

Elektrolytische Isolierung intermetallischer Zinkverbindungen

Von Dietrich Horstmann und Hanns Malissa in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 802

Bericht Nr. 33 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*)

Elektrolytische Isolierung von intermetallischen Verbindungen des Zinks mit Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Antimon. Mikrochemische Bestimmung dieser Metalle in den Isolat.

Beim Feuerverzinken wird neben Feinzink und Hüttenroh-zink auch in größeren Mengen Umschmelzzink mit einem höheren Gehalt an Fremdelementen verwendet. Gelegentlich beobachtet man im Umschmelzzink nicht näher bekannte Kristallarten, von denen angenommen wird, daß sie die Güte des Zinks herabsetzen und es damit für Verzinkungszwecke unbrauchbar machen. Daher erschien es angebracht, die Untersuchungen über die elektrolytische Isolierung von Eisen-Zink-Verbindungen aus einer Zinkgrundmasse¹⁾ noch auf einige andere intermetallische Zinkverbindungen aus-zudehnen um einen Weg zu zeigen, auf dem es möglich ist, unbekannte Kristallarten im Umschmelzzink zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden bestimmte Mengen Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Antimon in Zinkschmelzen bei etwa 700° aufgelöst. Die bei dieser Temperatur homogenen Schmelzen wurden dann langsam auf etwa 450° abgekühlt, wobei sich die zinkreichsten intermetallischen Verbindungen dieser Metalle ausschieden und als Bodensatz absetzten. Bei den manganhaltigen Zinkschmelzen war es durch größeren Manganzusatz von 7% und langsame Abkühlung auf 550° möglich, neben der zinkreichsten ζ -Phase die nächst manganreichere δ -Phase herzustellen, da sich diese ebenso wie die gleiche Phase des Systems Eisen-Zink bei weiterer Abkühlung nur sehr langsam in die ζ -Phase umwandelt. Von den Bodensätzen, in denen sich die intermetallischen Verbindungen angereichert hatten, wurden Schöpfproben für die Gefügeuntersuchung und die elektrolytische Isolierung entnommen.

Zur Gefügeuntersuchung wurden von diesen Schöpfproben Schliffe angefertigt. Die Schliffe der Mangan-Zink-, Kobalt-Zink- und Nickel-Zink-Legierungen wurden zur Sichtbarmachung des Gefüges in einem Gemisch von 0,068 g Pikrinsäure, 20 ml Alkohol und 50 ml Wasser nach D. H. Rowland²⁾ geätzt. Die Schliffe der Kupfer-Zink- und Silber-Zink-Legierungen wurden in einer Lösung von 4 g Eisen(III)-chlorid in 30 ml konzentrierter Salzsäure und 1250 ml Wasser geätzt³⁾. Die Schliffe der Antimon-Zink-Legierung wurden ungeätzt betrachtet, da sich die Antimon-Zink-Verbindung von der umgebenen Zinkgrundmasse gut abhebt.

Die elektrolytische Isolierung wurde in dem bei der vorangegangenen Untersuchung entwickelten mit Phenazetin gesättigten Elektrolyten mit 5% Natriumzitat und 5% Zinksulfat durchgeführt. Die Stromdichte betrug 5 bis 10 mA/cm², die Isolierzeit lag durchschnittlich zwischen 8 und 24 h, je nach Größe der Kristalle der intermetallischen Zinkverbindungen. Die Verbindungen des Zinks mit Mangan, Kobalt, Nickel und Antimon ließen sich sehr leicht isolieren, da diese Metalle im festen Zink nahezu unlöslich sind und daher die Potentialunterschiede zwischen den Verbindungen und Zink genügend

groß sind. Kupfer und Silber bilden dagegen mit dem Zink Mischkristalle, wodurch die Potentialunterschiede verringert werden. Außerdem gehen bei der Isolierung die im Zinkmischkristall enthaltenen Anteile dieser Metalle mit in Lösung, was dazu führt, daß sich das in Lösung gegangene Kupfer und Silber an den teilweise freigelegten Kristallen der Kupfer-Zink- und der Silber-Zink-Verbindung abscheidet. Durch Verkürzen der Isolierzeit auf 4 h und genaues Einhalten der Stromdichte von 5 mA/cm² war es jedoch möglich, diese Abscheidungen weitgehend zu vermeiden. Für die mikrochemische Untersuchung mußten in allen Fällen einzelne Kristalle aus dem Isolat mit dem Mikromanipulator herausgelesen werden, wie es auch bei der Isolierung der Eisen-Zink-Verbindungen durchgeführt worden war¹⁾.

In den ausgesuchten Kristallen wurde der Gehalt an Legierungsmetallen mikrochemisch bestimmt. Da es sich hier um einfache Verbindungen handelt, bereiten die mikrochemischen Metallbestimmungen bei Anwendung geeigneter Verfahren keine großen Schwierigkeiten. Langwierige Trennungsgänge sind nicht notwendig.

Zur Bestimmung des Mangans wurde etwa 1 mg der isolierten Mangan-Zink-Kristalle in einer Mikromaßkolbenküvette⁴⁾ in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniumperoxydisulfat zum Permanganat-Ion oxydiert und photometriert.

Unter den gegebenen einfachen Verhältnissen konnte zur Kobaltbestimmung das an und für sich störanfällige aber sehr empfindliche Thiozyanat-Azeton-Verfahren verwendet werden. Je nach Kobaltgehalt wurden Küvetten verschiedener Schichtdicke zur Photometrierung verwendet, die unter Anwendung von Glühlicht bei 590 nm gegen die 50prozentige Thiozyanatlösung durchgeführt wurde.

Da sich die intermetallische Nickel-Zink-Verbindung leicht in Salpetersäure löst, konnte das photometrische Nickelbestimmungsverfahren über den mit Brom oxydierten Nickel-Diacetyldioxim-Komplex durchgeführt werden.

Bei der Kupferbestimmung konnte das einfache photometrische Tetramminverfahren angewandt werden, da die Gehalte über 5% Cu lagen.

Das Silber wurde gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt.

Zur Antimonbestimmung wurde das bereits beschriebene Kaliumjodid-Verfahren angewendet¹⁾.

In den Bildern 1 bis 7 sind die Gefüge der Metall-Zink-Legierungen den aus den Isolat herausgelesenen Kristallen der Metall-Zink-Verbindungen gegenübergestellt. Bei den Mangan-Zink- und Antimon-Zink-Legierungen sind die primär ausgeschiedenen Kristalle der Mangan-Zink- und Antimon-Zink-Verbindungen von Zinkhöfen umgeben, die die Kristalle von der eutektischen Grundmasse abtrennen (Bilder 1, 2 und 7). Die leichte Isolierbarkeit dürfte zum Teil auf diese Gefügebesonderheit zurückzuführen sein. In der Mangan-Zink-Legierung mit den δ -Kristallen sind außerdem auch noch dunkel angeätzte ζ -Kristalle vorhanden, die sich

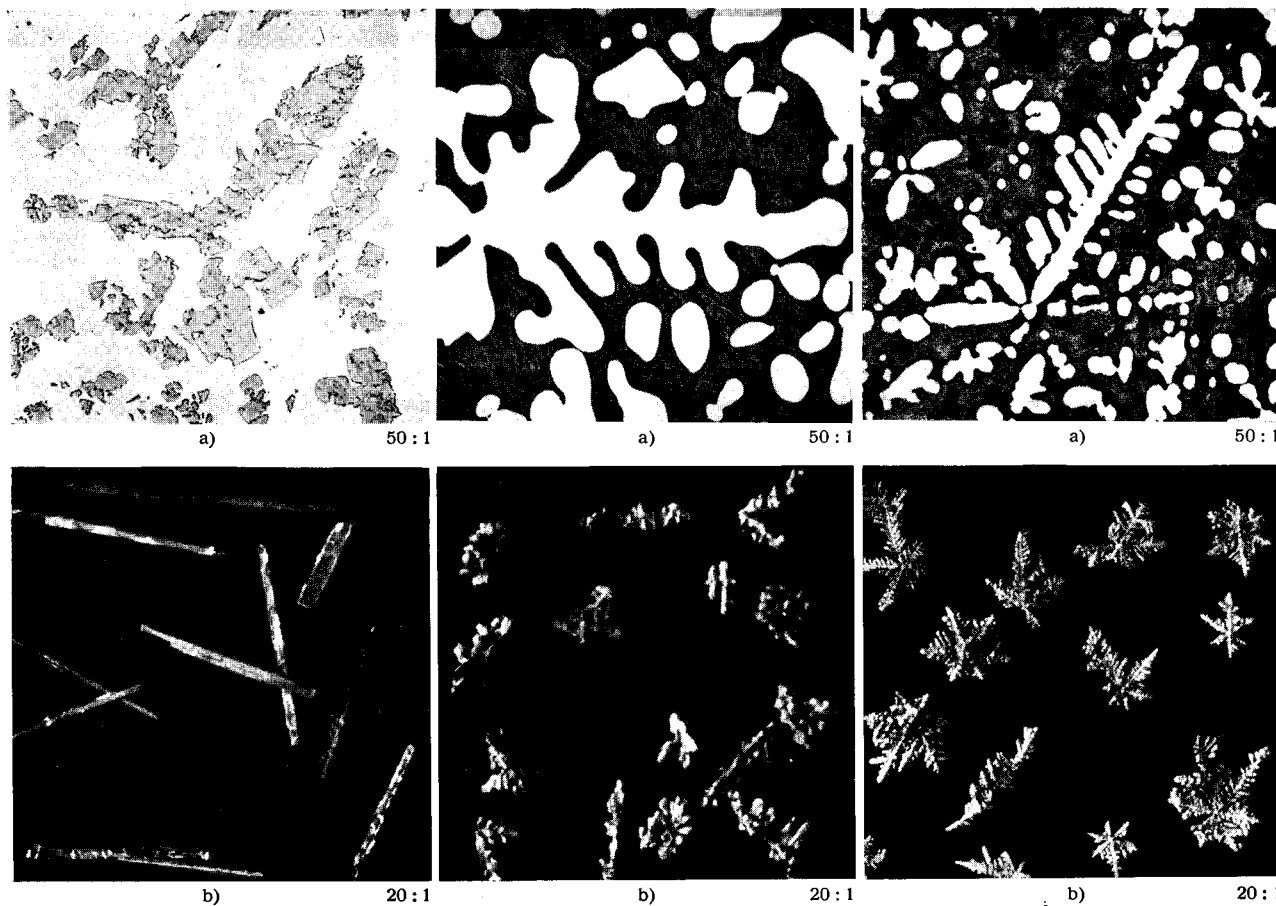
*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.

¹⁾ Horstmann, D., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 423/28 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 670, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 23).

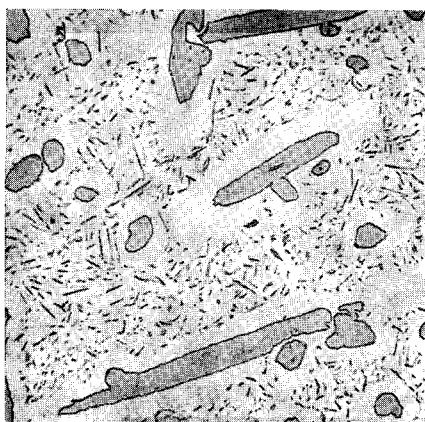
²⁾ Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.

³⁾ Schrader, A.: Ätzhft. 4. Aufl., Berlin 1957.

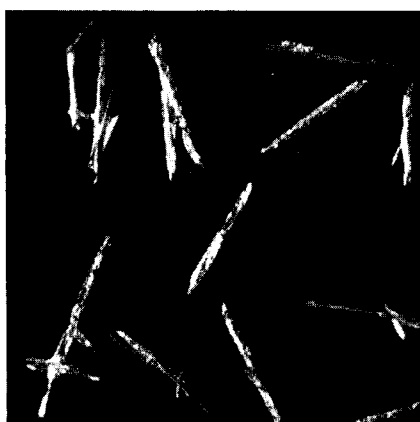
⁴⁾ Koch, W., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 13/24 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 652).

Bild 1. a) Gefüge, b) isolierte ζ -Kristalle einer
Zink-Mangan-LegierungBild 2. a) Gefüge, b) isolierte δ -Kristalle einer
Zink-Mangan-LegierungBild 3. a) Gefüge, b) isolierte ζ -Kristalle einer
Zink-Kobalt-LegierungBild 4. a) Gefüge, b) isolierte δ -Kristalle einer
Zink-Nickel-LegierungBild 5. a) Gefüge, b) isolierte ϵ -Kristalle einer
Zink-Kupfer-LegierungBild 6. a) Gefüge, b) isolierte ϵ -Kristalle einer
Zink-Silber-Legierung

beim Abkühlen der Schmelze von 550 auf 450° aus der an Mangan übersättigten Schmelze ausgeschieden haben (Bild 2a). In dem Isolat ließen sich diese beiden Kristallarten infolge ihrer sehr unterschiedlichen Form unterscheiden (Bilder 1b und 2b). Auch bei den leicht isolierbaren Kobalt-Zink- und Nickel-Zink-Verbindungen sind die



a)



b)

Bild 7. a) Gefüge, b) isolierte ζ -Kristalle einer Zink-Antimon-Legierung

Kristalle von einer weitgehend reinen Zinkgrundmasse umgeben (Bilder 3a und b sowie 4a und b). Da der eutektische Punkt dieser Legierungen sehr nahe beim Zink liegt, tritt hier kein ausgeprägtes Eutektikum auf.

Im Gegensatz dazu bilden Kupfer und Silber mit dem Zink Mischkristalle, deren Ausscheidung peritektisch erfolgt.

Tafel 1. Konzentrationen der Mischkristallgebiete der intermetallischen Zinkverbindungen und Ergebnisse der Mikroanalyse der Isolate

Metall	Intermetallische Verbindung	Konzentrationsgebiet nach dem Zustandschaubild	Gefundener Gehalt
Mangan	ζ^*	6,0 bis 6,5% Mn	5,5 % Mn
Mangan	δ^*	7,75 bis 9,5% Mn	7,8 % Mn
Kobalt	ζ^*	6,5 bis 8,5% Co	6,9 % Co
Nickel	δ^*	10,0 bis 11,5% Ni	11,25 % Ni
Kupfer	ϵ^{**}	13,0 bis 21,5% Cu	16,1 % Cu
Silber	ϵ^{**}	15,0 bis 40,0% Ag	23,0 % Ag
Antimon	ζ^{**}	54,5 bis 55,5% Sb	56,7 % Sb

*) Bezeichnung nach J. Schramm⁸⁾. — **) Bezeichnung nach M. Hansen⁹⁾.

Das hat zur Folge, daß die zuerst ausgeschiedenen Kupfer-Zink- und Silber-Zink-Verbindungen von einer an Kupfer oder Silber angereicherten Zinkgrundmasse umgeben sind (Bilder 5a und 6a). Diese Schichtkristallbildung in der Zink-

grundmasse ist bei der Silber-Zink-Legierung besonders deutlich zu erkennen, wo die zinkreichen Anteile dunkler angeätzt wurden (Bild 6a). Die bei der Isolierung aufgetretenen Schwierigkeiten lassen sich aus diesem Gefügebefund erklären. Wie die Bilder 5b und 6b zeigen, sind die aus diesen Legierungen isolierten Kristalle jedoch durch

Einhalten genauer Isolierungsbedingungen einwandfrei aus der Zinkmischkristall-Grundmasse herausgelöst worden.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung sind in Tafel 1 zusammengestellt. Die aus den bekannten Zustandsschaubildern entnommenen Zusammensetzungen der isolierten Kristallarten sind darin mit angegeben. Man sieht, daß bei den Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-Zink-Verbindungen und auch bei der δ -Phase des Mangans die gefundenen Zusammensetzungen in den Phasenbereich dieser Verbindungen fallen. Bei der ζ -Phase des Zustandsschaubildes

Mangan-Zink liegt der gefundene Mangangehalt mit 5,5% Mn etwas niedriger, als es nach dem Zustandsschaubild zu erwarten ist, wo der Bereich der ζ -Phase mit 6,0 bis 6,5% Mn angegeben ist. Bei der Antimon-Zink-Verbindung ist der gefundene Antimongehalt mit 56,7% Sb etwas höher als der Bereich von 54,5 bis 55,5% Sb nach dem Zustandsschaubild. Worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist noch nicht bekannt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es mit Hilfe der elektrolytischen Isolierung möglich ist, intermetallische Zinkverbindungen aus einer Zinkgrundmasse freizulegen, so daß ihre Zusammensetzung chemisch untersucht werden kann. Auf diesem Wege dürfte es auch möglich sein, Aufschluß über die Zusammensetzung anderer Zinkverbindungen zu erhalten.

Zusammenfassung

Das bereits bei der Isolierung von Eisen-Zink-Verbindungen aus einer Zinkgrundmasse erfolgreich angewandte Verfahren wurde auf intermetallische Verbindungen des Zinks mit Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Antimon ausgedehnt. Der Elektrolyt enthält neben 5% Natriumzitrat und 5% Zinksulfat Phenazetin als Inhibitor.

⁸⁾ Z. Metallkde. 30 (1938) S. 122/30. — Schramm, J.: Ebenda 30 (1938) S. 131/35.

⁹⁾ Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936.