rückseite ist nach dem p. M 234 [1494 S] Dargelegten höher. Auf der Vorderseite der Abscheidung sehen wir zwischen großen Krystalliten kleinere eingebettet. Auf der Rückseite der kathodischen Abscheidung des gleichen Versuches sehen wir keine großen Unterschiede in der Größe der eingebetteten Krystallite, sondern ziemlich gleichmäßig wabenförmige zinnreichere Anteile verteilt. Die Struktur dieser Bronze erinnert an die später zu besprechende Struktur der

aus den alkaliarmen Versuchen der Tabelle XXV erhaltenen Bronzen (Fig. 15 und 17, Taf. III, beziehungsweise II).

In dem gleichem Alkaligehalt entsprechenden Versuch 7 innerhalb der ersten 20 Stunden erhaltenen Bronzen zeigt Fig. 9, Taf. II, die Rückseite der Bronze, die einem Zinngehalt von  $11.2\%$  entspricht; die Struktur ist im allgemeinen feinkörniger, zum Teil sehen wir größere Strukturelemente und die zinnreicheren lichten Anteile sind gleichmäßiger verteilt. Die Abscheidung der Rückseite in den nächsten 20 Stunden zeigt Fig. 12 der Taf. II. Hier sehen wir deutlich eine streifige Struktur, neben kupferreichen Anteilen große Balken zinnreicher Anteile. Fig. 11 und 10 zeigen zwei verschiedene Stellen der an der Vorderseite bei dem gleichen Versuch nach weiteren 20 Stunden abgeschiedenen Bronze. Fig. 10 stellt die der Anode zugekehrte Seite, die infolge erheblicherer Zinnanreicherung grau gefärbt ist und der Hauptsache nach aus Zinnkrystallen in spießiger Anordnung besteht, dar, während in Fig. 11 der der Kathode zugekehrte, Kupferfarbe zeigende Teil der Abscheidung dargestellt ist. Hier herrscht der Kupfergehalt vor und zeigt analoge Struktur wie Fig. 8, wobei jedoch die eingebetteten Strukturelemente verkleinert erscheinen gegenüber dem in Fig. 8 beschriebenen Falle. Fig. 5 und 6 geben die Vorderseiten von Bronzeabscheidungen wieder, die beim Versuch 6, der die gleichen Versuchsbedingungen zeigt wie die Versuche 5 und 7, erhalten wurden, und zwar Fig. 5 die Abscheidung nach den ersten 20 Stunden, Fig. 6 die Abscheidung nach den nächsten 20 Stunden. Man sieht hier deutlich die streifige Strukturordnung, wie sie für weinsaure Bäder dieses Alkaligehaltes charakteristisch ist, zwischen die sich runde und polygonale Strukturelemente einbetten.

Fig. 6 zeigt deutlich gegenüber Fig. 5 Anreicherung des Zinngehaltes der Bronze, wie es der Analyse entspricht. Beachtenswert scheint in Fig. 5 das Auftreten von einzelnen sphärolithischen Krystallen, wie wir sie auch bei der elektrolytischen Abscheidung von Nickel-Eisenlegierungen beobachtet haben.

Bronzen, wie sie den alkaliärmeren Bädern der Versuche 1 und 2 der Tabelle IX entsprechen, zeigen Fig. 4 der Taf. I und

Fig. 18 der Taf. III. Während erstere Bronze die charakteristisch streifige Struktur mit deutlichen Zinnbalken zeigt, weist die in Fig. 18 dargestellte Bronze wabige Struktur auf, wie sie charakteristisch zu sein scheint für die aus alkaliarmen Bädern erzielten Bronzen, wie sie den Versuchen der Tabelle XXV entsprechen. Die in den Versuchen 1, 2, 3, 4 und 5 der Tabelle XXV erhaltenen Bronzen stellen die Fig. 13, 14, 15, 16 und 17 der Taf. III dar. Bei allen erscheint mit größeren oder kleineren Variationen das Gemeinsame der großwabigen Struktur. Diejenigen Bronzen, welche von dem typischen Verhalten, wie es die Fig. 14, 15 und 17 darstellen, stark abweichen, enthalten nach Tabelle XXV große Mengen Oxydul, so daß hier der Oxydulgehalt strukturell von Einfluß ist, wie das der Vergleich von Fig. 13 und 16 mit den übrigen gewonnenen zeigt. Wie bereits erwähnt, zeigt sich diese wabige Struktur bereits bei einzelnen alkaliärmeren Versuchen der Tabelle IX (Fig. 18) sowie bei alkalireichen Bädern bei einzelnen Abscheidungen an der Rückseite der Kathode.

### 3. Untersuchung des aus alkalischen weinsauren Bädern abgeschiedenen Kupfers.

Bei der Untersuchung des aus alkalischen weinsauren Bädern abgeschiedenen Kupfers wird man, abgesehen von der Badzusammensetzung, aus der das betreffende Kathodenprodukt erhalten wurde, zwei Klassen unterscheiden: solche Proben mit geringerem Gehalt als 1%  $O_2$  und solche Proben mit größerem Gehalt als 1%  $O_2$  entsprechen. Zu den ersteren Proben gehören die in den Versuchen 3 und 2 der Tabelle XXIII erhaltenen und in den Fig. 19 und 20 der Taf. IV dargestellten Proben. Beide von 99·2, beziehungsweise 99·1% Kufergehalt gleichen einander vollständig und weisen kleinkörnige Struktur auf. Man sieht die Oxydpartikelchen gleichmäßig verteilt. Schon bei den Bronzen haben wir darauf hingewiesen, daß bei größerem Oxydgehalt die Neigung zur Bildung kleiner Krystalle besteht (vgl. Fig. 13 und 16 mit Fig. 14, 15 und 17 der Taf. III).

Das aus gewöhnlichen kupfersulfathaltigen schwachsauren Lösungen, wie sie beispielsweise der Zusammensetzung der



Oettel'schen Kupfervoltameterflüssigkeit entsprechen, abgechiedene Elektrolytkupfer weist, wie O. Faust<sup>1</sup> zeigte und in Übereinstimmung die von uns aufgenommenen und in Fig. 21 wiedergegebenen mikrographischen Aufnahmen eines Stückes Elektrolytkupfer wiedergibt, die besonders großen Krystallite auf.

Im Gegensatz hierzu zeichnen sich die aus alkalischen weinsäuren Bädern (Versuch 3, Fig. 19, und neutral Versuch 2 Fig. 20) erhaltenen Kupferabscheidungen durch feinkörnige Gefüge aus, ein Umstand, den wir zum Teil auf die Badzusammensetzung als solche, teils auf den geringen Oxydgehalt zurückführen möchten.

Die Proben mit großem Oxydgehalt (Versuch 5, 6 und 7) lassen sich nach der Alkalität des Bades der Reihe nach charakterisieren

in schwach alkalische... Versuch 6, Fig. 23, Taf. III

in neutrale..... » 5, » 24, » III

und in schwach saure .. » 7, » 22, » III.

Man sieht deutlich, daß Fig. 23 — schwach alkalisches Bad — sich ganz Fig. 19 und 20 strukturell anschließt und die Unterschiede nur durch die vermehrte Einstreuung des Kupferoxyduls bedingt ist. In Versuch 24 — neutrales Bad — werden die Krystallite größer bei vermehrter Einstreuung der Kupferoxydteilchen.

Sehr markant scheint Fig. 22, in welcher ein Material aus schwach saurem Bade vorliegt. Dieses Material ätzt sich im Gegensatz zu den anderen mit  $\text{HNO}_3$  besonders leicht und weist in den braunroten Oxydanteilen hellglänzende lange Kupferbalken von metallischem Kupfer auf, die Bestandteile größerer Krystallite darstellen. Mit sinkendem Alkaligehalt nähern wir uns also in struktureller Beziehung den Verhältnissen beim gewöhnlichen Elektrolytkupfer.

#### 4. Die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen (Taf. V, Fig. 25 bis 32).

Hier ist allgemein zu bemerken, daß fast immer das Gefüge feinkörniger erscheint und mehr an das Gefüge von auf

<sup>1</sup> Zeitschr. für anorgan. Chemie, 78, 201.

mechanischem Wege hergestelltem Kupferblech erinnert. Hand in Hand geht damit die größere Elastizität der aus einem Cyankalibad erzielten Bronzebleche. Wir möchten aus unseren metallographischen Versuchen schließen, daß die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen besser legiert werden.

## VII. Versuche über die Bestimmung der Ritzhärte der in vorstehenden Versuchen erhaltenen Bronzen und Kupferabscheidungen.

Die Bestimmung erfolgte mittels des Martens'schen Ritzhärteprüfers bei einer Belastung von 20 g. Nachfolgende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle XXVIII.

Härtebestimmung der kathodischen Kupferabscheidung laut Tabelle XXIII.

Material Nummer	Oxyd	Freies Alkali	Breite in Umdrehungen	Mittelwert	In Millimeter
3	0·8	0·24	0·265, 0·265, 0·255, 0·27, 0·255, 0·285, 0·27, 0·255, 0·265, 0·27	0·26·6	0·0117
2	0·9	0·0	0·395, 0·42, 0·405, 0·425, 0·42, 0·44, 0·425, 0·415, 0·415, 0·415	0·41·7	0·0183
6	1·7	0·15	0·295, 0·30, 0·315, 0·305, 0·305, 0·32, 0·315, 0·33, 0·295, 0·305, 0·315, 0·31, 0·32, 0·30	0·31·0	0·0136
7	1·5	0·04	0·30, 0·30, 0·285, 0·28, 0·30, 0·30, 0·305, 0·295, 0·31	0·29·7	0·0131
5	1·2	0·0	0·26, 0·27, 0·265, 0·30, 0·255, 0·265, 0·26, 0·265, 0·265, 0·26	0·26·5	0·0116
Kathode aus Kupfervoltameter	a) Seele, also gewöhnliches Kupferblech		0·46, 0·47, 0·48, 0·47, 0·46, 0·45	0·46·3	0·0202
	b) Elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer		0·40, 0·40, 0·40, 0·43, 0·43	0·41·0	0·0180

Tabelle XXIX.

Härtebestimmungen an aus weinsauren Bädern erhaltenen Bronzen laut  
Tabelle IX.

Material Nummer	Prozent Sn	Freies Alkali	Breite in Umdrehungen	Mittelwert	In Milli-meter
7 a Rückseite	8·6	1·84	0·32, 0·345, 0·31, 0·305, 0·315, 0·335, 0·335, 0·34, 0·315, 0·34	0·326	0·0144
7 Rückseite	10·2		0·29, 0·29, 0·27, 0·275, 0·265, 0·315, 0·305, 0·32, 0·30	0·292	0·0128
5 Vorderseite	7·7		0·265, 0·22, 0·25, 0·235, 0·265, 0·25, 0·26, 0·255, 0·27, 0·245	0·252	0·0111
5 Rückseite	n. a.		0·31, 0·305, 0·275, 0·30, 0·29, 0·265, 0·285, 0·29, 0·295, 0·315	0·293	0·0129
6 a Vorderseite	13·9		0·34, 0·335, 0·385, 0·36, 0·42, 0·39, 0·38, 0·335	0·370	0·0163
6 Vorderseite	4·9		0·325, 0·34, 0·305, 0·305, 0·275, 0·30, 0·31, 0·295, 0·295, 0·32, 0·295, 0·295	0·305	0·0134
7 b Vorderseite Cu	19·5		0·245, 0·26, 0·23, 0·235, 0·255, 0·24, 0·245	0·235	0·0104
7 b Vorderseite Sn			0·295, 0·295, 0·29, 0·305, 0·305, 0·305, 0·295, 0·31	0·299	0·0131
1 Vorderseite	5·5	1·35	0·265, 0·265, 0·255, 0·25, 0·27, 0·27	0·262	0·0115
2 Vorderseite	7·4	1·39	0·230, 0·230, 0·240, 0·270, 0·250, 0·250, 0·260, 0·245, 0·260, 0·270	0·255	0·0112

Tabelle XXX.

Härtebestimmung an aus alkaliarmen weinsäuren Bädern erhaltenen  
Bronzen laut Tabelle XXV.

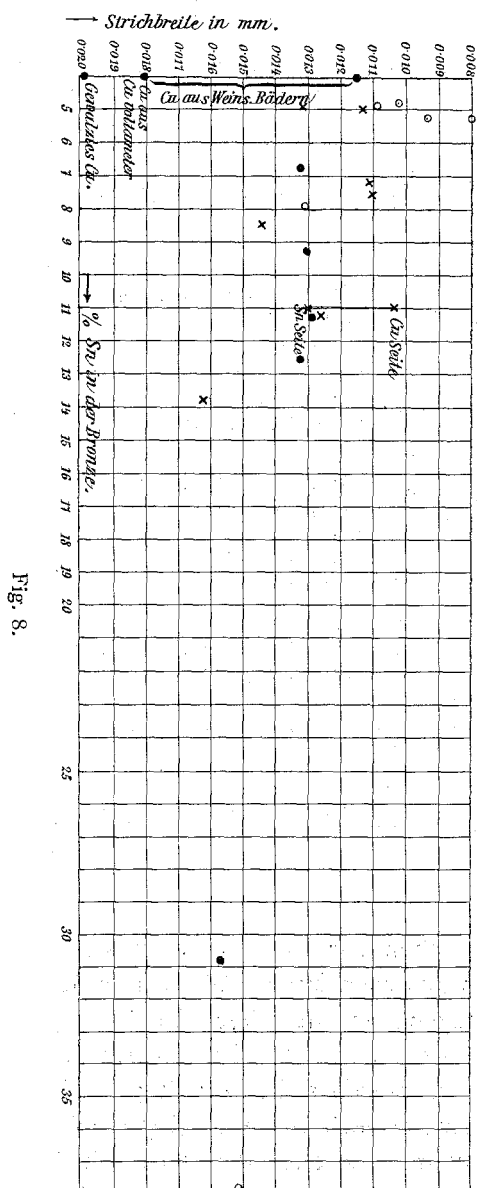
Material Nummer		Freies Alkali	Breite in Umdrehungen	Mittel wert	In Milli- meter
3	6.8	0.80	0.325, 0.30, 0.305, 0.31, 0.30, 0.29, 0.305, 0.295, 0.30	0.303	0.0135
2	11.5	0.23	0.295, 0.30, 0.305, 0.295, 0.295, 0.305, 0.305	0.300	0.0130
4	31.5	0.75	0.37, 0.355, 0.36, 0.36, 0.365, 0.365, 0.36	0.362	0.0159
5 Vorder- seite	12.7	0.18	0.29, 0.30, 0.30, 0.315, 0.29, 0.29, 0.315, 0.32	0.303	0.0133
1	9.4	0.26	0.30, 0.315, 0.29, 0.285	0.298	0.0131

Tabelle XXXI.

Härtebestimmungen an aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen laut  
Tabelle XXVII.

Material Nummer	Zinn- gehalt	Freies Alkali	Breite in Umdrehungen	Mittel- wert	In Milli- meter
2	5·7	1·28	15·0, 15·0, 16·0, 19·0, 18·0, 17·0, 17·0, 16·5, 19·0, 20·0, 25·0, 17·0	17·9	0·0079
3	5·0	1·28	24·5, 25·5, 25·5, 25·5, 24·5, 25·5, 26, 26, 26·5	25·5	0·0112
4 Vorder- seite	5·6	0·64	18·0, 17·5, 19·0, 18·0, 18·5, 17·5, 19·5, 18·0	18·2	0·0080
4 Rück- seite	5·6	0·64	20·0, 22·0, 20·0, 21·5, 25·5, 26·5, 23·0	21·3	0·0094
4 a Vorder- seite	4·1	0·64	23·0, 24·0, 22·5, 24·0, 24·0, 22·0, 24·0, 21·0	23·3	0·0103
5 Vorder- seite	7·9	0·64	30·0, 31·5, 30·5, 28·0, 30·0, 30·5	30·1	0·0132
4 b Rück- seite	38·1	2·00	35·0, 35·0, 36·0, 35·0, 35·0, 34·5, 35	35·0	0·0154

Vor allem sehen wir, daß die von uns erhaltenen Kupferabscheidungen aus weinsauren Bädern trotz des größeren oder kleineren Oxydgehaltes eine größere Ritzhärte (kleinere Strichbreite) zeigen als ein aus der Oettel'schen Kupfervoltameterflüssigkeit ausgeschiedenes Elektrolytkupfer. Beide sind härter als gewalztes Kupferblech (Seele der Kupfervoltameterkathode). Ein Zusammenhang zwischen der Härte mit dem Oxydgehalt oder der Badzusammensetzung konnte nicht aufgefunden werden. Was die Härten der von uns erhaltenen Bronzebleche anlangt, so läßt sich in groben Umrissen ein Zusammenhang zwischen Härte einerseits und Zusammensetzung des Kathodenmaterials andererseits feststellen. Man sieht dies am besten aus



beistehendem Diagramm, in welchem die sich auf Materialien, die aus weinsäuren Bädern mit niedrigem Alkaligehalt (weniger als 1 Mol freien Alkalis), mit höherem Alkaligehalt und aus Cyankalibädern erhalten wurden, beziehenden Werte der Reihe

nach durch  $\circ$ ,  $\times$  oder  $\bullet$  dargestellt sind. Zwischen dem Alkaligehalt der weinsauren Bäder und der Härte konnte kein Zusammenhang gefunden werden.

Die aus diesen weinsauren Bädern erhaltenen Bronzen sind nur in wenigen Fällen härter, als der härtesten Kupferabscheidung aus weinsauren Bädern entspricht. Hingegen sind fast immer die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen härter als die aus weinsauren Bädern erhaltenen gleichen Zinngehaltes. Mit stärker steigendem Zinngehalt nimmt die Härte in den Bronzen aus beiderlei Badsorten ab. Hiermit steht auch die Erscheinung in Einklang, daß bei Bronzeblechen, die an der der Stromrichtung zugekehrten Seite zinnreicher sind als an der der Kathode zugekehrten Seite, die Kupferseite härter als die Zinnseite ist.

Es erscheint uns auf Grund dieser Resultate wahrscheinlich, daß die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen besser legiert sind, d. h. daß das Zinn gleichmäßiger in Form fester Lösung vorliegt, als dies bei den aus weinsauren Bädern erzielten Bronzen der Fall ist, wenn wir an die Regel denken, daß Bildung fester Lösungen in Metallegierungen härtend wirkt. Wenngleich für die Härte elektrolytisch abgeschiedener Metalle auch andere Momente ausschlaggebend sind, glauben wir uns zu dieser oben gezogenen Schlußfolgerung berechtigt, da ja die übrigen Faktoren infolge Vergleichbarkeit der Versuchsbedingung einen ziemlich konstanten und einsinnigen Einfluß ausüben dürften, zumal uns schon die metallographischen Untersuchungen sowie das elektromotorische Verhalten der kathodisch abgeschiedenen Bronzen zu ähnlichen Schlüssen geführt haben, beziehungsweise führen werden.

### **Elektromotorisches Verhalten der abgeschiedenen Kupfer- und Bronzebleche.**

Die von uns erhaltenen kathodisch abgeschiedenen Niederschläge haben wir in der Weise untersucht, daß wir das Ruhepotential derselben gegen eine einmolare  $\text{CuSO}_4$ -, beziehungsweise gegen ein und dieselbe Zinnsalzlösung bestimmter Zusammensetzung (saure Stanno|Stannichloridlösung) gemessen haben. Aus dem in die betreffende Lösung tauchenden

Material und einer einnormalen Kalomelnormalelektrode wurde unter Zwischenschaltung einer gesättigten  $\text{NaSO}_4$ -Lösung eine Kette zusammengestellt, deren elektromotorische Kraft nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode unter Verwendung eines Lippmann'schen Capillarelektrometers als Nullinstrument gemessen wurde. Unter Berücksichtigung des Wertes von  $-0.283$  für die Kalomelnormalelektrode ergaben sich die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Werte von  $E_h$  für die einzelnen untersuchten Materialien. Die Versuchsergebnisse geben die folgenden Tabellen wieder.

Tabelle XXXII.

**Elektromotorisches Verhalten der kathodischen Kupferabscheidungen  
laut Tabelle XXIII.**

Nummer	Freies Alkali im Bade	Oxydgehalt der Bronze	Kette $\text{Cu}^+ \text{SO}_4^- \text{NE}$	$E_h$ in Millimeter
3	0.24	0.8	0.0553 0.0572 0.0572 0.0572	-0.340
2	0.0	0.9	0.0629 0.0572 0.0572 0.0553 0.0591	-0.341
6	0.05	1.7	0.0572 0.0610 0.0572 0.0610 0.0572	-0.341
7	-0.04	1.5	0.0629 0.0629 0.0610 0.0629	-0.345
5	0.0	1.2	0.0629 0.0572 0.0610 0.0610 0.0572	-0.343



Tabelle XXXIII.

Elektromotorisches Verhalten der aus weinsäurehaltigen alkaliarmen Bädern laut Tabelle XXV erhaltenen Bronzen.

Nummer	Freies Alkali im Bade	Prozent Sn-Gehalt der Bronze	Prozent Sauerstoffgehalt der Bronze	Elektromotorische Kraft + Bronze   $\text{CuSO}_4$   $\overline{\text{NE}}$	$E_h$ in Millimeter	Elektromotorische Kraft + $\overline{\text{NE}}$   $\text{SnCl}_4$   Bronze	In Millimeter	$E_h$ in Millimeter
3 Sn-reiche Seite	0.50	6.8	0.0	0.0868	-0.365	0.4099	0.444	+0.161
				0.0769		0.4766		
				0.0829		0.4385		
				0.0848		0.4423		
3 Cu-reiche Seite	0.50	6.8	0.0	0.0631	-0.348	0.4480	0.240	-0.043
				0.0671		0.227		
				0.0651		0.276		
				0.0651		0.228		
2	0.23	11.5	0.0	0.0612	-0.343	0.238	0.278	-0.005
				0.0592		0.232		
				0.0592		0.286		
				0.0592		0.274		

Nummer	Freies Alkali im Bade	Prozent Sn-Gehalt der Bronze	Prozent Sauerstoffgehalt der Bronze	Elektromotorische Kraft + Bronze   $\text{CuSO}_4$   $\text{NE}$	$E_h$ in Millimeter	Elektromotorische Kraft + $\text{NE}   \text{SnCl}_4   \text{Bronze}$	In Millimeter	$E_h$ in Millimeter
5 Vorderseite	0.18	12.7	0.2	0.0324	-0.314	0.286	0.288	+0.005
				0.0286		0.286		
				0.0324		0.290		
				0.0305		0.290		
						0.290		
1	0.75	9.4	0.5	0.0286	-0.311	0.276	0.279	-0.008
				0.0286		0.280		
				0.0286		0.280		
				0.0267		0.282		
4	0.26	31.5	0.4	Elektromotorische Kraft + $\text{NE} - \text{Bronze}$	-0.278	0.517	0.520	+0.247
				0.002		0.524		
				0.007		0.521		
				0.006		0.521		
				0.006		0.517		

Tabelle XXXIV.  
 Elektromotorisches Verhalten der aus weinsäurehaltigen alkaliarmen Bädern erhaltenen Bronzen laut Tabelle IX.<sup>1</sup>

Nummer	Prozent Sn im Bade	Alkaligehalt im Bade	Elektromotorische Kraft + Bronze CuSO <sub>4</sub>  NE	$E_h$	Elektromotorische Kraft $\frac{NE}{N}E$  SnCl <sub>4</sub>  Bronze	$E_h$
7 <sup>a</sup> Rückseite	8·6	1·84	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot0745 \\ 0\cdot0688 \\ 0\cdot0611 \\ 0\cdot0649 \end{array} \right\} 0\cdot0673$	—0·350	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot315 \\ 0\cdot311 \\ 0\cdot320 \\ 0\cdot317 \\ 0\cdot320 \end{array} \right\} 0\cdot316$	+0·033
7 Rückseite	11·2	1·84	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot0649 \\ 0\cdot0611 \\ 0\cdot0611 \\ 0\cdot0592 \\ 0\cdot0629 \end{array} \right\} 0\cdot0618$	—0·345	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot305 \\ 0\cdot309 \\ 0\cdot309 \\ 0\cdot301 \\ 0\cdot311 \end{array} \right\} 0\cdot307$	+0·024
5 Vorderseite	7·7	1·84	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot0936 \\ 0\cdot0936 \end{array} \right\} -0\cdot0936$	—0·377	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot277 \\ 0\cdot280 \\ 0\cdot278 \\ 0\cdot280 \\ 0\cdot280 \end{array} \right\} 0\cdot279$	—0·004
5 Rückseite	—	1·84	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot0726 \\ 0\cdot0554 \\ 0\cdot0649 \\ 0\cdot0611 \end{array} \right\} -0\cdot0638$	—0·347	$\left. \begin{array}{l} 0\cdot292 \\ 0\cdot290 \\ 0\cdot292 \\ 0\cdot292 \end{array} \right\} 0\cdot292$	—0·039

<sup>1</sup> Oxydgehalt = 0.

Nummer	Prozent Sn im Bade	Alkaligehalt im Bade	Elektromotorische Kraft + Bronze   $\text{CuSO}_4$   $\overline{NE}$	$E_h$	Elektromotorische Kraft + $\overline{NE}$   Sn   $\text{Cl}_4$   Bronze	$E_h$
6 a Vorderseite Cu	13.9	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0917 \\ 0.0840 \\ 0.0955 \\ 0.0917 \end{array} \right\} -0.0906$	-0.374	—	—
6 a Vorderseite Sn-Seite		1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0936 \\ 0.0936 \\ 0.0917 \\ 0.0955 \end{array} \right\} 0.0937$	-0.377	$\left. \begin{array}{l} 0.419 \\ 0.410 \\ 0.410 \\ 0.414 \\ 0.418 \end{array} \right\} 0.414$	+0.131
6 Vorderseite	4.9	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0629 \\ 0.0592 \\ 0.0592 \\ 0.0611 \\ 0.0611 \end{array} \right\} 0.0607$	-0.344	$\left. \begin{array}{l} 0.311 \\ 0.292 \\ 0.305 \\ 0.309 \\ 0.311 \end{array} \right\} 0.305$	+0.022
7 b Vorderseite Cu	19.5	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0936 \\ 0.0936 \end{array} \right\} 0.0936$	-0.377	$\left. \begin{array}{l} 0.257 \\ 0.261 \\ 0.261 \\ 0.261 \end{array} \right\} 0.260$	-0.023
7 b Vorderseite Sn-Seite	19.5	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0783 \\ 0.0844 \\ 0.0821 \end{array} \right\} 0.0816$	-0.365	$\left. \begin{array}{l} 0.339 \\ 0.334 \\ 0.338 \\ 0.338 \\ 0.338 \end{array} \right\} 0.337$	+0.024

$7a$ Vorderseite	7.2	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0802 \\ 0.0802 \\ 0.0804 \end{array} \right\} 0.0803$	—0.363	$\left. \begin{array}{l} 0.305 \\ 0.305 \\ 0.305 \\ 0.305 \\ 0.303 \end{array} \right\} 0.305$	+0.022
$7b$ Cu-Seite	19.5	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0802 \\ 0.0783 \\ 0.0783 \\ 0.0745 \end{array} \right\} 0.0778$	—0.361	—	—
$7b$ Sn-Seite	19.5	1.84	$\left. \begin{array}{l} 0.0859 \\ 0.0936 \\ 0.0917 \\ 0.0936 \end{array} \right\} 0.0912$	—0.374	$\left. \begin{array}{l} 0.416 \\ 0.425 \\ 0.419 \\ 0.416 \\ 0.421 \end{array} \right\} 0.419$	+0.136
1	5.5	1.35	$\left. \begin{array}{l} 0.0592 \\ 0.0592 \\ 0.0592 \\ 0.0554 \\ 0.0573 \end{array} \right\} 0.0580$	—0.341	$\left. \begin{array}{l} 0.248 \\ 0.256 \\ 0.257 \\ 0.254 \end{array} \right\} 0.254$	—0.029
2	7.4	1.39	$\left. \begin{array}{l} 0.0554 \\ 0.0554 \\ 0.0554 \\ 0.0554 \end{array} \right\} 0.0554$	—0.338	$\left. \begin{array}{l} 0.209 \\ 0.303 \\ 0.301 \\ 0.305 \\ 0.303 \end{array} \right\} 0.302$	+0.019

Tabelle XXXV.  
Elektromotorisches Verhalten der aus Cyankalilösungen erhaltenen Bronzen laut Tabelle XXVII.

Nummer	Freies Alkali	Sn	Elektromotorische Kraft + Bronze   $\text{CuSO}_4$   $\overline{\text{NE}}$	$E_h$	Elektromotorische Kraft + Bronze   $\text{SnCl}_4$   $\overline{\text{NE}}$	$E_h$
2	1.28	5.7	$\left. \begin{array}{l} 0.0591 \\ 0.0610 \\ 0.0591 \\ 0.0591 \end{array} \right\} 0.0595$	—0.343	$\left. \begin{array}{l} 0.324 \\ 0.332 \\ 0.326 \\ 0.328 \\ 0.328 \end{array} \right\} 0.328$	+0.045
3	1.28	5.0	$\left. \begin{array}{l} 0.0153 \\ 0.0153 \\ 0.0172 \\ 0.0191 \\ 0.0191 \end{array} \right\} 0.0172$	—0.300	$\left. \begin{array}{l} 0.358 \\ 0.355 \\ 0.357 \\ 0.357 \\ 0.357 \end{array} \right\} 0.357$	+0.074
4 Vorderseite	0.64	5.6	$\left. \begin{array}{l} 0.0572 \\ 0.0572 \\ 0.0572 \\ 0.0572 \end{array} \right\} 0.0572$	—0.340	$\left. \begin{array}{l} 0.343 \\ 0.345 \\ 0.343 \\ 0.345 \end{array} \right\} 0.344$	+0.061

4 Rückseite	0.64	5.6	$\left. \begin{array}{l} 0.0572 \\ 0.0610 \\ 0.0610 \\ 0.0591 \\ 0.0610 \end{array} \right\} 0.0598$	— 0.343	$\left. \begin{array}{l} 0.397 \\ 0.381 \\ 0.389 \\ 0.391 \\ 0.391 \end{array} \right\} 0.390$	+ 0.107
4 a Vorderseite	0.64	4.1	$\left. \begin{array}{l} 0.0648 \\ 0.0667 \\ 0.0667 \\ 0.0667 \end{array} \right\} 0.0662$	— 0.349	$\left. \begin{array}{l} 0.296 \\ 0.286 \\ 0.296 \\ 0.299 \end{array} \right\} 0.294$	+ 0.061
4 b Rückseite	0.64	7.9	$\left. \begin{array}{l} 0.0534 \\ 0.0572 \\ 0.0572 \\ 0.0553 \\ 0.0534 \end{array} \right\} 0.0553$	— 0.338	$\left. \begin{array}{l} 0.261 \\ 0.261 \\ 0.257 \\ 0.255 \end{array} \right\} 0.259$	— 0.024
5 Vorderseite	2.00	3.81	$\left. \begin{array}{l} 0.0210 \\ 0.0210 \\ 0.0190 \\ 0.0190 \end{array} \right\} 0.0200$	— 0.303	$\left. \begin{array}{l} 0.324 \\ 0.327 \\ 0.332 \\ 0.330 \end{array} \right\} 0.323$	+ 0.045

Zunächst haben wir das elektromotorische Verhalten der laut Tabelle XXXII aus weinsaurer Lösung erhaltenen kathodischen Kupferniederschläge untersucht. Es ergibt sich, daß das erhaltene elektrolytische Kupfer um rund 0·035 Volt edler erscheint als gewöhnliches Kupfer, dem ein Wert  $E_h = 0·317$  gegen einmolare Lösung zukommt. Der erhaltene Wert ist ziemlich konstant unabhängig von der Badzusammensetzung und von dem Oxydgehalt. Bezüglich des letzteren ist es ja möglich, daß an dem mit dem Elektrolyt in Berührung gekommenen Teile der Elektrode (wir haben stets polierte Bleche verwendet, wie sie gleichzeitig für die metallographischen Untersuchungen in Verwendung kamen) kleine Oxydpartikelchen mit dem Elektrolyt in Berührung kamen. Bei der Messung der Bronzen gegen einnormale  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wurden stets Werte von  $E_h$  erhalten, die dem obigen Werte ziemlich nahe lagen, wie es im unteren Teile der Fig. 9 dargestellt erscheint. Diese Messung kann aber zu allgemeinen Schlüssen deshalb nicht verwendet werden, weil es nicht feststeht, ob nicht lokal aktiv die Bronzebleche infolge des Zinngehaltes Stannoionen in Lösung senden und sich mit Kupferhäutchen bedecken, die dann potential bestimmend wirken. Diesen Vorgang kann man deutlich beobachten, wenn man eine reine Zinnelektrode in einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gegen die  $1/1$ -Normalelektrode mißt. Bei zeitlicher Verfolgung sieht man deutlich, daß man, wie folgende Tabelle es zeigt, schließlich praktisch das reine Kupferpotential mißt.

Tabelle XXXVI.

Messung der Kette  $\text{Sn}|\text{CuSO}_4|NE$ .

	$\overset{+}{NE} \overset{-}{Sn}$	$\overset{+}{Sn} \overset{-}{NE}$	$E_h$
Steigende Zeit ←	0·0458	—	—0·237
	0·0362	—	—0·247
	—	0·0229	—0·307
	—	0·0191	—0·302



Wir haben deshalb das elektromotorische Verhalten der Bronzen gegen eine Zinnsalzlösung bestimmter Konzentration und vergleichsweise auch reines Zinn gegen die verwendete Salzlösung gemessen. Die Resultate mit der reinen Zinn-elektrode geben die folgenden Versuche wieder.

Tabelle XXXVII.

Messung der elektromotorischen Kraft der Kette  
 $\text{Sn} | \text{Sn-Salzlösung} | \text{NE.}$

Elektromotorische Kraft	$E_h$
0·540	} 0·260
0·547	
0·543	
0·543	
0·543	

Man erhält also für das Zinnpotential gegen die von uns verwendete Zinnsalzlösung den zeitlich ziemlich konstanten Wert von  $E_h = +0·260$ .

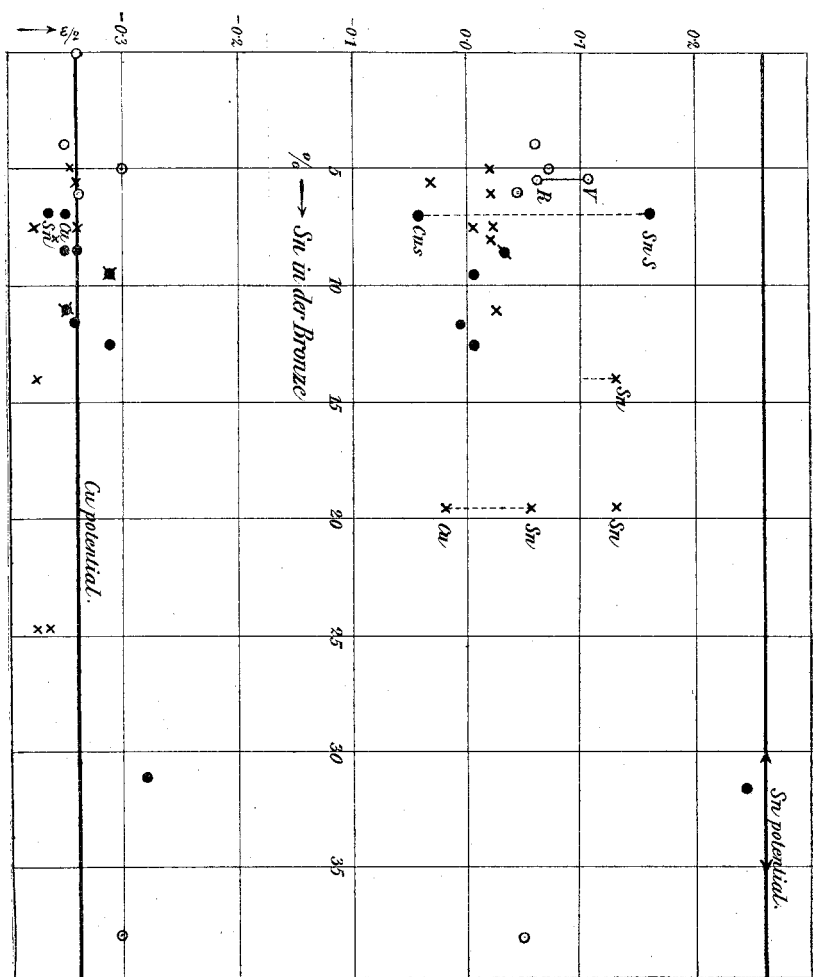
Wenn man nun die Zinnelektrode durch Elektroden aus unserem Bronzeblech ersetzt, wird man von vornherein folgendes Verhalten erwarten müssen:

Wenn in den mit dem Elektrolyten in Berührung befindlichen Anteil der Bronzen und damit nach der Wahrscheinlichkeit in dem betrachteten Bronzestück das Zinn als solches, also nicht legiert in Form einer Verbindung oder einer isomorphen Mischung vorliegt, wird man das Potential des Zinns als das des unedlen Bestandteils beobachten müssen. Ist hingegen Zinn nicht als solches in den Bronzen vorhanden, sondern in Form einer Verbindung oder festen Lösung, wie es dem Gleichgewichtsverhältnisse in thermisch erhaltenen Bronzen entspricht, so wird man ein edleres Potential messen müssen.

Betrachten wir die einschlägigen Versuchsergebnisse, wie sie in Fig. 9 graphisch dargestellt sind.

Fig. 9.

- Bronzen aus weinsauren Bädern  
geringeren Alkaligehaltes.
- × Bronzen aus weinsauren Bädern  
höheren Alkaligehaltes.
- △ Kupfer aus weinsauren Bädern.
- Bronzen aus KCN-Bädern.



Wir sehen, daß stets das Potential der erhaltenen Bronze edler ist, als reinem Zinn entspricht, also Legierung eingetreten sein muß.

Bei gleichem Zinngehalt der Bronzen sehen wir, daß die Potentiale verschieden sind; dies deutet auf eine gewisse Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung. Wenn sich in den Bronzen an verschiedenen Stellen verschiedene zinnreiche Bronzeanteile gebildet haben, kommen die zinnreichen Anteile zur Geltung, das Potential ist weniger edel, als wenn die kupferreichen Anteilpotentiale ausschlaggebend sind. Dies sieht man besonders deutlich bei der geteilten Messung jener Stücke, die makroskopisch sichtbar an der der Stromrichtung zugekehrten Seite zinnreicher sind als an der der Kathode angelegenen Stelle. Wenn man beide Stellen getrennt sich elektromotorisch betätigen läßt, indem ihre andere Seite fallweise paraffiniert wurde, sieht man deutlich, daß am gleichen Stücke mit durchschnittlichem Gesamtzinngesamtgehalt die kupferreiche Seite edler ist als die zinnreiche, und zwar stellt letztere nach der Potentiallage gleichfalls nicht, wie vielleicht das bloße Ansehen schließen lassen würde, reines Zinn dar, sondern nur besonders zinnreiche Bronzeteilchen.

Bei einem einzigen Versuch (Nr. 4 der Tabelle XXV), dem eine 31·5% zinnhaltige Bronze als Mittelwert entspricht, ist die Legierung keine vollständige, indem das Zinnpotential zum Ausdruck kommt. Im allgemeinen kommt ein allfälliger Einfluß des Zinngehaltes und der Badzusammensetzung bei den aus weinsaurer Bädern erhaltenen Bronzen wie bei den aus Cyankalibädern erhaltenen, für sich betrachtet, nicht zum Ausdruck. Hingegen ist der Vergleich der Serie der Messungen mit den aus weinsaurer Bädern erhaltenen Bronzen mit der Serie der Messungen mit den aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen bemerkenswert. Die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen zeigen Potentialwerte, die ziemlich nahe beieinander liegen, während die aus weinsaurer Bädern erhaltenen Bronzen recht verstreute Werte zeigen. Wir möchten also schließen, daß letztere eine im allgemeinen viel gleichmäßigere Zusammensetzung zeigen als erstere, ein Schluß, zu dem uns ja auch die Härtebestimmung und metallographische Untersuchung geführt haben.

### Allgemeine Zusammenfassung.

1. Es gelingt, sowohl aus weinsauren als auch aus cyankalischen Bädern Bronzebleche abzuscheiden.

2. Für die schöne Abscheidung in Blechform ist ein hoher Gehalt des Bades an freiem Alkali nötig,  $<$  als 1 Mol im Liter.

3. Bei dieser Konzentration werden in den verwendeten Bädern die Kupferanoden jedoch passiv.

4. Hand in Hand mit dieser Erscheinung geht vornehmlich in weinsauren Bädern eine Badzersetzung, welche die Lebensdauer der Bäder auf wenige Tage beschränkt.

5. Die Badzersetzung in weinsauren Bädern hat ihren primären Grund der Hauptsache nach in einer mit dem Passivwerden der Anode zusammenhängenden weitgehenden Oxydation der Weinsäure und nachfolgender Reduktion des Kupfersalzes.

6. Untersuchung des Kleingefüges, des elektromotorischen Verhaltens und der Ritzhärte deuten darauf hin, daß die aus Cyankalibädern erhaltenen Bronzen einheitlicher zusammengesetzt sind als die aus weinsauren Bädern erzielten Bronzen.

7. Technisch erscheint aus Gründen der Badzersetzung und der Struktur der erhaltenen Bronzen das Arbeiten mit weinsauren Bädern ungünstiger als das mit cyankalischen Bädern.

---

## Erklärung zu den Tafeln.

Tafel	Figur	Versuch	Vergrößerung	Ätzung
I	1	Tabelle III, Versuch 1 . . . . .	45	Krystalle auf Papierunterlage
	2	Bronzetype aus Cyankalibad . . . . .	45	Unpoliert die der Stromrichtung zugekehrte Seite
	3	Bronzetype aus weinsaurem Bade	45	
	4	Tabelle IX, 1 . . . . .	76	Mit 20prozentiger $\text{HNO}_3$
	5	» » 6, Vorderseite . . . . .	76	
	6	» » 6a, Vorderseite . . . . .	76	
II	7	Tabelle IX, 5, Rückseite . . . . .	76	Mit 20prozentiger $\text{HNO}_3$
	8	» » 5, Vorderseite . . . . .	76	
	9	» » 7, Rückseite . . . . .	76	
	10	» » 7b, Vorderseite, zinnreiche Stelle . . . . .	76	
	11	Tabelle IX, 7b, Vorderseite, zinnarme Stelle . . . . .	76	
	12	Tabelle IX, 7a, Rückseite . . . . .	76	
III	13	Tabelle XXV, 1, Vorderseite . . . . .	76	Mit 20prozentiger $\text{HNO}_3$
	14	» » 2, » . . . . .	76	
	15	» » 3, » . . . . .	76	
	16	» » 4, » . . . . .	76	
	17	» » 5, » . . . . .	76	
	18	» IX, 2, Vorderseite . . . . .	76	
IV	19	Tabelle XXIII, 3 . . . . .	76	Mit 20prozentiger $\text{HNO}_3$
	20	» » 2 . . . . .	76	
	21	Elektrolytisches Kupfer aus Kupfervoltameter . . . . .	76	Besonders rasch erfolgende Ätzung
	22*	Tabelle XXIII, 7 . . . . .	76	
	23	» » 6 . . . . .	76	
	24	» » 5 . . . . .	76	

Tafel	Figur	Versuch	Vergrößerung	Ätzung
V	25	Tabelle XXXVII, 2, Vorderseite...	76	Mit 20prozentiger HNO <sub>3</sub>
	26	» » 3, » ...	76	
	27	» » 4, » ...	76	
	28	» » 4, Rückseite ....	76	
	29	» » 4a, Vorderseite..	76	
	30	» » 4b, Rückseite, eine Stelle .....	76	
	31	Tabelle XXXVII, 4b, Rückseite, zwei Stellen .....	76	
	32	Tabelle XXXVII, Vorderseite .....	76	

Fig. 1



Fig. 4

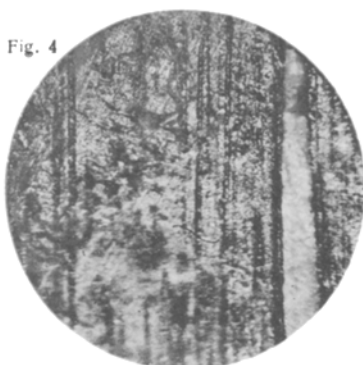


Fig. 2

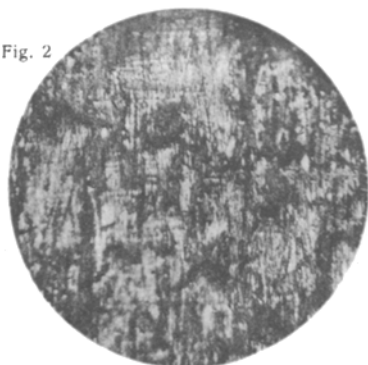


Fig. 5

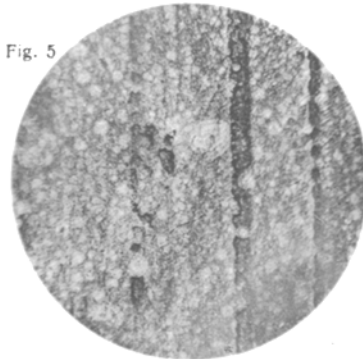


Fig. 3

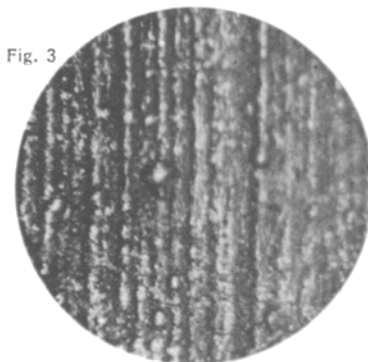


Fig. 6

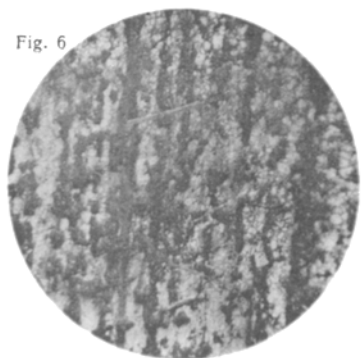


Fig. 7

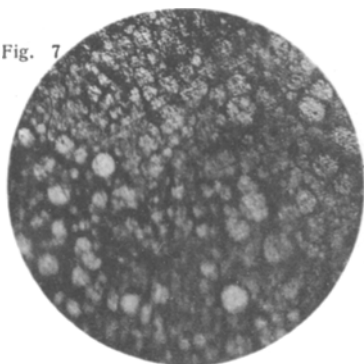


Fig. 10

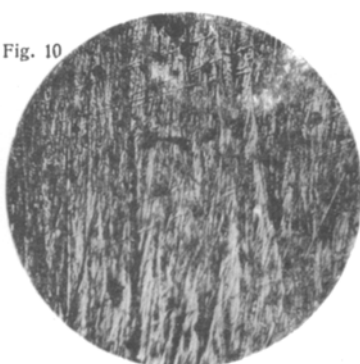


Fig. 8

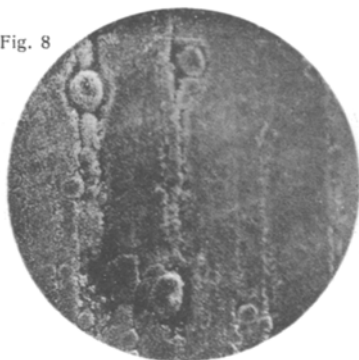


Fig. 11

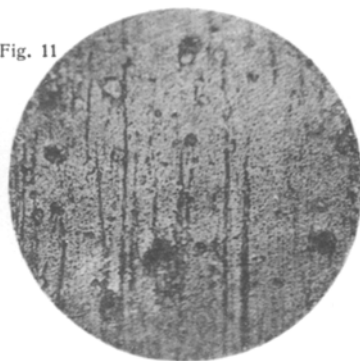


Fig. 9

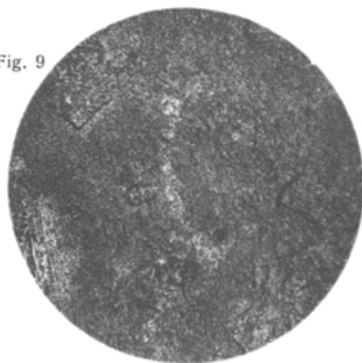
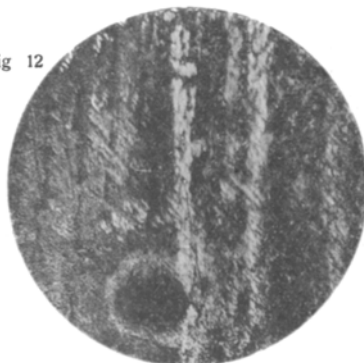


Fig. 12



Kunstanstalt Max Jaffé, Wien.



Fig. 13

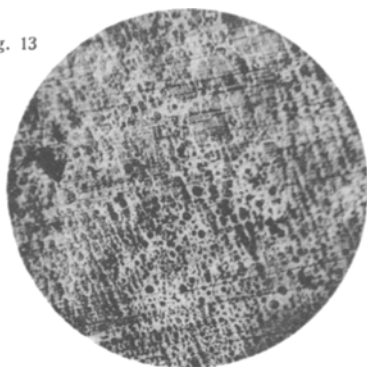


Fig. 16

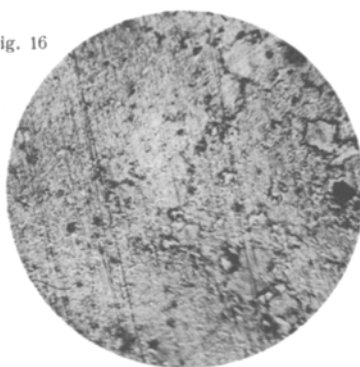


Fig. 14

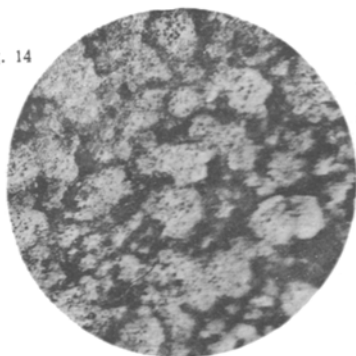


Fig. 17

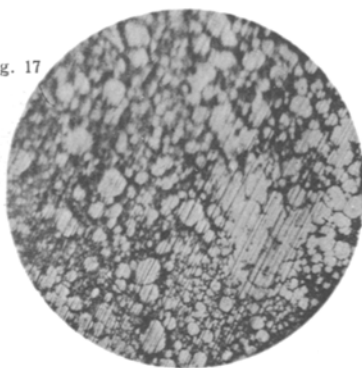


Fig. 15

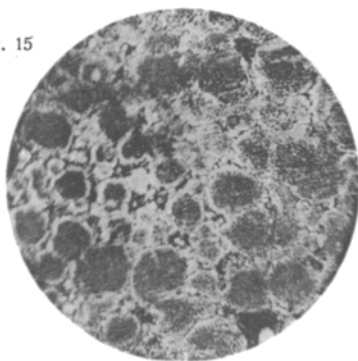


Fig. 18

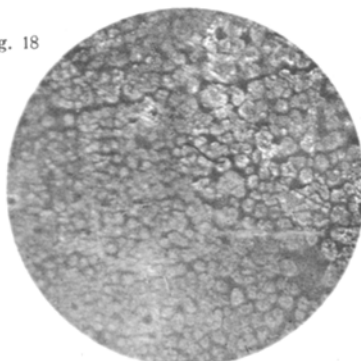


Fig. 19

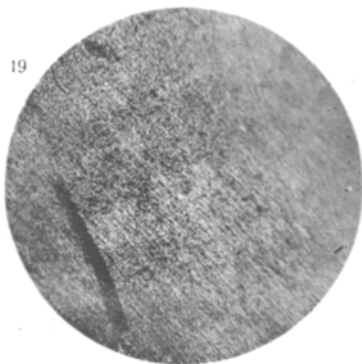


Fig. 22

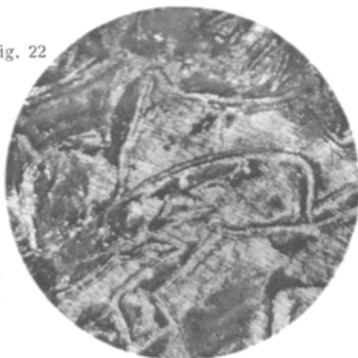


Fig. 20

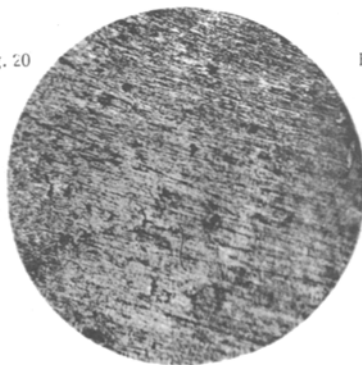


Fig. 23

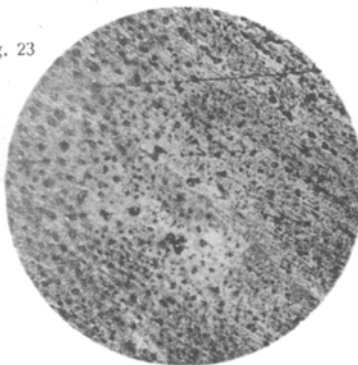


Fig. 21

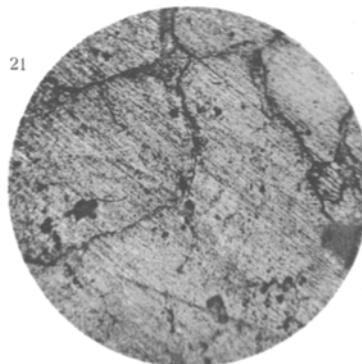
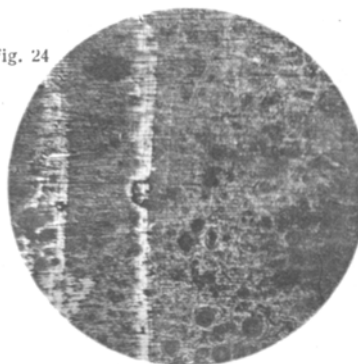


Fig. 24



Kunstanstalt Max Jaffé, Wien.

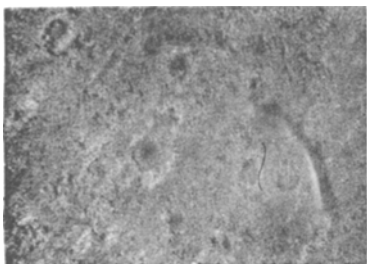


Fig. 25

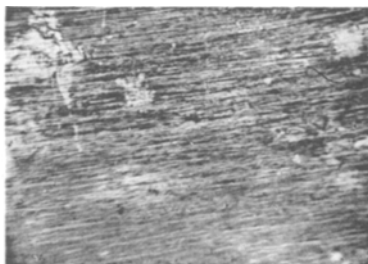


Fig. 29

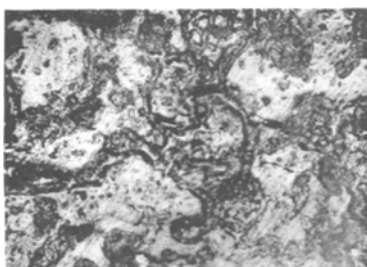


Fig. 26

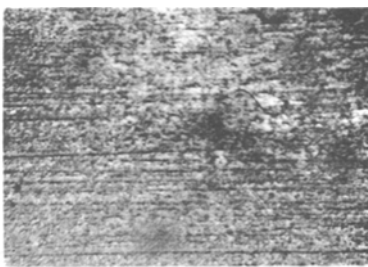


Fig. 30



Fig. 27

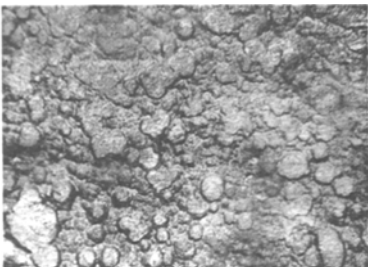


Fig. 31

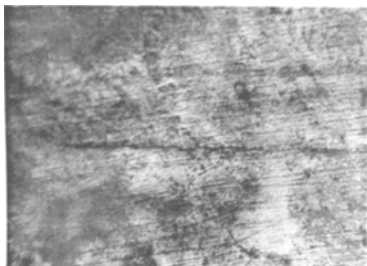


Fig. 28

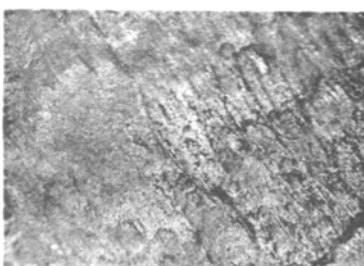


Fig. 32

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.