

Die Verwendung von Cyankalium für galvanische Bäder.

Nach C. F. BURGESS und L. F. RICHARDSON.

(Eingeg. 18./3. 1914.)

In den Vereinigten Staaten von Amerika wird für galvanische Zwecke an Stelle des früher fast ausschließlich benutzten Cyankaliums neuerdings ziemlich allgemein Cyanatrum verwendet. Es erklärt sich dies hauptsächlich durch die größere Billigkeit des Natriumsalzes. Infolge des Unterschiedes in dem Atomgewicht von Natrium und Kalium läßt sich Natriumcyanid mit einem erheblich größeren prozentualen Gehalt des Cyanidradikals herstellen als Kaliumcyanid, so daß, wenn man früher die Stärke von reinem Cyankalium mit 100% bezeichnet hat, die entsprechende Stärke von reinem Cyanatrum mit 133% ausgedrückt werden müßte. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, Cyanatrum mit anderen Stoffen zu vermischen, ohne seine Stärke unter diejenige von reinem Cyankalium zu bringen. Tatsächlich enthält eine von den amerikanischen Galvaniseuren sehr allgemein benutzte Sorte Cyanatrum ungefähr 80% Cyanid und 20% Chlorid, wahrscheinlich in Form von gewöhnlichem Salz.

Eingehende Untersuchungen über die Ursachen für das Fleckigwerden von galvanischen Silberüberzügen, welche von Prof. C. F. Burgess und L. T. Richardson in den chemischen Ingenieurlaboratorien der Universität Madison im Staate Wisconsin ausgeführt worden sind, haben indessen zu sehr interessanten Beobachtungen geführt, die zwar noch keinen endgültigen Schluß zulassen, aber darauf hindeuten, daß sich das Cyankalium wahrscheinlich seinen früheren Platz in den galvanischen Werkstätten zurückerobern wird. Die genannten Herren haben über ihre Arbeiten auf der Jahresversammlung des American Institute of Metals (Chicago, Oktober 1913) in einem Vortrage über „Fleckigwerden und Silberplattieren“ berichtet.

Die Ursachen für das Fleckigwerden (spotting-out), das sich übrigens ebensowohl bei allen anderen galvanischen Metallüberzügen beobachten läßt, sind in den technischen Zeitschriften wiederholt besprochen worden. Nach einer Ansicht beruht es auf Unvollkommenheiten des versilberten Metalles, insbesondere auf Grubenbildung durch Gasblasen an der Kathode infolge zu hoher Stromdichte oder eines zu großen Gehaltes des Bades von freiem Cyanid oder Säure. Andere führen es auf die Porosität des Metalles zurück, von dem das Cyanid absorbiert wird, woraus es sich auch erklären läßt, daß der Fehler im Sommer stärker als im Winter auftritt. Wieder andere geben die Schuld der Bildung von Blasen bei Plattierlösungen mit zu großem Cyanidgehalt. Im allgemeinen herrscht die Ansicht, daß die Flecke durch Fehler entweder in dem überzogenen Metall oder in dem Überzuge verursacht werden, durch welche die Einschließung kleiner Elektrolytmengen veranlaßt wird. Als Abhilfe dagegen wird daher auch zumeist die Entfernung der eingeschlossenen Lösung durch Abspülen und längeres Kochen in Wasser empfohlen. Eine andere Empfehlung geht dahin, statt Kalium-Natriumsalze zu verwenden wegen der angeblich geringeren hygroskopischen Natur der letzteren, eine Ansicht, die sich bei der vorliegenden Untersuchungen als irrig herausgestellt hat.

Bei sorgfältiger Prüfung erkennt man verschiedene Arten von Flecken, die wahrscheinlich auch verschiedenen Ursachen zuzuschreiben sind. Manche haben deutlich abgegrenzte Umrisse, andere bilden winzige Flecke von wolkgem Aussehen oder größere Massen, deren Verfärbung nach und nach in glänzendes, poliertes Silber übergeht. Manche Flecke erreichen ihre Maximalgröße und -intensität innerhalb einiger Stunden oder Tage, während andere wiederum unaufhörlich zu wachsen scheinen. Die Verfärbung ist in der Regel weißlich, kann aber auch grau oder schwarz sein, doch läßt sich stets ein deutlicher Unterschied zwischen diesen Flecken und dem durch aus der Luft aufgenommenen Schwefel verursachten Schwarzwerden erkennen.

Bei dem größten Teil der untersuchten Flecke ist ein mittlerer Punkt oder ein Kern beobachtet worden, der das Aussehen von einer Durchlochung des Silberüberzuges hatte.

Manche dieser Kerne waren für das bloße Auge erkennbar, andere erforderten das Mikroskop. Gewöhnlich sind die Flecke von einer schwarzen oder grünlichen Masse durchwachsen, die, bisweilen in wurmartiger Form, sich von der Kernöffnung aus über eine erhebliche Fläche verbreitet. Sie ist hygroskopisch, so daß sich an feuchten Tagen an den Rändern der Flecke unter dem Vergrößerungsglas Wassertropfen deutlich erkennen lassen. An den Stellen dieser Wasserkondensation tritt die Verfärbung ein, und so läßt sich auch leicht verstehen, weshalb bei warmem Wetter und dem damit verbundenen größeren Wassergehalt der Luft die Flecke stärker auftreten als im Winter. Leider ist die bei den Untersuchungen erhaltene Menge von der aus den Durchlochungen herauswachsenden Masse nicht groß genug gewesen, um ihre genaue Analyseierung zu gestatten. Dem Aussehen nach zu urteilen, enthielt sie Kupfer- und Zinkverbindungen, auch ließ sich mit Hilfe eines zubereiteten Filterpapiers in verschiedenen Fällen die Anwesenheit von Cyanid deutlich nachweisen. Bringt man einen Tropfen einer Cyanidlösung auf eine Silberplatte, so tritt eine sehr ähnliche weiße Verfärbung ein wie bei den hier untersuchten Flecken. Diese Tatsache in Verbindung mit dem chemischen Nachweis von Cyanid bestätigt die allgemeine Ansicht, daß die Fleckenbildung in galvanischen Silberüberzügen größtenteils durch Cyanidverbindungen verursacht wird.

Theoretisch läßt sich die Fleckenbildung leicht erklären, sie stellt einen elektrochemischen Vorgang dar, ähnlich dem Rosten von Eisen. Messing und Silber bilden ein elektrochemisches Paar und der in Gruben oder Aushöhlungen eingeschlossene Elektrolyt liefert den weiteren Bestandteil einer elektrolytischen Zelle. Die elektrochemische Reaktion kann eintreten, ob durch den Silberüberzug hindurch eine Verbindung mit der Luft besteht oder nicht. Das Vorhandensein eines solchen Verbindungskanals beschleunigt die korrodierende Wirkung aber sehr, da die Luft den Depolarisator liefert. Da das in dem Messing enthaltene Kupfer und das Zink elektropositiv gegen Silber sind, so werden diese Metalle in Verbindungen übergeführt, welche die oben erwähnte wurmartige Masse bilden. Wird durch sorgfältiges Trocknen alles Wasser aus den Gruben abgetrieben, so kann infolge des Mangels eines Elektrolytes keine chemische Wirkung eintreten, indessen wird diesem Mangel durch die hygroskopische Natur des in den Gruben eingeschlossenen Materials rasch abgeholfen. Da der Elektrolyt einfach als Leiter dienen kann, ohne bei der Korrosion des darunter liegenden Metalles notwendigerweise aufgebraucht zu werden, so ist es möglich, daß etwa eine sehr geringe Menge von eingeschlossenem chemischen Stoff die Entstehung einer großen Menge von Korrosionsmasse verursachen kann.

Wenngleich dieser chemische Stoff, der aus den Ätz- oder Dekapierlösungen oder dem Bade stammen kann, ursprünglich von dem galvanischen Überzug vollkommen bedeckt sein mag, so kann doch bei dem Polieren oder dadurch, daß die Korrosion sich durchfrißt, eine Verbindung mit der Luft hergestellt werden. Die Aushöhlungen, welche die Lösung einschließen, können außerordentlich klein sein. Versuche, künstliche Aushöhlungen mit der Spitze der feinsten Nadel zu erzeugen, sind fehlgeschlagen. Messing kann porös sein, ohne daß man dies unter dem Mikroskop wahrzunehmen vermag. Bringt man einen kleinen Tropfen Salzsäure auf eine Messingplatte, so löst sich das Zink auf, und es bildet sich ein kupferfarbiger Fleck, der einen hohen Grad von Porosität besitzt. Es sind verschiedene Fälle beobachtet worden, in denen derartige Kupferflecke eine Fleckenbildung in dem Silberüberzug verursacht haben. Auf vollkommen polierten Messingflächen können Aushöhlungen durch daran haftende Gasblasen erzeugt werden.

In Hinsicht auf die große Wahrscheinlichkeit, daß die Fleckenbildung größtenteils der Einschließung von Cyanidlösung zuzuschreiben ist, sind die Eigenschaften verschiedener Cyanide untersucht worden. Ihre hygroskopische Natur läßt sich leicht erkennen, wenn man eine kleine Menge von granulierte Kalium- oder Natriumcyanid in einem Glas- oder Porzellangefäß der Luft aussetzt: in einigen Stunden oder Tagen wird es vollkommen flüssig. Um den Grad

dieser hygroskopischen Eigenschaft festzustellen, sind Proben von 1., als chemisch rein für analytische Laboratoriumsarbeiten verkauftem Cyannatrium und Cyankalium, 2. gekauftem technischen Cyannatrium mit ungefähr 20% Chloriden, und

3. sog. Cyannatrium von gleicher Stärke wie hochgradiges Cyankalium, das im Laboratorium aus ungefähr 80% Cyannatrium und 20% Chlornatrium hergestellt war, in Mengen von je 2 g auf Uhrgläsern gleichförmig ausgebreitet und der Luft ausgesetzt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1. verzeichnet.

Tabelle 1.

Versuchs-dauer Std.	Wasseraufnahme in % Salz durch			
	NaCN, chemisch reines	NaCN, technisches	KCN, chemisch reines	NaCN — 80% NaCl — 20%
3	29	30	18	—
7	54	54	30	—
19	—	—	—	95
25	95	101	50	—
67	—	—	—	164
71	195	188	98	—

Die Ergebnisse lassen deutlich erkennen, daß chemisch reines Cyankalium Wasser nur halb so rasch aufnimmt als Cyannatrium, und daß die Empfehlung, zwecks Beseitigung der Fleckenbildung statt des Kaliumsalzes Natriumsalz zu gebrauchen, insofern auf einer falschen Voraussetzung beruht. Die Proben von chemisch reinem und technischem Cyannatrium zeigen nur un wesentliche Unterschiede. *

Durch eine zweite Versuchsreihe ist festgestellt worden, ob sich die Cyanide so, wie sie in dem galvanischen Bade benutzt werden, nach Verdampfung an der Luft, anders verhalten als die gekauften Proben. Zu diesem Zwecke sind sie zunächst in Wasser aufgelöst und darauf bei 100° auf konstantes Gewicht getrocknet worden, worauf sie der Luft ausgesetzt worden sind. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen

Tabelle 2.

Versuchsdauer Std.	Wasseraufnahme in % Salz durch		
	NaCN, technisches	NaCN, chemisch reines	KCN, chemisch reines
3	42	25	30
19	128	102	56
67	189	196	135

Auch bei diesen Versuchen ist in den ersten 19 Stunden die Wasseraufnahme der Natriumcyanide ungefähr doppelt so groß gewesen als diejenige des Cyankaliums. Nach Verlauf von 67 Stunden ist der Unterschied zwar nicht mehr so groß, immerhin aber noch sehr beträchtlich.

Während der Galvanisierung geht, namentlich bei warmem Wetter, eine allmähliche Zersetzung des freien Cyanides vor sich, die fortgesetzte Zugabe von frischem Cyanid notwendig macht, um die Stärke des Bades aufrecht zu erhalten, womit eine fortschreitende Konzentration von Chloriden in der Lösung verbunden ist. Bei Verwendung von Cyannatrium mit 20% Chlorid ist diese natürlich entsprechend stärker. Um den Einfluß dieser Chloride auf die Fleckenbildung zu untersuchen, sind drei galvanische Lösungen geprüft worden, und zwar:

1. eine Lösung von Natriumcyanid mit 20% Chlorid, die ungefähr 10 Monate unter regelmäßiger Zugabe von Silber und Cyanid gebraucht worden war (Nr. I);

2. einer gleichartigen Lösung, die ungefähr 3 Monate benutzt worden war (Nr. II);

3. einer entsprechenden erst kürzlich zubereiteten Cyankaliumlösung (Nr. III).

Von jeder dieser Lösungen sind 10 ccm bei 100° zur Trockne verdampft worden, wobei Lösung Nr. I einen Rückstand von 2,793 g, Nr. II 2,447 g und Nr. III 0,917 g ergeben hat. Die Rückstände von den Natriumcyanidlösungen sind also ungefähr dreimal so groß als diejenigen des Cyankaliumbades. Die Ergebnisse der Luftprobe zeigt

Tabelle 3.

Versuchs-dauer Std.	Wasseraufnahme in % durch Lösung		
	Nr. I	Nr. II	Nr. III
21	63	80	75
24	82	111	88
28	91	126	94
44	106	148	83
92	127	177	76

Die Natriumcyanidlückstände haben hiernach innerhalb 92 Stunden fünf- bis sechsmal soviel Wasser aufgenommen als das Kaliumdoppelsalz oder, in Prozent Salz für 1 g Rückstände ausgedrückt, das Natriumdoppelsalz mit seinem Chlornatriumgehalt nimmt einen doppelt so großen Prozentsatz Wasser auf als das Kaliumdoppelsalz.

Tabelle 3 gestattet auch, sich eine Vorstellung von den Folgen zu machen, welche das Einschließen von einem Teil dieser drei Lösungen auf die Fleckenbildung erwarten läßt. Nehmen wir z. B. an, daß in einer Aushöhlung eine bestimmte Menge einer Lösung eingeschlossen wird, so wird die Menge des bei der Trocknung des versilberten Gegenstandes davon verbleibenden Rückstandes den in der dritten Kolonne enthaltenen Zahlen entsprechen, und die von diesem Rückstande aus der Luft aufgenommene Wassermenge läßt sich aus der vierten Kolonne berechnen. Lösung Nr. I wirkt also fünfmal und Lösung Nr. II sechsmal so schädlich als Lösung Nr. III. Natürlich richtet sich der Grad der Schädlichkeit nach der Feuchtigkeit der Luft, die bei den Versuchen nicht bestimmt worden ist.

Allerdings läßt sich aus der Tatsache, daß Cyannatrium leichter Wasser aufnimmt als Cyankalium, noch kein endgültiger Schluß auf den verhältnismäßigen Wert der beiden Salze ziehen. So werden bekanntlich in den galvanischen Bädern die Cyanide allmählich in Carbonate umgewandelt, die sich in dem Bade mehr und mehr ansammeln, falls sie nicht mittels Cyannatrium ausgefällt werden. Natriumcarbonat ist aber weniger hygroskopisch als Kaliumcarbonat, und dies kann vielleicht zugunsten des Natriumsalzes sprechen.

[A. 44].

Einiges über den Wert von Rauchgasuntersuchungen.

Von Oberingenieur H. WINKELMANN.

(Eingeg. 26./2. 1914.)

Von allen Betriebskontrollvorrichtungen wird denjenigen des Dampfkesselbetriebes in neuerer Zeit mit Recht ein großes Interesse entgegengebracht. Den unermüdlichen Bemühungen der Dampfkesselüberwachungsvereine allein ist es zuzuschreiben, wenn heute auch die Besitzer kleinerer Dampfkesselanlagen anfangen, zu erkennen, welchen Wert eine geregelte und laufend vorgenommene Feuerungskontrolle ihrer Dampfkessel besitzt. Leider kann man aber auch immer noch feststellen, daß das Interesse zur Sache bald nach Anschaffung der erforderlichen Apparate erlischt, und diese ihren zugedachten Zweck vollkommen verfehlt. Geht man dieser traurigen Erscheinung auf den Grund, so kann man oft feststellen, daß die Ursache nicht immer in dem Mangel an Verständnis zur Sache liegt, sondern daß es dem interessierten Besitzer selbst oft an Zeit mangelt, die Kontrollvorrichtungen dauernd mit vollem Interesse zu überwachen. Hieran liegt es auch, daß große Betriebe verhältnismäßig besser in bezug auf Feuerungskontrolle versorgt sind, als kleine Betriebe. Die ersteren haben in der Regel zur Beaufsichtigung ihrer Dampfkessel und Maschinenanlagen eine besondere Aufsichtspersonlichkeit, meistens in Eigenschaft als Betriebsingenieur, welcher nicht nur mit weit mehr Ruhe sich der Betriebskontrolle hingeben kann, sondern auch infolge seiner spezialisierten Tätigkeit eher Gelegenheit hat, etwaigen Mängeln abzuheften.