

LEHRBUCHREIHE GALVANOTECHNIK

Lehrbuch der Galvanotechnik

Band II: Spezielle Galvanotechnik

Dr.-Ing. habil. Jürgen N. M. Unruh

1. Auflage mit 100 Abbildungen
und 173 Tabellen



Fachverlag für  Oberflächentechnik – Galvanotechnik

 Produktion von Leiterplatten und Systemen

BAD SAULGAU GERMANY

www.leuze-verlag.de

Vorwort

Band I des *Lehrbuches der Galvanotechnik* hat sich mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der galvanischen Metallabscheidung auseinandergesetzt. Der vorliegende *Band II Spezielle Galvanotechnik* wendet sich einzelnen Metallen und Legierungen zu. Die Formulierung „einzelnen Metalle“ und nicht „den Metallen“ zeigt schon, dass eine Auswahl getroffen werden musste. Vom Umfang her, der etwa einem Ausbildungsjahr an einer galvanotechnischen Fachschule entsprechen sollte, war es nicht möglich, alle Metalle zu behandeln und auch nicht solche seltener angewandten Verfahren, wie die Abscheidung aus Schmelzen und aprotischen Lösemitteln. Diese Verfahren müssen Monografien und Handbüchern vorbehalten bleiben.

Ausgehend von den Gruppeneigenschaften und den Eigenschaften der einzelnen Metalle werden Anwendungsgebiete genannt. Dann folgen der Abscheidungsmechanismus und mögliche Elektrolyte dazu mit der Erläuterung der Wirkung der Bestandteile. Die Elektrolytzusammensetzungen wurden nicht auf Patentfreiheit geprüft. Sie sollen auch nicht „nachgekocht“ werden, sondern als Basis des Verständnisses der Elektrolytformulierung und ihrer Variationen dienen.

Die Struktur von Band I mit Lehrsätzen und den drei Fragenkomplexen am Ende jedes Kapitels wurde auch für den *Band II Spezielle Galvanotechnik* beibehalten.

Vor diesem abschließenden Teil jedes Kapitels sind in der Regel für den Abscheidungsprozess des jeweiligen Metalls Fehlerbilder mit ihren möglichen Ursachen und Primärursachen sowie zugehörigen Abstellmaßnahmen aufgeführt. Diese Tabellen sollen helfen, Fehler schneller zu erkennen und zu beheben. Sie können aber auch die Basis für FMEA bilden. Daneben sollten sie genutzt werden, um die möglichen Fehler mit den Qualitätsverantwortlichen der Kunden zu diskutieren. Nur so kann die Information zu aufgetretenen Fehlern qualifiziert werden. Rückmeldungen, wie „Galvanisierfehler“ oder „Oberflächenfehler“ sind schließlich wenig hilfreich, um einen aus dem Ruder gelaufenen Prozess schnell wieder in die Spur zu bringen.

In der Fortbildung sind manchmal auch die Grundlagen zu wiederholen. Deshalb finden sich an manchen Stellen Hinweise auf die Lehrbücher für die Berufsausbildung (Galvaniseur bzw. Oberflächenbeschichter) und auf entsprechende Kapitel des *Lehrbuches der Elektrochemie*.

Galvanische Schichten sind in allen Geräten der IT und im Weltraum, aber auch in solchen Gebrauchsgegenständen, wie den Automobilen, zu finden. Bei diesen Anwendungen steigen die Anforderungen an sich Schichten ständig. Unter anderem deshalb muss der Galvanotechniker seine Prozesse immer besser beherrschen. Die Lehrbücher wollen ihn dabei unterstützen.

Jürgen N. M. Unruh
Wolfsberg, im Dezember 2016

1 Einführung

In der „Speziellen Galvanotechnik“ werden die einzelnen Metalle und ihre Legierungen betrachtet. Dabei gibt es zwei große Bereiche

- 1) Die Abscheidung mit den notwendigen Elektrolytformulierungen und Anoden sowie den zugehörigen Arbeitsbedingungen und möglichen Fehlern.
- 2) Die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalisch chemischen Eigenschaften, besitzen die Metalle auch bei ihrer Abscheidung wesentliche Besonderheiten. Das musste schon der erste Galvaniseur, *Luigi Valentino Brugnatelli* erfahren. Die Metallschichten schieden sich nadelförmig oder pulverig ab. Sein Gold aus den Fulminat-Elektrolyten ließ sich nur auf Silber ordentlich abscheiden. Demnach ist unter dem vorgenannten Punkt 1) unbedingt auch das zu beschichtende Grundmaterial zu beachten. In diesem Zusammenhang ist die Komplexierung der Metalle von Bedeutung. Die komplexen Bindungen und damit die für das Potenzial wesentliche Komplexstärke sind metallspezifisch. Gleiches gilt für die Löslichkeit der einzelnen Salze. Sie ist bedeutsam, da ja die Konzentration der abscheidbaren Ionen die Produktivität bestimmt.

Die aufgeführten Elektrolytformulierungen sind nicht zum „Nachkochen“ in der Galvanik gedacht, da sie nicht auf Patentreinheit geprüft wurden. Sie sind vielmehr dazu gedacht, die Prinzipien der Elektrolytformulierung zu verstehen. Deshalb sollte man sich für jeden Stoff in einer Elektrolytformulierung überlegen, warum wurde er eingesetzt und in welchen Konzentrationen. Manchmal ist das auch schwer zu verstehen, spielen doch immer auch die Erfahrungen desjenigen, der die Zusammensetzung festlegt, eine Rolle. Deshalb findet man manchmal keine Erklärung, da der Stoff aus einer anderen Formulierung einfach übernommen wurde.

Kennt man die Abläufe von Prozessen auf atomarer Ebene, so ist die Erklärung der makroskopischen Erscheinungen meist kein großes Problem. Deshalb wurde Wert auf die Beschreibungen der Abscheidungsmechanismen gelegt. Sie sind jedoch noch nicht für alle Prozesse eindeutig ermittelt.

Das Prinzip der Abscheidung

Das Prinzip der Abscheidung besteht darin, dass die in irgendeiner Form zu Ionen oxidierten Metallatome durch Zuführung von Elektronen an der Kathode wieder abgeschieden werden.



Damit sich die Metalle abscheiden können, müssen die Elektronen an der Metalloberfläche zur Verfügung stehen. Das realisiert man,

- indem man das Werkstück kathodisch schaltet (mittels eines Gleichrichters; galvanische Abscheidung) oder
- indem man ein Reduktionsmittel einsetzt, das an der Werkstückoberfläche unter deren katalytischer Wirkung oxidiert wird und dabei seine Elektronen zurücklässt (chemisch-reduktive Abscheidung) oder
- indem das Grundmetall deutlich unedler (20–50 mV) als das Schichtmetall ist und sich damit auflöst und seine Elektronen zurücklässt (Sudabscheidung).

Abscheidbare Metalle im Periodensystem

Betrachtet man sich das Periodensystem der Elemente (Anlage zum Fachbuch *Chemie für die Galvano- und Oberflächentechnik*), so kann man feststellen, dass die galvanisch aus wässriger Lösung abscheidbaren Elemente in einem zusammenhängenden Bereich stehen, wobei Chrom etwas abseits steht.

Im PSE sind die Elemente nach ihrer chemischen Ähnlichkeit in Gruppen geordnet. Das gilt natürlich auch für die elektrochemischen Eigenschaften. Daher ist es kein Zufall, dass die hier verwendete Einteilung der Einteilung im PSE ähnlich ist. Das gilt insbesondere für die 1., 2. und 8. Nebengruppe oder nach der moderneren Bezeichnung für die 8. bis 12. Gruppe.

Aus wässriger Lösung werden nur wenige Hauptgruppenelemente abgeschieden:

- III. HG (13. Gruppe): In, Tl
- IV. HG (14. Gruppe): Sn, Pb
- V. HG (15. Gruppe): Sb, Bi

Sie werden vor allem in Legierungen eingesetzt.

Das Periodische System der Nebengruppenelemente (*Tab. 1*) zeigt die abscheidbaren Metalle.

Tab. 1: Nebengruppenelemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	(Ac)	(Rf)	(Db)	(Sg)	(Bh)	(Hs)	(Mt)	(Ds)

Die grünlich eingefärbten Elemente lassen sich aus wässriger Lösung abscheiden. Die bräunlich eingefärbten Elemente müssen aus aprotischen Lösungen oder aus Schmelzen abgeschieden werden. Sie lassen sich aber auch mit den anderen (grünen) Metallen als Legierung abscheiden. Streng genommen beschränken sich die abscheidbaren Elemente

auf die erste, die zweite und die achte Nebengruppe. Lanthanide und Actinide haben, jedenfalls derzeit noch, eine verschwindend geringe Bedeutung.

Schließt man die I. und die II. Nebengruppe an die VIII. an, so sieht man, dass sich im Periodensystem deutlich zwei Bereiche hinsichtlich der Abscheidbarkeit unterscheiden lassen (Tab. 2).

Tab. 2: PSE, geordnet nach Abscheidungsbereichen

<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>			<i>I</i>	<i>II</i>
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Cu	Zn
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Ag	Cd
(Ac)	(Rf)	(Db)	(Sg)	(Bh)	(Hs)	(Mt)	(Ds)	Au	Hg

Infolge der Umfangsbegrenzung können im vorliegenden Lehrbuch nicht alle Metalle behandelt werden. Das bezieht sich vor allem auf die Hauptgruppenelemente, außer Zinn, sowie Rhenium und die bräunlich eingefärbten Elemente. Sie werden aber teilweise bei der Legierungsabscheidung mit behandelt.

2 Die Münzmetalle (Cu, Ag, Au)

2.1 Gruppeneigenschaften

2.1.1 Anwendungseigenschaften

Die elfte Gruppe des Periodensystems, die Münzmetalle, zeichnet sich vor allem durch vier Besonderheiten aus.

- 1) Die Metalle sind alle Halbedel- oder Edelmetalle. Kupfer ist ein Halbedelmetall. Silber bildet die Grenze zu den Edelmetallen. Gold ist ein Edelmetall.
- 2) Da bei diesen Metallen das Leitungsband gerade zur Hälfte mit Elektronen gefüllt ist, leiten alle drei den elektrischen Strom und auch den Wärmestrom sehr gut. Die Reihenfolge ist: Silber, Kupfer, Gold.
- 3) Die drei Metalle neigen stark zur Legierungsbildung.
- 4) Sie bilden mittelmäßig starke Komplexe mit Cyanidionen aus.

Zu 1)

Die Metalle kommen in der Natur zum Teil gediegen vor. Deshalb werden sie auch als „Münzmetalle“ bezeichnet, weil sie schon früh verfügbar waren und aufgrund ihrer hohen Dichte und ihres Wertes als Zahlungsmittel dienten. Mit steigender Kernladung werden die Metalle edler. Die Grenze zwischen Halbedelmetall und Edelmetall liegt bei $E_0 = 0,8$ V. Silber und Quecksilber liegen gerade auf dieser Grenze. Sind die Münzmetalle aus ihren Verbindungen einmal reduziert worden, gehen sie nur sehr langsam oder gar nicht wieder in den Bindungszustand über. Das liegt natürlich in ihren vergleichsweise hohen Oxidationspotenzialen (Abb. 1).

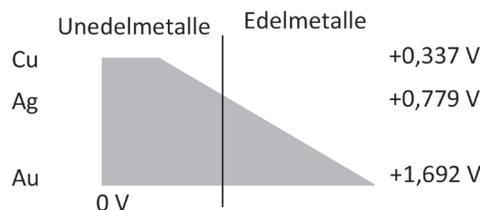


Abb. 1: Elektrochemische Grundeigenschaften von Cu, Ag, Au

Gold wird in der Natur praktisch nicht angegriffen, weil das Oxidationspotenzial des Sauerstoffs bei + 1,228 V liegt. Silber wird von Sauerstoff bei Normaltemperaturen praktisch nicht angegriffen. Silbersulfid ist extrem stabil. Sind sulfidische Verbindungen vorhanden, und das ist fast immer der Fall, so wird das Silber unter Mithilfe des allgegenwärtigen Wassers sulfidiert, was z. B. den Übergangswiderstand bei Kontakten erhöht. Deshalb setzt man trotz des exorbitanten Preisunterschiedes für hochwertige Kontakte anstelle des Silbers Gold ein.

Zu 2)

Bei den Münzmetallen ist die Ladungsträgerdichte, d.h. Dichte der Elektronen im Metall, optimal für ihre Beweglichkeit. Deshalb leiten diese Metalle besonders gut. Silber ist das Metall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit von allen Metallen. Aus Preis- und Verfügbarkeitsgründen wird in der Technik aber vor allem Kupfer für elektrische Leiter eingesetzt (Abb. 2).

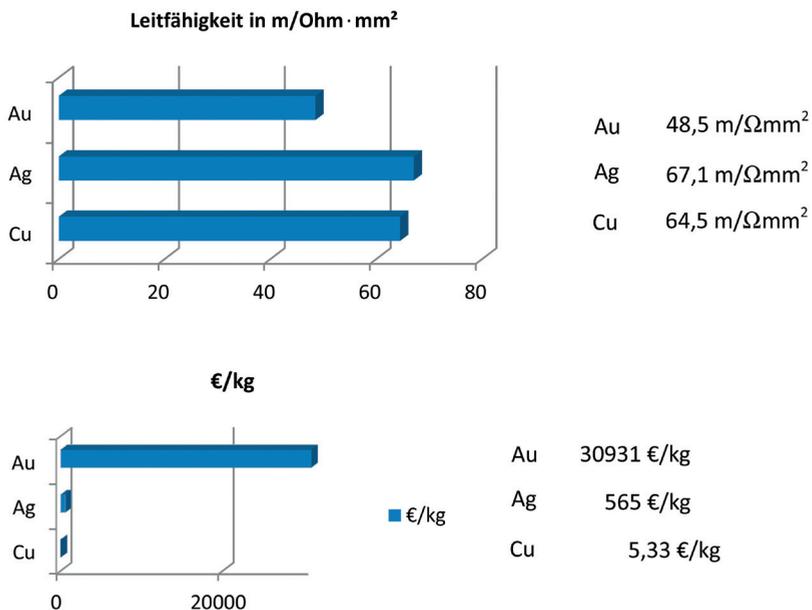


Abb. 2: Leitfähigkeiten und Preise (20.09.2014)

Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit korrelieren miteinander. In *Abbildung 3* Ist die Maßeinheit für die elektrische Leitfähigkeit 10^7 S/m und die für die thermische $W/(cm \cdot K)$. Da Eigenschaften und Preise entgegengesetzt verlaufen, muss man sich beim Einsatz der Münzmetalle immer entscheiden: Welche ist nach den elektrischen und

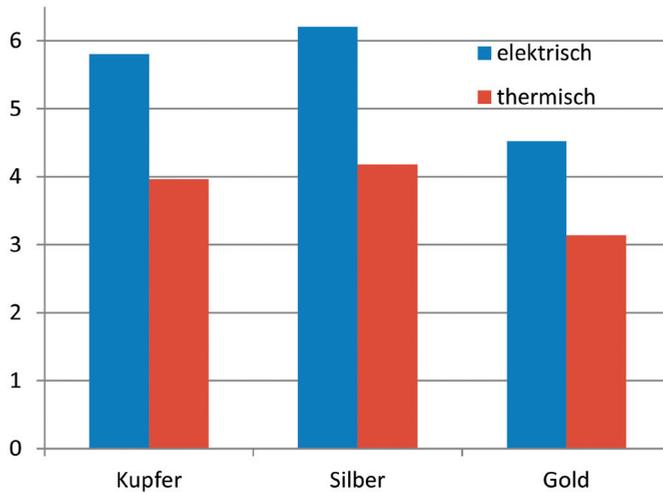


Abb. 3: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten im Vergleich

chemischen Eigenschaften die Wunschreihenfolge? und dann: Welches Metall der Reihe kann ich mir für diesen Zweck leisten? Das Ergebnis ist dann ein tragbarer Kompromiss.

Zu 3)

Kupferlegierungen wurden schon im Altertum eingesetzt, ja ein ganzes Zeitalter wurde nach einer Kupferlegierung benannt – das Bronzezeitalter. Messing wurde lange Zeit, wobei damals der gesamte Metalleinsatz noch verhältnismäßig gering gegenüber heute war, in ebenso großer Menge wie Stahl eingesetzt. Das hatte vor allem drei Gründe. Es war leicht durch Gießen und mechanisches Abtragen bearbeitbar. Man konnte damit Reichtum vortäuschen; poliert sieht es dem Gold nicht unähnlich. Auch heute besteht noch die irrierte Meinung, dass es als Kupferlegierung ja gut leiten müsse. Messing leitet in etwa so gut oder genauer so schlecht wie Stahl. Silber wurde für viele Gebrauchsgegenstände (Leuchter, Bestecke usw.), hauptsächlich aber in Münzen, in Form seiner Legierungen eingesetzt. Legierungen wurden und werden vor allem deshalb eingesetzt, weil Silber, wie die anderen beiden Metalle auch, relativ weich ist. Daneben ist die Legierung aufgrund der billigeren Legierungselemente billiger (in €/kg) als das reine Silber. Die mangelnde Härte führte auch in der Galvanik schon frühzeitig zur Abscheidung von Hartsilber, einer Silber-Antimon-Legierung. Technisch wurde Silber vor allem in Form von sog. Hartloten eingesetzt. Das sind Legierungen des Silbers mit Kupfer, Zinn und Zink, früher auch Cadmium sowie mit Antimon, Bismut und Blei. Die Vielfalt der Goldlegierungen zeigen allein die 50 genormten Farbnuancen von Goldlegierungen für Schmuck.

Zu 4)

Die edlen Metalle lassen sich auf unedleren Substraten ja nicht abscheiden, weil sie sich spontan stromlos abscheiden. Das liegt daran, dass der Potenzialunterschied schon so groß

ist, dass bereits im stromlosen Zustand die Grenzstromdichte erreicht wird. *L. Brugnatelli*, der erste der eine geschlossene galvanische Schicht abschied, konnte sein Gold aus einem AuCNO-Elektrolyten aus diesem Grund nur auf Silber abscheiden. Die Potenzialunterschiede lassen sich durch die Komplexbildung mit Cyanidionen deutlich verringern.

Wie man *Tabelle 3* entnehmen kann, werden die deutlich negativen Potenzialdifferenzen, die ohne Komplexbildner zwischen Grundwerkstoff und Schichtmetall bestehen, durch den Komplex stark in die Gegenrichtung verschoben. Durch den Einsatz der cyanidischen Elektrolyte lassen sich die Münzmetalle problemlos abscheiden. Die Cyanidokomplexe der Metalle sind sehr stabil.

Tab. 3: Potenziale von Grundwerkstoff-Schicht-Kombinationen ohne und mit Komplexbildner Cyanid

Metallpaarung	Standardpotenzial Schichtmetall	$\Delta(E_{GM}-E_{SM})$	Standardpotenzial Grundmetall	$\Delta(E_{GM}-E_{SM})$	Normalpotenzial Cyanidkomplex
	V	V	V	V	V
Gold – Nickel	+1,692	-1,942	-0,250	+0,35	-0,60
Kupfer – Eisen (Stahl)	+0,337	-0,777	-0,440	-0,01	-0,429
Silber – Kupfer	+0,799	-0,462	+0,337	+0,647	-0,31

Die Kupfer- und Silberelektrolyte sind cyanidische Elektrolyte; sie enthalten (freies) Cyanid. Die meisten der heute in der Technik eingesetzten Goldelektrolyte sind keine cyanidischen Elektrolyte. Sie enthalten kein Cyanid, sondern nur den Dicyanidoauratkomplex. Sonst könnte man sie nicht im schwach sauren Bereich betreiben.

Bezüglich der Wertigkeiten der drei Metalle sollte man erwarten, dass sie alle einwertig sind. Betrachtet man sich jedoch die Elektronenkonfiguration zusammen mit den entsprechenden Alkalimetallen, so wird klar, dass das keine absolute Aussage sein kann (*Tab. 4*).

Tab. 4: Elektronenkonfigurationen der Alkali- und der Münzmetalle

4. Periode	K	2 8 8 1	Cu	2 8 18 1
5. Periode	Rb	2 8 18 8 1	Ag	2 8 18 18 1
6. Periode	Cs	2 8 18 18 8 1	Au	2 8 18 32 18 1

Die 18er Schale der Münzmetalle ist viel weniger fest gefügt, als die 8er Schale der Alkalimetalle, die ausschließlich einwertig vorkommen. Deshalb können bei ersteren auch höhere Wertigkeiten auftreten. Während in wässriger Lösung beim Silber die einwertige Form die stabilste ist, ist es beim Kupfer die zweiwertige und beim Gold die drei-

wertige. Das liegt vor allem an den größeren frei werdenden Hydratationsenthalpien beim Lösen der mehrwertigen Ionen (*Tab. 5*).

Tab. 5: Hydratationsenthalpien der Ionen bei 298 K

<i>Ion</i>	$\Delta_{\text{Hyd}}H^0$ <i>kJ/mol</i>	<i>Ion</i>	$\Delta_{\text{Hyd}}H^0$ <i>kJ/mol</i>
Cu ⁺	611	Cu ²⁺	2130
Ag ⁺	489	–	–
Au ⁺	645	Au ³⁺	

Die Münzmetalle kristallisieren alle im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter (kfz). Deshalb sind sie sehr duktil (*Tab. 6*). Silber und Gold sind für ihre Dehnbarkeit bekannt: Silber in Form dünnster Drähte, Gold in Form von Folien (Blattgold). Solche hohen Umformungen kann man nur erreichen, wenn das Material zwischen den Umformgängen rekristallisiert wird.

Tab. 6: Elastizitätsmodule und metallurgische Härten im Vergleich mit Nickel und Eisen

<i>Metall</i>	<i>Elastizitätsmodul</i>	<i>Härte, metallurgisch</i>	<i>Härte, galvanisch</i>	<i>Duktilität (Bruch)</i>	<i>Duktilität, galvanisch</i>
	<i>N/mm²</i>	<i>N/mm²</i>	<i>N/mm²</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
Kupfer deformiert	129447	343–369 520–880	2500–3000	48–60 2	15–40 1–20 (Zus.)
Silber	81885	240–340	590–1370	50–60	–
Gold	77472	568	833–960	30–50	–
Nickel glänzend	219668	980–1000	–2500 –5500	30–40	– ≤ 5
Eisen	210842	750–880	1500–6000	25–55	

Die elastische Dehnung ist bei gleicher Spannung infolge des geringeren Elastizitätsmoduls bei den Münzmetallen höher als bei den Metallen der Eisengruppe.

2.1.2 Galvanotechnische Eigenschaften

Das grundlegende Verhalten der Metalle bei der galvanischen Abscheidung ist an den Schmelzpunkt gekoppelt (*Tab. 7*). Je kleiner der Abstand der Temperatur zum Schmelzpunkt ist, desto beweglicher sind die Atome.

Tab. 7: Schmelz- und Rekristallisationstemperaturen

<i>Metall</i>	<i>Schmelzpunkt</i> °C	<i>Rekristallisationstemperatur</i> °C
Kupfer	1083	269
Silber	960,5	220
Gold	1063	261

Die Rekristallisationstemperatur liegt bei etwa 40 % der physikalischen Schmelztemperatur.

$$T_{\text{Rekrist}} = 0,4 \cdot T_{\text{Smp}}$$

Die Münzmetalle wurden in die Gruppe der gehemmt-reaktiven Metalle eingeordnet. Das Silber verhält sich allerdings, wenn es sehr rein ist „normal“. Das heißt, das Gleichgewichtspotenzial stellt sich relativ schnell und reproduzierbar ein. Auch bei Messungen in sauren Kupferelektrolyten kann man mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit einen geglühten Kupferstab als Messelektrode einsetzen.

Wie zuvor schon festgestellt, muss man die Potenziale der Münzmetalle bei der Abscheidung deutlich nach der negativen Seite verschieben, wenn man kompakte Schichten erzeugen will.

Obwohl das Kupfer schon deutlich inhibitionsempfindlich ist, hat man mit intensivem Suchen bis in die Mitte der 1960er Jahre gebraucht, um technisch brauchbare Inhibitoren, Stickstofffarben, zu finden.

Die Passivität spielt bei den Münzmetallen keine ausgeprägte Rolle (Tab. 8).

Tab. 8: Lösungs- und Passivierungspotenziale

<i>Metall</i>	<i>Reaktion</i>	<i>Potenzial</i> <i>V</i>	<i>Passivierungs-</i>	
			<i>Reaktion</i>	<i>Potenzial</i> <i>V</i>
–	–	<i>V</i>	–	<i>V</i>
Kupfer	Cu/Cu ⁺ Cu/Cu ²⁺	+0,51 +0,337	Cu/Cu ₂ O	+0,471
Silber	Ag/Ag ⁺	+0,799	Ag/Ag ₂ O	+1,18
Gold	Au/Au ⁺ Au/Au ³⁺	+1,692 +1,42	Au/Au ₂ O ₃	+1,45

Lediglich beim Silber ist sie deutlich. Das Anodenpotenzial von 1,18 V sollte man demnach beim Versilbern nicht überschreiten, um Anodenpassivität zu vermeiden.

3 **Metalle der 2. Nebengruppe (12. Gruppe) des PSE – Zn, Cd, Hg**

Die drei Metalle sind entsprechend ihrer Stellung im PSE alle zweiwertig, nur Quecksilber tritt zusätzlich einwertig auf. In ihrem elektrochemischen Verhalten ist diese Gruppe deutlich differenziert. Während Zink relativ unedel ist, liegt das Standardpotenzial des Quecksilbers an der Grenze zu den Edelmetallen, wie auch das Silber ($E_0 = +0,8 \text{ V}$). Alle drei lassen sich nach ihrem Verhalten als Katalysatorgifte charakterisieren. Das hat eine besondere Bedeutung für die Mitabscheidung des Wasserstoffs.

Das Verhalten lässt sich an den Konstanten der *Tafel*-Gleichung für die Wasserstoffabscheidung ablesen (*Julius Tafel*, deutsch-schweizer Chemiker und Elektrochemiker, geb. 2.6.1862 in Coindez, Kanton Bern, als Sohn des Eisenfabrikanten *J. Tafel*, gest. 2.9.1918 in München):

$$\eta_H = a + b \cdot \lg j$$

Während die Konstante b in der Regel zwischen 0,11 V und 0,12 V liegt, zeigt die Konstante a deutlich die Katalysatorgiftwirkung des Metalls auf die Wasserstoffmitabscheidung. Die Zahlenwerte für b ergeben sich aus den 0,0592 V, geteilt durch einen Durchtrittsfaktor von etwa 0,5.

Wie man *Tabelle 73* entnehmen kann, sind die Wasserstoffüberspannungen an den Katalysatorgiften der unteren Tabellenhälfte deutlich größer als bei den eher katalysierenden Metallen Eisen und vor allem Platin.

Tab. 73: Konstanten der Wasserstoffüberspannung

<i>Kathodenmetall</i>	<i>a</i> V	<i>Elektrolyt</i> mol/L	
Pt	0,10	1	HCl
Fe	0,70	1	HCl
Zn	1,24	0,5	H ₂ SO ₄
Cd	1,24	0,65	H ₂ SO ₄
Hg	1,415	1	HCl
Pb	1,56	0,5	H ₂ SO ₄

Zink und Cadmium, die deutlich ähnlich miteinander sind, kommen nie gediegen vor, Quecksilber schon.

Quecksilber wurde früher häufig in der Galvanik eingesetzt, vor allem als Zwischenschicht. Heute ist es aus Umweltschutzgründen praktisch völlig verboten. Cadmium besitzt an verschiedenen Stellen etwas bessere Korrosionsschutzeigenschaften als Zink. Aufgrund seiner Umwelt- und Gesundheits-schädigenden Eigenschaften wurde sein Einsatz aber ebenfalls stark eingeschränkt. Heute wird es praktisch nur noch in der Luft- und Raumfahrttechnik, in der maritimen Technik und in der Militärtechnik eingesetzt. Zink hat sich dagegen in den letzten Jahrzehnten zum am häufigsten abgeschiedenen Metall entwickelt.

3.1 Gemeinsame Eigenschaften, Trends in der Gruppe

Die Metalle der Zinkgruppe sind ausnahmslos Schwermetalle. Deren Grundeigenschaften sind in *Tabelle 74* zusammengestellt.

Tab. 74: Grundeigenschaften der Metalle der Zinkgruppe

<i>Eigenschaft</i>	<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Zink</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Quecksilber</i>
molare Masse	M	g/mol	65,382	112,411	200,590
Wertigkeit	z	–	2, (1; 3)	2	1; 2
Dichte	ρ	kg/m ³	7140	8642	13534
Schmelzpunkt	ϑ_{Smp}	°C	419,4	320,9	–38,84
Spezifische elektrische Leitfähigkeit	κ	S/cm	$1,65 \cdot 10^5$	$1,32 \cdot 10^5$	$1,04 \cdot 10^4$

Die Leitfähigkeit des flüssigen Quecksilbers ist aufgrund der starken Bewegung der Atome gegenüber den anderen beiden Metallen eine Größenordnung geringer.

Elektrochemisch liegen die Eigenschaften der drei Metalle weit auseinander. Das zeigen die Standardpotenziale deutlich (*Tab. 75*).

Tab. 75: Standardpotenziale der Metalle der Zinkgruppe

<i>Reaktion</i>	<i>Standardpotenzial</i>
	V
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$	–0,763
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2 e^-$	–0,403
$Hg \leftrightarrow Hg^{2+} + 2 e^-$	+0,85
$2 Hg \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2 e^-$	+0,789