

Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Zink

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzligng

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Im folgenden soll gezeigt werden, wie durch Änderung der physikalisch-chemischen Bedingungen der Reaktion zwischen Zink und Eisenchlorid die Abscheidungsweise des Eisens beeinflußt werden kann. Die Art und Weise der Niederschlagung ist insbesondere für die Metallfärbung von Bedeutung.

Ein Verfahren, Zink mittels Eisenchlorids grau zu färben, ist bekannt¹, doch ist die Natur der Färbung bisher nicht untersucht worden. Auch fehlten nähere Angaben über die einzuhaltenden Bedingungen der offenbar empirisch gefundenen Färbung.

Die Verfasser haben sich im folgenden die Aufgabe gestellt, die Färbung vom wissenschaftlichen Standpunkte aus zu betrachten.

Zunächst wurden die zur Reaktion geeigneten Konzentrationen ermittelt. Das Zink wurde in Form von kleinen quadratisch geschnittenen Walzblechen und in Form von runden Prägungen von 4 cm Durchmesser verwendet.

Lösungen, die weniger als 100 g FeCl_3/L^2 enthalten (5, 20, 50 g), färben das blanke Zink praktisch nicht an und es beginnt lediglich bei der Konzentration 100 g/L ein zunächst noch ungleichmäßiger grauer Überzug aufzutreten. Erst bei der Konzentration von 200 g/L erhält man etwa im Verlauf einer halben Stunde eine schöne grauschwarze Färbung. In stärkeren Lösungen entsteht sie rascher, am geeignetsten ist eine Lösung von 500 g/L. Verzinktes Eisenblech verhält sich wie reines Walzblech, im Sandstrahle mattiertes Zink färbt sich leichter an und wird auch schon durch Lösungen von 50 und 100 g/L bei längerer Einwirkung dunkler gefärbt.

Der Überzug gibt beim Betupfen mit salpetersäurehaltiger Ferrozyankaliumlösung einen Niederschlag von Berlinerblau, wodurch die Gegenwart von Eisen nachgewiesen wurde.

Nach der Einwirkung des Eisenchlorids läßt sich ein lockerer, grauer Belag von der Oberfläche abreiben, der aus mikroskopisch nicht auflösbaren, unregelmäßigen Körnern besteht, die eigentliche Färbung haftet jedoch fest. Eine qualitative

¹ Siehe Buchner, Die Metallfärbung, Krayn 1920, S. 141.

² Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die in einem Liter Wasser aufgelösten Mengen.

Prüfung des pulverigen Überzuges zeigte, daß er neben Eisen auch Zink enthält. Um die Schichtdicke annähernd zu ermitteln, wurde die niedergeschlagene Eisenmenge bestimmt, u. zw. aus der Differenz des Eisengehaltes vor und nach der Einwirkung. Der Eisengehalt wurde durch Titration mittels Permanganats ermittelt:

0·0025 g Fe nach halbstündiger Einwirkung von 20 cm³ einer 300 g im Liter enthaltenden Lösung, Oberfläche etwa 12 cm²: Schichtdicke daher etwa 0·0003 mm.

Selbst nach mehrstündigem Liegen in destilliertem Wasser ist kein Rosten der Schichte zu beobachten, doch bedeckt sich das Metall mit weißen, geringelten Fädchen von Zinkhydroxyd. Das Zink oxydiert sich also vor dem Eisen und schützt dieses vor dem Rosten. Bei längerem Verweilen der Zinkbleche in Lösungen von 500—1000 g/L geht der Eisenüberzug in dichtes, dunkelbraunes Hydroxyd über, das sich leicht abreiben läßt. Die bei der Hydrolyse des Eisenchlorids entstehende Salzsäure greift das Zink an und das Metall bedeckt sich bald mit Gasblasen, wobei nach längerer Einwirkung das der verbrauchten Säure entsprechende Eisenhydroxyd ausfällt. Der Gewichtsverlust der Versuchsobjekte betrug in Lösungen vom Gehalte von 5, 20 und 200 g/L nach 48 Stunden 0·38%, 1·3% und 7%. Bei Konzentrationen unter 100 g/L wird, da eine Eisenabscheidung nicht merklich ist, das Eisenchlorid hauptsächlich zu Eisenchlorür reduziert.

Zinkstaub, mit verschiedenen konzentrierten Eisenchloridlösungen (je 10 cm³ mit 0·5 g Zn) geschüttelt, ergibt eine weitgehende Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid unter gleichzeitiger Ausfällung der restlichen Ferri-Ionen als Hydroxyd.

Aus konzentrierten Eisenchloridlösungen schlägt blankes Zink Eisen in zusammenhängender Schichte mit metallisch glänzender Oberfläche nieder. Zunächst entsteht auch hier ein festhaftender, grauer Überzug unter einer pulverigen Abscheidung, aber früher oder später, je nach der Stärke der Lösung, bildet sich eine helle, glänzende, metallische Schichte. Sie ist sehr brüchig, blättert beim Biegen des Versuchsbleches ab, ja springt bei Erreichung einer bestimmten Dicke von selbst auf. Unter ihr erscheint der oben erwähnte grauschwarze Überzug, auf dem sich neuerdings die metallische Schichte ausbildet. Das Zinkblech wird nach und nach stark angefressen, die Gasentwicklung ist jedoch nur schwach. In einer gesättigten Eisenchloridlösung bildet sich der erwähnte Überzug in etwa 5 Minuten, in einer Lösung von 1000 g/L in einer Stunde. Selbst eine 200 g/L-Lösung ergab, allerdings erst nach zweistündiger Einwirkung, die metallische Eisenabscheidung. Auch der abblätternde, mattschwarze Überzug, der sich mitunter bildete, wurde analysiert.

Das aus der gesättigten Eisenchloridlösung abgeschiedene Metall enthielt 57·44% Fe, das aus einer 1000-g-Lösung erhaltene 36·78% Fe, der erwähnte schwarze Überzug (500 g/L) 34·33% Fe. Die Schichtdicke wurde im ersten Falle aus der abgeschiedenen Menge von 0·2170 g bei einer Oberfläche von 32 cm² unter Annahme eines mittleren spezifischen Gewichtes von 7·5 zu 0·009 mm errechnet.

Der Zinkgehalt des metallischen Niederschlages kann vielleicht durch eine Diffusion der Metalle ineinander erklärt werden. Diese wird jedenfalls durch die große Oberflächenentwicklung bei der Abscheidung gefördert. Auch bei der elektrolytischen Verzinkung von Eisen ist ja eine Legierungsbildung nachgewiesen worden³.

Wird Zinkstaub auf einem Objektträger mit einem Tropfen einer Eisenchloridlösung (500 g/L, 1000 g/L, gesättigt) versetzt, so kann man unter dem Mikroskope mitunter schön ausgebildete, klar verästelte Dendriten und tannenzweigartige Bildungen beobachten. Die Frage nach der Struktur der Abscheidung auf massivem Metall konnte bisher nicht entschieden werden. Sie bleibt einer späteren Untersuchung mit einem Metallmikroskop vorbehalten.

Ferrosulfat, an Stelle von Eisenchlorid verwendet, gibt sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung graue Überzüge.

Alkoholische Ferrichloridlösungen (50 bzw. 200 g FeCl₃, 6 aqu. in einem L 95% A. gelöst) färben zunächst ebenfalls grau. In der konzentrierteren Lösung erhält man schon durch kurzes Eintauchen eine glänzend graue Schichte. Nach wenigen Minuten wird die Zinkoberfläche in beiden Lösungen silberglänzend, die gebildete Schichte neigt aber dazu, rissig zu werden und abzurollen, ist also praktisch nicht zu verwenden.

Um einen für die Metallfärbung brauchbaren, metallisch glänzenden Eisenniederschlag zu erhalten, versuchten wir wie bei der Verkupferung des Zinks zu verfahren, die bekanntlich nur bei Anwendung von Komplexsalzlösungen (Ammoniak-, Tartrat-, oder Zyan-Komplexe) gelingt.

Durch Zusatz von Fluor-Ion, das sich dem Ferri-Ion gegenüber stark komplexbildend betätigt⁴, gelang es in der Tat einen zusammenhängenden und fest haftenden, taubengrauen Eisenüberzug zu erhalten.

20 cm³ einer Lösung von 500 g FeCl₃/L H₂O wurden mit so viel Ammoniumfluorid versetzt, daß sich der zunächst gebildete weiße Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auflöste (etwa 3 g). Wirkt diese Lösung 20–30' ein, so ist das Zink mit einem grauen Überzug versehen, der an die Altsilberfärbung

³ Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 184.

⁴ Siehe Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 76; Peters, Z. physikal. Chem., 26, S. 193–236.

⁵ Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, II. Auflage, Wien und Leipzig, 1925.

erinnert. An trockener Luft erhält er sich unverändert; unter Wasser rostet er stark.

Möglicherweise erfolgt auch die Abscheidung aus konzentrierten Eisenchloridlösungen unter Mitwirkung von Komplex-Ionen, da für eine Selbstkomplexbildung verschiedene elektrochemische Messungen sprechen⁶. ($2\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{FeCl}_6^{\cdot\cdot\cdot}$.)

Weitere Versuche zur Erzielung einer dispersen Abscheidung wurden mit Kolloidzusätzen (Leim) unternommen. Die Ergebnisse entsprachen auch der Erwartung insofern, als sich in einer Lösung, die 250 g Eisenchlorid und 5 g Leim/L enthielt, nach Entfernung eines schwarzen Belages, eine matte, hellgraue Färbung zeigte (Einwirkungsdauer 20—30').

Zusammenfassung.

Wässrige Eisenchloridlösungen mit mindestens 200 g/L überziehen blanke Zinkoberflächen mit einer festhaftenden schwarzgrauen Schichte. In konzentrierten Lösungen ist die Abscheidung metallisch glänzend ohne jedoch festzuhaften. Die Schichte enthält neben Eisen beträchtliche Mengen Zink. Die Schichtdicke wird in zwei Fällen berechnet. Zusätze von komplexbildendem Ammoniumfluorid einerseits, von Leimlösung anderseits geben Lösungen, die eine festhaftende, taubengraue Eisenabscheidung bewirken.

⁶ Peters, l. c.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Beutel Ernst, KutzInigg Artur

Artikel/Article: [Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Zink. 475-478](#)