ZINNSCHWAMM UND ZINNKRYSTALL DURCH ELEKTROLYSE.

Von Dr. W. Pfanhauser jr.

Es wurden bereits vielfach Versuche angestellt, auf elektrolytischem Wege Zinn aus wässriger Lösung in zusammenhängender Form, und namentlich in dickeren Schichten, abzuscheiden, da sich auf viele Objekte aus verschiedenen Gründen die Verzinnung im geschmolzenen metallischen Zinn als undurchführbar oder doch zum mindesten als zu umständlich und damit als zu kostspielig erwies. Vor allem kommen hierbei Objekte in Betracht, welche infolge der grossen Ausdehnung die Anwendung geschmolzenen Zinnes ausscheiden, in zweiter Linie solche, welche die aus geschmolzenem Zinn resultierende starke Zinnschicht nicht vertrugen, weil dadurch feinere Teile, wie Gelenke und ähnliches, verklebt wurden. Die Verzinnung auf nassem Wege begegnete aber insofern grossen Schwierigkeiten, als sich bei längerer Einhängedauer an den zu verzinnenden Objekten Schwammbildung bemerkbar machte, die das Gefüge als zu locker charakterisieren musste, stärkere Niederschläge demnach aus diesem Grunde ausgeschlossen erschienen.

Es war gewiss interessant, die Umstände festzulegen, unter welchen eine Schwammbildung vermieden oder doch eine Abscheidungsform gefunden werden konnte, welche den Bedürfnissen entspricht. Nachstehend gebe ich meine Versuche bekannt, welche zu dem am Schlusse angeführten Abscheidungsbedingungen führten. Ich elektrolysierte anfänglich das bekannte, von Roseleur angegebene Zinnbad, welches im wesentlichen aus Zinnchlorür und pyrophosphorsaurem Natron besteht. Nach etwa 20 Minuten zeigte sich aber stets, selbst bei der angegebenen geeignetsten Stromdichte von 0,2 Amp. ¹⁾ pro Quadratdecimeter, Zinnschwamm, und ich konnte auch bei Vermehrung der Konzentration auf das Zehnfache keine nennenswerte Besserung konstatieren; auch die Temperatur der Lösung

spielte keine Rolle, wiewohl in der Galvanostegie bei höherer Temperatur die Metallfällung glatter vor sich zu gehen pflegt. Durch Bewegung der Lösung zeigte sich insofern eine Besserung, als die Schwammbildung erst nach einer grösseren Ampèrestundenzahl, aber dennoch immer wieder eintrat.

Es ist nun bemerkenswert, dass die Zinnabscheidung immer dann aus der zur Stromlinienrichtung senkrechten Ebene gedrängt wurde, sobald ein Kation mit an die Kathode wandert, welches dort zur sekundären Bildung von Lösungen Anlass giebt, welche gemäss starker Dissociation die des Metallsalzes zurückdrängt. Es wandert dann in diesen Lösungen fast nur das Kation dieser stark dissociierten Lösung, und die Folge davon ist, dass das wandernde Kation, z. B. K^+ , Na^+ u. s. w., bei seiner Entladung entweder zu wenig Metallionen vorfindet, die es vermöge des kleineren Kathodenpotentials derselben abzuscheiden hätte, und erfolgt unter diesen Bedingungen die Bildung der Verästelungen, die als Metallschwamm bekannt sind, indem nur die diffundierende Metallsalzlösung, für deren Weg der Schwamm der Weiser ist, eine Ausscheidungsmöglichkeit bot. Der andere Fall ist der, dass das Entladepotential des Wasserstoffes in der betreffenden Lösung entweder gleich oder höher ist, als das des abzuscheidenden Metallions, infolgedessen Wasserstoffentwicklung eintritt, neben Metallschwammbildung oder bei höheren Stromdichten überhaupt nur Wasserstoffentwicklung.

Ich untersuchte daher, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hochkonzentrierte Lösungen von Zinnchlorid und Zinnchlorür und fand, dass bei höheren Konzentrationen als 1 normal die Schwammbildung verschwindet, allerdings erst bei kleineren Stromdichten ganz, während bei solchen über 1 Ampère pro Quadratdecimeter Bildung von krystallisiertem Zinn eintrat. Die Abhängigkeit der Zinnkrystallbildung von der angewandten Stromdichte ist durch die Kurve in Fig. 11 zum Ausdruck gebracht, die Ab-

¹⁾ Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, 4. Auflage, 1900, S. 405.

hängigkeit des Eintrittes der Krystallbildung von der Anzahl der aufgewendeten Ampèrestunden in der Kurve Fig. 12.

ND_{100}	Eintritt der Krystallbildung nach Stunden	Aufgewendete Ampèrestundenzahl
4,00	0,25	1,00
2,00	0,60	1,20
1,00	1,25	1,25
0,50	2,50	1,25
0,25	6,00	1,50

Fig. 12.

Was die Krystallisation des Zinnes betrifft, so fand ich in einer Arbeit des Herrn Baron von Foullon über krystallisiertes Zinn interessante Notizen, die eine eigenartige Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen auf-

Fig. 12.

weisen. Nach Mitteilungen des Herrn Baron H. von Foullon erhielt die K. K. geologische Reichsanstalt von der Verwaltung der Graupner Zinnwerke in Mariaschein aus Zinnschmelzöfen stammende Ofenbruchstücke mit Krystallen von Zinn. Es liegt ferner eine Arbeit von Dr. C. O. Trechmann¹⁾ vor, welche die Zinnkrystalle behandelt, die sich in Cornwaller Werken, teils in Höhlungen des sogen. hard heard, eines schlackigen, stark arsenhaltigen

Materialies, das während einer gewissen Periode des Zinnschmelzens entsteht, in kurzer Zeit (wenige Minuten) gebildet hatten. Diese Krystalle sind dünne, sechseckige Blättchen, die so aufgewachsen sind, dass nur vier Seiten ausgebildet sind, und die ebenso, wie ich dies bei meinen Versuchen konstatierte, das Aussehen einer quadratischen Krystallisation bieten. Zwei ebene Winkel messen $133\frac{1}{2}$ und 95° . Zuweilen zeigten sich bei diesen Krystallen ebenso wie bei den bei der Elektrolyse entstehenden skelettartig entwickelte Gebilde, welche einem doppelzähligen Kamme nicht unähnlich sind, aber immer in der gleichen Anordnung fast rechtwinkelig erscheinenden Aufbaues auftreten.

Die Messungen Trechmanns weisen auf eine dimorphe Form des Zinnes hin, die von Rammelsberg längst vermutet war. Die flächenreichen Krystalle gehören, nach genauen Messungen, dem rhombischen System an, gemäss:

$$a:b:c = 0,3874:1:0,3558.$$

Bemerkenswert ist, dass sich die Krystalle vorwiegend in zweierlei Grössen ablageren. Die einen, winzig kleinen, haben alle Dimensionen unter einem halben Millimeter. Bei diesen waltet die Ausdehnung nach einer Richtung vor, mit welcher sie von der Grundfläche emporragen. Diesen kleinen Kryställchen fehlt der Metallglanz, und sie erscheinen unter dem Mikroskop als deutlich lamellenartig angefressen. Offenbar sind dies Krystalle eines Krystallisationsvorganges, welchem kurz darauf ein Auflösungsprozess und eine abermalige Krystallisation folgte. Es liegt nun die Ansicht nahe, dass sowohl bei der Elektrolyse der Zinnsalzlösungen wie bei der Bildung der Krystalle im Ofen das Zinn zuerst aus einer höheren Oxydationsstufe ausgeschieden wurde, hierauf die Lösung, resp. Schmelze mit höherer Oxydationsstufe reduzierte und dabei teilweise wieder gelöst und abermals ausgeschieden wurde.

Die Krystalle zweiter Art, welche im allgemeinen die Eigenschaften des Zinnes haben, sind bedeutend grösser und durch hohen Metallglanz sowohl, wie durch ihre Form und die Art des Aufbaues und der Lagerung ausgezeichnet. Ihre Grösse sinkt nicht unter 2 mm für die Richtung der c -Axe und 1 mm nach der Richtung der a -Axe, nach der Axe b hingegen beträgt die Dimension nur ein Zehntel eines

¹⁾ Mineralog. Magazine u. s. w., IV, 1880, S. 186 bis 191. On a probably dimorphous form of Tin etc.

Millimeters. Die grössten Krystalle werden bis 10 mm lang, wobei manchmal eigenartige Verzerrungen vorkommen, die auch bei den aus der Schmelze erhaltenen Krystallen beobachtet wurden.

Was nun die näheren Umstände bei der Krystallbildung betrifft, so konnte ich finden, dass die grössten Krystallindividuen bei kleinen Stromdichten, speziell bei 0,5 Ampères auftraten. Die Badspannung war stets klein und überstieg nicht 0,2 Volt. Die grossen Krystalle entstanden stets vom Rande der Kathoden aus, wuchsen von den bereits erwähnten, sich zuerst bildenden doppelkammartigen Gebilden aus, um dann nach kurzer Zeit senkrecht nach abwärts umzubiegen, so dass die längere Axe parallel zur Kathodenfläche verlief. Viele der grösseren Krystalle zeigten den Beobachtungen Trechmanns analog eine breite Fläche.

Meine Ansicht geht nun dahin, dass auch bei der Krystallbildung in den angeführten Ofenbruchstücken eine E. M. K. thätig war, welche eine Zinnsalzschnmelze zu elektrolysieren im stande war, was bei geschmolzenen Elektrolyten um so eher stattfinden kann, als der spezifische Badwiderstand sehr klein ist, die E. M. K. daher auch gering sein konnte.

Es tritt demnach Schwammbildung dann ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an primär gebildeten, stark dissociierenden

Salzlösungen konzentrierte Schicht eindiffundieren und damit der Metallabscheidung nur dünne Kanäle zur Verfügung stehen, in denen sich Metallsalz zur Reduktion durch primär entladene Kationen vorfindet. Die Diffusionswege stellen somit das Bild für die Schwammbildung, d. h. deren Verästelungen vor. Diese Schwammbildung wird begreiflicherweise durch die Bewegung des Bades oder der Kathoden vermindert.

Deutliche Krystallbildung hingegen tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitsalze, welche im stande wären, Alkalihydroxyde und ähnliches zu bilden, und die Krystalle sind um so besser ausgebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist.

Die Zinnabscheidung in dickeren Schichten ist also nur möglich bei Anwendung hoch konzentrierter Zinnsalzlösungen, welche keine Kationen enthalten, die stark dissociierende Lösungen um die Kathode bilden können. Es muss ferner dafür gesorgt werden, dass stets genügend Zinnionen, resp. Zinnsalz in der Umgebung der Kathode sich befinden, und es wird schon aus diesem Grunde die Anwendung kleiner Stromdichten und die gleichzeitige Badbewegung eine Grundbedingung.

(Eingegangen: 21. Dezember.)

EIN EINFACHER FLÜSSIGKEITSWIDERSTAND ZUM LABORATORIUMSGEBRAUCH.

Von R. Abegg.

ür die kontinuierliche Reduktion hoher Spannungen bei Benutzung schwacher Ströme (siehe diese Zeitschrift 7, 618) hat sich im hiesigen Laboratorium der umstehend abgebildete einfache Flüssigkeitswiderstand sehr praktisch erwiesen, der vielleicht auch anderweitig nützlich werden kann und deshalb kurz beschrieben sei.

Die Konstruktion geht ohne weitere Angaben aus der Fig. 13 hervor. Die Stellung der Elektroden E_1 E_2 in zwei Rohren, statt übereinander in einem, bezweckt, das Eindringen von elektro-

lytisch erzeugten Gasblasen in den durch den Glasstab verengten Teil des Regulierrohres zu verhüten.

Der wesentlichste Teil des Widerstandes zwischen den Elektroden wird durch das Stück von W_1 bis W_2 des Regulierrohres repräsentiert, wo der Flüssigkeitsquerschnitt durch den hineinragenden Glasstab verengt wird. Der Glasstab ist in einer lose aufliegenden Korkscheibe K mit sanfter Reibung verschiebbar befestigt. Der Grad der Verengung des Rohrs kann mit der Stärke des Glasstabs veränderlich gewählt werden. Ein