

## Galvanische Nickelüberzüge

Nickel ist ebenso wie Eisen ein Metall, das bei seiner anodischen Auflösung und Kathodischen Abscheidung eine starke chemische Polarisation zeigt. Da außerdem die Überspannung des Wasserstoffes am Nickel niedrig mit 0,2 Volt ist, die chemische Polarisation durch eine Wasserstoffbeladung gesteigert sowie durch Temperaturerhöhung erniedrigt wird, kann bei der Nickelabscheidung auch sehr leicht gleichzeitig Wasserstoff mit abgeschieden werden. Eine Temperaturerhöhung steigert die Stromausbeute in schwach saurer Lösung ganz deutlich, wie aus der Zahlentafel 1 nach Versuchen von F. Foerster<sup>1</sup> hervorgeht.

Zahlentafel 1: Einfluß der Säurekonzentration und Temperatur auf die kathodische Abscheidung von Nickel, Kobalt und Eisen. 1-n-Sulfatlösung;  $D_x = 0,9$  Amp./dm<sup>2</sup>.

| Metall | Konzentration der freien Schwefelsäure in Äquivalent/Ltr. | Stromausbeute in % bei |     |     |         |
|--------|-----------------------------------------------------------|------------------------|-----|-----|---------|
|        |                                                           | 10°                    | 20° | 30° | 75° 95° |
| Nickel | 0,01                                                      | 21                     | 40  | 80  | 84 87   |
| Kobalt | 0,03                                                      | 76                     | 73  | 94  | —       |
| Eisen  | 0,0075                                                    | —                      | 56  | 60  | 80 86   |

Nickel zeigt somit eine stärkere chemische Polarisation als Kobalt und Eisen. In saurer Lösung erhält man am Nickel erst bei 95° C eine 87prozentige Stromausbeute, während sie bei 16° C nur 40% beträgt.

Das Streuvermögen der Nickelbäder ist sehr eingehend von Mantzell<sup>2</sup> untersucht worden. Die höchsten Werte für die Streufähigkeit zeigen Bäder höchster Leitfähigkeit, also bei Anwesenheit von Leitsalzen. In den Schnellvernickelungsbädern ist die Stromverteilung wegen der höheren Stromdichten schlechter als in allen anderen Nickelbädern. Die Stromausbeute ist in allen Nickelbädern mit einem größeren pH als 3 ohne Einfluß, jedoch mit kleinerem pH als 3 von stärkerem Einfluß auf die Metallverteilung.

Es gibt nun für den praktischen Gebrauch zahllose Vorschriften für die Zusammensetzung von Nickelbädern. Mancherlei Salzgemische, die einfach in der vorgeschriebenen Menge Wasser aufzulösen sind, werden unter allerlei Namen in den Handel gebracht. Eine besonders einfache Vorschrift, die überall Verwendung finden kann, ist: 7,5 kg des Doppelsalzes Nickel-Ammoniumsulfat auf 100 Liter Wasser. Dieses Doppelsalz wird in entsprechender Reinheit in den Handel gebracht, ist aber weniger löslich als das Nickelsulfat allein, welches deshalb gestattet, Bäder mit besonders hohem Nickelgehalt herzustellen, die dann das Arbeiten mit hoher Stromdichte auch bei Raumtemperaturen ermöglichen. Damit sich die Anoden aus Reinnickel gut lösen, gibt man Nickelchlorid oder ein anderes Chlorid hinzu, setzt also etwa das Bad aus 5 kg Nickelsulfat und 2,5 kg Ammoniumsulfat zusammen. Hier sei gleich ein Mangel vieler Vorschriften hervorgehoben, nämlich daß bei den Gewichtsmengen nicht klar gesagt wird, ob das kristallwasserhaltige oder das wasserfreie Salz gemeint ist. Am besten wird daher die chemische Formel angegeben, so  $NiSO_4$  und  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ ; jener Formel entspricht ein Gehalt von 38%, dieser von 20,9% metallischem Nickel. Das Doppelsalz Nickel-Ammoniumsulfat  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$  hat nur 14,9% Nickel. Dieser Unterschied ist natürlich auch bei der Beurteilung des Preises je kg zu beachten. Das Ammoniumchlorid erhöht als Leitsalz die elektrische Leitfähigkeit des Bades und verbessert die Tiefenwirkung. Häufig wird dem Bade auch ein gewisser Gehalt an Nickelchlorid gegeben. Bedeutsam ist der Zusatz von Borsäure. Er verhilft, daß das Bad allzu schwach sauer wird und dann das Nickel mitfärben ausfällt. Hier ist die Einhaltung der Wasserstoffionenkonzentration (pH) von ausschlaggebender Bedeutung. Die Wasserstoffionenkonzentration, ausgedrückt durch das Symbol pH, ist der Logarithmus der Konzentration der Wasserstoff-

ionen mit Weglassung seines negativen Vorzeichens, kennzeichnet scharf den zulässigen Säuregrad des Bades, den man früher nur annähernd, z. B. durch die Rötung von blauem Lackmuspapier, erriet. Für reines Wasser ist die Wasserstoffionenkonzentration 7; je kleiner das pH, um so saurer ist die Flüssigkeit; oberhalb 7 wird sie alkalisch.

Es seien daher noch näher die Zusammenhänge und der Einfluß des pH-Wertes auf die Nickelabscheidung beschrieben. Unterschreitet in neutralen Nickellösungen das angelegte Potential den Wert von 0,41 Volt, also den Gleichgewichtswert des Wasserstoffes in reinem Wasser, so kann neben den Metallionen der Eisenmetalle Nickel, Eisen oder auch Kobalt auch eine Wasserstoffabscheidung vor sich gehen. Dadurch verarmt die Lösung an Wasserstoffionen und wird reicher an OH-Ionen. Die Lösung wird also alkalisch. Diese bilden mit den Metallionen unlösliche Hydroxyde, die sich gleichfalls an der Kathode abscheiden. Man erhält dann an Stelle rein metallischer Niederschläge dunkle, oxyd- und hydroxydhaltige Abscheidungen, die unbrauchbar sind. Der Praktiker sagt dann, der Niederschlag sei „verbrannt“. Aus Lösungen und steigendem pH-Wert erhält man härtere Überzüge. Die Ursache für den Härteanstieg mit sinkender Wasserstoffionenkonzentration beruht auf einer Mitabscheidung von basischen Nickelverbindungen, die nach Art der Kolloide zur Entstehung feinkörniger und harter Niederschläge beitragen. Die Wasserstoffionenkonzentration des Bades, die für die Ausflockung des Nickelhydroxydes verantwortlich ist —  $Ni(OH)_2$ , flockt bei einem pH-Wert von 6,5 —, ist somit für die Härte der Niederschläge von wesentlicher Bedeutung.

Die Bildung oxydhaltiger Niederschläge erfolgt im allgemeinen um so leichter, eine je stärkere Polarisation das Metall bei seiner Abscheidung zeigt, je schwerer an sich das Metall abscheidbar ist, je niedriger die Metallionenkonzentration und Temperatur und je höher die Stromdichte ist. Der Säuregrad des Bades hat sich ferner als sehr wesentlich für die normale Auflösung der Anoden der Eisenmetalle ohne größere Passivierungserscheinungen erwiesen, da selbst bei sehr geringer Acidität das Löslichkeitsprodukt der Metallhydroxyde leicht unterschritten wird und diese daher aufgelöst werden. Der Eintritt der Passivität wird daher in stärker sauren Lösungen erschwert. Wegen der Gefahr einer zu starken Wasserstoffentwicklung darf jedoch die Konzentration der Wasserstoffionen wieder nicht zu groß sein. Es entspricht daher der optimalen Beschaffenheit des Nickelüberzuges und der Löslichkeit der Anoden in den meisten Fällen eine ganz bestimmte Wasserstoffionenkonzentration des Bades. Aus diesem Grunde setzt man den Bädern schwache Säuren wie Wein-, Essig-, Zitronen- oder die schon erwähnte Borsäure zu. Aus Wein-, Zitronen- oder Essigsäure enthaltenden Bädern erhält man hellere, feinkörnigere und weichere Nickelniederschläge, die besser haften und sich auch leichter verchromen lassen als die aus Borsäure erzeugten Vernickelungen. Die organischen Säuren weisen auch noch den Vorteil auf, daß solche Bäder unempfindlicher gegen Eisen sind. Vom Nickel wird der Wasserstoff in Form einer Nickel-Wasserstofflegierung aufgenommen. Dadurch wird der Niederschlag härter und spröder und das Polieren erschwert. Bei zu großer Wasserstoffentwicklung, also in zu stark sauren Bädern, kann der Nickelniederschlag schon im Bade abplatzen. Der aufgenommene Wasserstoff wird vom Nickel auch nur sehr schwach abgegeben, und zwar an das Unterlagsmetall, wie z. B. Eisen, sogar leichter als an die Luft.

Der Zusatz der organischen Säuren hat noch den Vorteil, daß auf Grund ihres geringen Dissoziationsgrades eine höhere Konzentration der Säure vorhanden sein kann, ohne daß die Konzentration der Wasserstoffionen selbst zu hoch wird. Wenn dann bei der Elektrolyse durch Ent-

ladung von Wasserstoffionen die Lösung an Wasserstoffionen ärmer wird, wird bei Anwesenheit eines genügend großen Überschusses von undissoziiertes Bor-, Wein-, Essig- oder Zitronensäure die Lösung nicht alkalisch werden, sondern sofort durch Dissoziation die verbrauchten Wasserstoffionen nachgeliefert werden. Diese schwachen Säuren wirken daher wie Puffersubstanzen, welche die Acidität des Bades innerhalb kleinerer Grenzen bei einem bestimmten pH-Werte halten. Zu hoch soll man aber die Menge des Säuresatzes deshalb nicht wählen, weil in Lösungen mit einem höheren Gehalt an diesen schwachen Säuren, insbesondere bei niedrigen Stromdichten, die Streufähigkeit der Bäder sehr schlecht wird. Man versteht auch unter Streufähigkeit die Tiefenwirkung der aufgetragenen galvanischen Schicht.

Meist entspricht der Säuregrad der leichteren Nickelbäder, die bei einer Raumtemperatur arbeiten, einem pH-Wert von 5,7—6,0, d.h., der Elektrolyt ist nur ganz schwach sauer. In den Hochleistungsnickelbädern oder heißen Schnellvernickelungsbadern muß man aber wegen der dort verwendeten höheren Stromdichten stärker saure Elektrolyte verwenden und die Bäder mit pH-Werten von etwa 4,8 bis 5,3 betreiben. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes auch für das „pitting“ sehr wichtig ist, da alle jene Einflüsse, die das Auslocken von Kolloiden begünstigen, also steigendes pH, auch das „pitting“ fördern, indem das Haftbleiben der Wasserstoffbläschen am Nickel und Hydroxytelchen erleichtert wird. Die neuerdings kolorimetrisch gemessenen pH-Werte liegen meist um 0,3 bis 0,6, jene nach der Chinhydrinmethode ermittelten etwa 0,05 Einheiten über den mittels der Wasserstoffelektrode erhaltenen richtigen Werte. Da die Reaktion des Nickelbades sehr wichtig ist, soll diese bei dauerndem Arbeiten täglich kontrolliert werden. Da diese Bäder während des Arbeitens im allgemeinen alkalisch werden, muß man ihnen von Zeit zu Zeit Schwefelsäure zusetzen. In neuerer Zeit hat man auch sehr stark saure Bäder mit einem pH-Wert von etwa 1 bis 2 vorgeschlagen<sup>1</sup>. Diese Bäder sollen sehr deckkräftige Niederschläge liefern und hohe Stromdichten ermöglichen, ohne die Erscheinungen des Abblätterns, Rissigwerdens oder Verbrennens zu zeigen.

Wenn nun im arbeitenden Bade im Zusammenhang mit der nicht 100prozentigen Nickelabscheidung oder dem chemischen Angriff des Nickels Wasserstoffionen verschwinden, so spaltet die bereits erwähnte Borsäure, z. B. deren Lösung als einer schwachen Säure nur wenig in Wasserstoffionen und Borsäureanionen zersetzt, d. h. dissoziiert ist, Wasserstoffionen ab, um das Gleichgewicht wiederherzustellen, und hält dadurch den oben angegebenen pH-Wert angenehm aufrecht. Der im borsäure Bäder erhaltene Nickelniederschlag zeichnet sich durch Härte aus. Einen weichen, zähen, porenfreien Niederschlag erhält man im bereits genannten zitronensauren Nickelbade, z. B. auf 100 Liter Wasser 4 kg Nickelsulfat und 3,5 kg Natriumzitrat, besonders bei etwa 50° Badtemperatur. Dieses Bad eignet sich sehr zum Vernickeln von Gegenständen mit scharfen Kanten und Schneiden, z. B. Messern. Es liefert auch starke Nickelschichten ohne die Gefahr des Abblätterns. Dem Schmelzen des zitronensauren Bades beugt man durch Zusatz von Formalin oder Karbolsäure vor.

**Auf Schnellvernickelungsbadern**, die eine hohe Stromdichte bis zu 4 Ampere gestatten, sei hier nur hingewiesen. Damit die Vernickelungen tadellos ausfallen, ist sorgfältige Überwachung des Bades notwendig. Jeden Abend soll die Wasserstoffionenkonzentration (pH) geprüft werden, entweder mit dem pH-Papier oder mit einem Potentiometer, das sehr genau arbeitet. Findet man bei der zweckmäßig immer abends vorgenommenen pH-Prüfung ein großes pH, so gibt man vorsichtig die nötige Menge Schwefelsäure zu. Umgekehrt stumpft man zu viel Säure

durch Zugabe von Nickelkarbonat ab. Daß das Bad frei von herumschwimmenden festen Teilchen sein muß und daß auch anhaftende Wasserstoffbläschen Poren im Nickelniederschlag verschulden, ist ja jedem Praktiker bekannt. Gegen Wasserstoffbläschen ist ein Gegenmittel Wasserstoffsperoxyd. Auch Fremdmetalle im Bade können sehr schaden. Kupfer, das durch Unachtsamkeit ins Bad verschleppt ist, gibt dunkle Flecken. Man kann es wieder entfernen, indem man es mit niedriger Badspannung auf Eisenblechen ausfällt. Zink gibt einen schwarzen Niederschlag mit grauen Streifen; Eisen bringt die Gefahr des Abblätterns. Das schädliche Zuviel wird durch Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Kochen mit Kaliumpersulfat entfernt, wobei freilich auch etwas Nickel mitgefällt wird. Eine schlechte Vernickelung entfernt man am besten anodisch in starker Schwefelsäure mit einer Dichte von 1,5 als Elektrolyten.

Neben der Wasserstoffionenkonzentration ist auch der Einfluß der Metallionenkonzentration von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Polarisation des Nickels und die Art seiner Abscheidung, ob metallisch rein oder oxydhaltig und braun, ist neben dem Säuregrad auch noch die Metallionenkonzentration von wesentlicher Bedeutung, während die übrigen Faktoren bei der Elektrolyse von geringerem Einfluß sind. Besonders schädlich wirkt sich eine größere Metallionenverarmung in der unmittelbaren Nähe der Kathodenoberfläche bei höherer Stromdichte aus. Da die meisten Bäder der Praxis aber eine höhere Konzentration an Nickelsalz enthalten, als einer etwa 0,25-n-Nickelsulfatlösung entspricht, oberhalb welcher Konzentration der Salzgehalt nur mehr von geringerem Einfluß ist, ist diese Gefahr nicht so groß als die Verarmung des Bades an Säure. Sehr vorteilhaft wirkt sich auch eine Badbewegung und Temperaturerhöhung aus, die der Bildung basischer Salze oder von dunkel gefärbten Oxyden oder Hydroxyden an der Kathode entgegenarbeiten.

Vor dem Vernickeln werden Eisenwaren durch Beizen in Säure und durch anodische Behandlung entrostet, geschliffen und entfettet. Zum Entfetten dienen heiße Sodaaugen, die tierische und Pflanzenfette als Seife chemisch löst, kochendes Trichloräthylen, das im Gegensatz zu Benzin ungefährlich ist, und die elektrolytische Entfettung in einem Bade, das Ätznatron und Zyanall enthält. Bei der elektrolytischen Entfettung wird das Metall an die Kathodenstange gehängt; das Alkali löst chemisch, und die reichliche Wasserstoffentwicklung spült das Fett fort. Man gibt gern in das Entfettungsbad auch Zyanokupfer. Dann überzieht sich das Eisen mit einer Kupferhaut, die das Vernickeln erleichtert. Mit einer Stromdichte von 0,3 A/dm<sup>2</sup> erhält man in drei Stunden einen 0,01 mm dicken Nickelniederschlag. Warme Bäder mit hohem Nickelgehalt gestatten mit höherer Stromdichte zu arbeiten. Gute Vernickelung auf Eisen soll 0,025 mm dick sein. Aluminium wird vor dem Vernickeln meist mit einer alkalischen Zinklösung gebeizt, wodurch seine Oxydhaut beseitigt und durch einen Anflug von Zink ersetzt wird. Heinz Anders

<sup>1</sup> F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig 1923, 396;

<sup>2</sup> E. Mantzell, Z. Elektrochemie 43 (1937), 174;

<sup>3</sup> J. M. Philips, Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930), 387, 59 (1932), 393.