

Zur Bestimmung des gesamten (CN) in cyanalkalischen galvanotechnischen Bädern

Von

A. WOGGINZ

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 5. 1. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1943)

Wenn man einen der gewöhnlichen¹, in der Galvanotechnik verwendeten cyanalkalischen Elektrolyte herstellen will, kann man dabei *grundsätzlich*² so verfahren, daß man löst

zur Bereitung eines	die angemessene Menge an
Kupferbades	Alkalkupfer(I)cyanid, $\text{Alk}_2 [\text{Cu}(\text{I})(\text{CN})_3]$,
Messingbades	Alkalkupfer(I)cyanid und Alkalizinkcyanid, $\text{Alk}_2 [\text{Zn}(\text{CN})_4]$,
Zinkbades	Alkalizinkcyanid,
Cadmiumbades	Alkalcadmiumcyanid, $\text{Alk}_2 [\text{Cd}(\text{CN})_4]$,
Silberbades	Alkalisilbercyanid. $\text{Alk} [\text{Ag}(\text{CN})_2]$,
Goldbades	Alkalgold(I)cyanid, $\text{Alk} [\text{Au}(\text{I})(\text{CN})_2]$ oder Alkalgold(III)cyanid, $\text{Alk} [\text{Au}(\text{III})(\text{CN})_4]$,

nebst einer passenden Menge an Alkalicyanid³ und an gewissen anderen Stoffen, die man beim Aufbau der Ansätze zuzugeben pflegt, damit sie richtig ansprechen. Bei Kupfer- und Messingbädern sind dies z. B. Natriumcarbonat, Dinatriumsulfid, Natrium-

¹ Einen der *gewöhnlichen*, d. h. nicht mit Glanzzusätzen versehenen Elektrolyte.

² Ich sagte, daß man grundsätzlich so verfahren kann, wie es die obige Zusammenstellung erläutert. Wie man es noch anders machen mag, um zum gleichen Ziel zu kommen, wie es übrigens die Galvanotechniker früher machen mußten, als ihnen die in der zweiten Spalte genannten Salze noch nicht angeboten wurden, das wollen wir hier dahingestellt sein lassen. Und auch mit der Erklärung der kathodischen Metallabscheidung in obgedachten Bädern, die vielleicht J. BILLITER gelang (Prinzipien der Galvanotechnik, 1934 bei J. Springer, Wien), brauchen wir uns nicht zu beschäftigen. Er meint, in den Kathodenfilmen der Bäder seien neben Alk^+ auch die anionischen Gruppen $[\text{Cu}(\text{I})(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ usw. vorhanden, und zwar als Dipole ausgerichtet; das hohe Spannungsgefälle in den Kathodenfilmen genüge dann, um aus diesen Gruppen die Metallionen abzuscheiden.

³ Alkali, Abkürzung Alk, bedeutet Kalium oder Natrium, Alkalicyanid also z. B. Kaliumcyanid oder Natriumcyanid.

acetat, bei Zinkbädern Alkalichlorid, Alkalihydroxyd, bei Cadmiumbädern ist es Alkalihydroxyd, bei Goldbädern Dinatriumsulfid, Dinatriumphosphat und Kaliumeisen(II)cyanid⁴.

Den Fachleuten ist es zur Gewohnheit geworden, bei den eben angeführten cyanalkalischen Elektrolyten jene in *g/l* angegebene Menge (CN)⁵, die nicht in Ionen

[Cu(I)(CN)₃]^{''}, [Zn(CN)₄]^{''}, [Cd(CN)₄]^{''}, [Ag(CN)₂]['], [Au(I)(CN)₂]['], [Au(III)(CN)₄]['], [Fe(II)(CN)₆]^{''''}, [Fe(III)(CN)]^{'''}, gebunden ist, als *freies Cyan* oder, wie es gewöhnlich geschieht, die entsprechende Menge Alkalicyanid als *freies Alkalicyanid* zu bezeichnen⁶. Der Gehalt an freiem Alkalicyanid soll, wie die Erfahrung lehrt, zum Gehalt eines Bades an Niederschlagsmetall in einem bestimmten Verhältnis stehen — bei einem Messingbad z. B. zu dessen Gehalt an Kupfer und Zink — und es ist deshalb sicherlich wünschenswert, sich über ihn unterrichten zu können. Ohne weiteres ist dies bei einem Silberbad durch Titration einer angemessenen Probe mit Silbernitrat möglich⁷, nicht so einfach jedoch bei Kupfer-, Messing- und Cadmiumbädern, obwohl Arbeiten der letzten Zeit schöne Erfolge gezeitigt haben⁸. Ich gestatte mir deshalb den Vorschlag, bei der chemischen Prüfung

⁴ Selbstverständlich nehmen die angeführten Bäder aus der Luft ständig CO₂ auf, so daß aus ihnen fortwährend geringe Mengen HCN entweichen. Überdies sammelt sich in Kupfer-, Messing-, Zink- und Cadmiumbädern, in denen man Eisenwaren plattiert, bei schlechter Führung allmählich Alkalieisencyanid an.

⁵ *g/l* gebrauche ich hier und im Folgenden als Abkürzung für Litergramme, die Anzahl *g* Solvat je *l* einer Lösung.

⁶ In der Regel spricht man von freiem Kaliumcyanid, weil die meisten Vorschriften für die Herstellung der Bäder, welche wir hier betrachten, mit Kaliumcyanid rechnen; sie überlassen es dem Leser, durch Multiplikation der angegebenen Mengen mit 0.7528 selbst zu ermitteln, wieviel an billigerem Natriumcyanid er nehmen mag. Unter dem Namen „Cyan“ führt der Handel mit technischen Chemikalien weiße Hohlkugeln von der Größe einer Walnuß, bestehend aus einer Schmelze von Natriumcyanid und Kaliumchlorid. Der Gehalt des Stoffes an (CN) ist gleich dem reinen Kaliumcyanides. Bei seiner Verwendung zum Aufbau eines Elektrolyten muß man bedenken, daß man mit ihm Kaliumchlorid in den Ansatz einbringt.

⁷ Für unsere Zwecke ist es am besten, eine Lösung mit 13.0454 *g/l* Silbernitrat zu benutzen, von der 1 *cm*³ gerade 0.01 *g* KCN anzeigt.

⁸ E. RAUB nach Versuchen von J. PETERS, Die Bestimmung des Cyanidgehaltes von galvanischen Bädern, Mitt. Forschungsinst. f. Edelmetalle Schwäb. Gmünd, März 1941, 1. — F. NÖLKE, Titrimetrische Bestimmung des freien Cyanides in Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink und Messing, Z. analyt. Chem. 122 (1941) 6. — R. WEINER, Die potentiometrische Titration cyankalischer Kupferlösungen, ebenda 123 (1942) 385.

eines solchen Bades nicht seinen Gehalt an freiem, sondern vielmehr seinen in g/l auszudrückenden *Gesamtgehalt* an (CN) anzugeben, dabei aber auch die Menge an Niederschlagsmetall und an CO_3 , sowie das p_H des Elektrolyten festzustellen.

In den folgenden Darlegungen berichte ich nun über ein Verfahren zur raschen Ermittlung besagten Gesamtgehaltes an Cyan, das rasch zum Ziel führt, genügend genaue Ergebnisse liefert und, was vor allem wichtig ist, bloß ein einfaches, billiges, leicht zu beschaffendes Gerät erfordert.

Wenn man 5 g Mercurichlorid in 40 cm^3 heißen Wassers löst, 10 cm^3 einer Lösung mit 100 g/l Natriumhydroxyd zufließen läßt, den braunen Schlamm zu etwa 50 cm^3 einer Lösung gießt, welche die etwa 0,4 bis 0,6 g KCN entsprechende Menge Alkalieisen-, Nickel-, Kupfer- oder Cadmiumcyanid enthält und kocht, dann führt man das gebundene (CN) so gut wie vollständig in $Hg(CN)_2$ über. Das hatten mir bereits frühere Versuche gezeigt, bei denen ich einen Teil des Reaktionsgemisches abfiltrierte und ihn in einem geeigneten Destillationsapparat (Fig. 1) mit Salzsäure zersetzte. Die freigemachte Blausäure fing ich in dem mit Natriumhydroxydlösung beschickten PÉLIGOT-Rohr auf und

titrierte in ihm mit Silbernitratlösung das entstandene Natriumcyanid⁹. Daß ich mich bei meinen Versuchen seinerzeit nicht getäuscht hatte, das bewiesen mir die bei ihrer Nachprüfung gewonnenen Ergebnisse, von denen ich einige weiter unten anführe. Ich blieb mir jedoch dessen bewußt, daß das Abdestillieren der Blausäure nicht nur zeitraubend ist, sondern einem kleineren

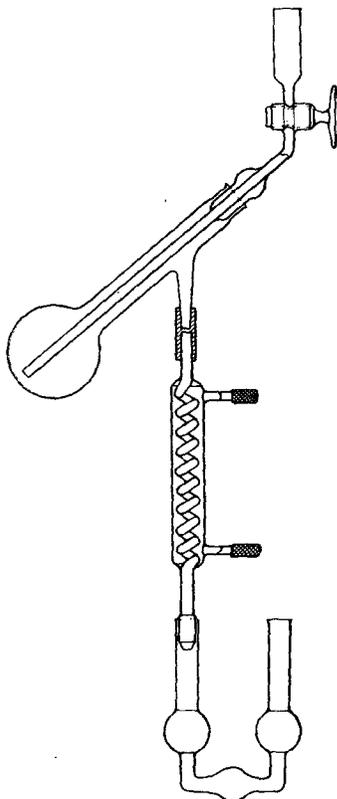


Fig. 1. Die Abmessungen der einzelnen Teile des Gerätes ergeben sich daraus, daß seine Kugel 400 cm^3 fassen soll.

⁹ Vgl.: A. WÖGRINZ, Die Untersuchung und Richtigstellung galvanotechnischer Bäder usw., 1937 bei W. Diebener, Halle-Saale, 55.

Betriebslaboratorium doch nicht so recht liegt. Daher suchte ich das Verfahren noch zu vereinfachen, was mir endlich gelang, als ich den aus dem Reaktionsgemisch abfiltrierten Anteil nicht in der beschriebenen Art zersetzte, sondern ihn nach Zufügen von genügend Natriumhydroxyd mit Zinkstaub behandelte, wobei das Mercuricyanid reduziert wurde, und sich die ihm entsprechende Menge Natriumcyanid bildete. Die endgültige Anweisung für den Gebrauch der Methode lautet folgendermaßen:

Man läßt soviel von dem zu prüfenden Bad aus einer passenden Pipette oder einer Bürette in einen 300 cm^3 -ERLENMEYER-Kolben fließen, daß bei der abschließenden Titration mit einer Silbernitratlösung, von der 1 cm^3 eben 0.01 g KCN anzeigt (vgl. Note 7), etwa 10 bis 15 cm^3 verbraucht werden. Dann wird mit Wasser auf ungefähr 50 cm^3 aufgefüllt und der in einem zweiten 300 cm^3 -ERLENMEYER-Kolben aus 5 g in heißem Wasser gelöstem Mercurichlorid und 10 cm^3 einer Natriumhydroxydlösung mit 100 g/l bereitete braune Schlamm rasch in den Kolben mit der Probe gegossen. Nach 5 Minuten dauerndem Kochen auf dem Drahtnetz läßt man abkühlen, bringt das Reaktionsgemisch in einen 200 cm^3 -Meßkolben, füllt auf und filtriert nach gründlicher Durchmischung durch ein 9 cm -Weißband-Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL in einem 100 cm^3 -Meßkolben. Dessen Inhalt überträgt man in einen 200 cm^3 -ERLENMEYER-Kolben und löst in ihm 8 g Natriumhydroxyd. Hierauf fügt man in kleinen Anteilen, unter stetem, kräftigem Schwenken 2 g reinen Zinkstaubes zu. Der Inhalt des Gefäßes wird wieder in einen 200 cm^3 -Meßkolben übertragen und aus ihm durch ein 9 cm -Weißband-Filter neuerdings ein 100 cm^3 -Meßkolben gefüllt. Dieser wird in einen Titrierkolben entleert, Ammoniak und Kaliumjodid zugesetzt und mit der eben erwähnten Silbernitratlösung titriert.

Und nun seien einige Ergebnisse meiner Versuche angegeben:

Zunächst stellte ich mir eine Lösung mit 20 g/l käuflichem, frischem, trockenem Kaliumcyanid her. Bei der Titration nach LIEBIG fand ich ihren Gehalt an KCN zu 18.5 g/l, d. h. 1 cm^3 enthielt 0.0185 g. Beim Eingehen mit 20 cm^3 , enthaltend 0.37 g KCN, in mein Verfahren verbrauchte ich bei vier Versuchen

9.3 cm^3 9.25 cm^3 9.3 cm^3 9.3 cm^3

Silbernitratlösung, entsprechend 0.37 g bis 0.372 g KCN in den verarbeiteten 20 cm^3 oder 18.5 bis 18.6 g/l in der Lösung, die, wie gesagt, tatsächlich 18.5 g/l KCN enthielt. Bei der Bestimmung

des KCN nach der früher beschriebenen Destillationsmethode wurden für je 20 cm^3 der angewandten Kaliumcyanidlösung bei vier Versuchen jedesmal $18\cdot4\text{ cm}^3$ Silbernitratlösung zur Titration des im PÉLIGOT-Rohr entstandenen NaCN verbraucht, entsprechend $0\cdot368\text{ g KCN}$ in den 20 cm^3 der Lösung oder $18\cdot4\text{ g KCN}$ im Liter.

Weiter bereitete ich mir Mercuricyanid, indem ich aus einer Mercurichloridlösung mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd gelbes Mercurioxyd niederschlug, dieses mit heißem Wasser frei von Natriumchlorid wusch und durch eine gekühlte, wäßrige Aufschlammung des Gutes Blausäure leitete. Beim Eindampfen der gewonnenen, filtrierten Flüssigkeit schieden sich aus ihr schneeweiße, kleine Kristalle ab, die, wie es die folgenden Zahlen dartun, reines $\text{Hg}(\text{CN})_2$ waren.

Wenn man nämlich nach RUPP¹⁰ $0\cdot25\text{ g}$ dieser Substanz mit ungefähr $0\cdot5\text{ g}$ Natriumchlorid in 50 cm^3 lauwarmem Wasser löste, nach dem Erkalten etwa 2 g Natriumthiosulfat, sowie Methylorange beifügte, wurden bei vier Versuchen jedesmal $19\cdot8\text{ cm}^3$ n/10 HCl verbraucht, entsprechend $0\cdot012632\text{ g} \times 19\cdot8 =$ rund $0\cdot2501\text{ g Hg}(\text{CN})_2$.

$0\cdot5\text{ g}$ nach meiner Methode mit Zinkstaub reduziert, verbrauchten bei vier Versuchen bei der Schlußtitration jedesmal $12\cdot8\text{ cm}^3$ Silbernitratlösung, entsprechend $0\cdot128\text{ g} \times 2 = 0\cdot256\text{ g KCN}$ für die ganze Einwaage, während $0\cdot2578\text{ g}$ berechnet ist, weil $1\text{ g Hg}(\text{CN})_2$ $0\cdot5155\text{ g KCN}$ entsprechen. Es wurden also um $0\cdot0018\text{ g}$ zu wenig gefunden, d. h. um rund $0\cdot7\%$ des Sollwertes. Größer war der Fehler, wenn ich $0\cdot25\text{ g}$ meines Präparates im Destillierapparat zersetzte und das Natriumcyanid in der Vorlage titrierte. Dabei benötigte ich bei vier Versuchen jedesmal $12\cdot7\text{ cm}^3$ Silberlösung, entsprechend $0\cdot127\text{ g KCN}$. Berechnet ist $0\cdot1289\text{ g}$, der Fehler war somit $0\cdot0019\text{ g}$, das sind rund $1\cdot5\%$ des Sollwertes. Wenn Mercuricyanid überhaupt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, dann jedenfalls in sehr geringem Maß. Als ich $0\cdot5\text{ g}$ in einem 500 cm^3 -Rundkolben in 200 cm^3 Wasser löste, die Lösung eine Stunde lang kochte und den nach dieser Zeit verbliebenen Rest nach meiner Vorschrift mit Lauge und Zinkstaub behandelte, verbrauchte ich bei den Schlußtitrationen wiederum $12\cdot8\text{ cm}^3$ Silbernitratlösung.

Der Zweck der geschilderten Arbeiten ist wohl klar. Das

¹⁰ E. RUPP, Pharm. Zh. 67 (1926) 145. Vgl. auch: L. MEDICUS-W. РОЕТНИКЕ, Maßanalyse, Dresden und Leipzig bei Th. Steinkopff, 105 und DAB 6, Neudruck von 1938, 345, 519.

gleiche gilt wohl auch für die weiteren Vorversuche, die ich jetzt beschreiben will.

Ausgehend von einem Analysenpräparat stellte ich eine Lösung her, zu der ich genau 50 g/l krist. Kaliumeisen(II)cyanid abwog.

Seine Reinheit prüfte ich durch die Ermittlung des Eisengehaltes. Dazu dampfte ich 20 cm³ der Lösung im KJELDAHL-Kolben ein, schloß den Rückstand durch Kochen mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure auf, verdünnte nach dem Abkühlen mit Wasser, übersättigte mit Ammoniak, löste das entstandene Eisenhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure und titrierte nach REINHARD-ZIMMERMANN. Verbrauch: 23·7 cm³ n/10 Permanganatlösung, entsprechend 0·1323 g Fe. Ber.: 0·1322 g Fe.

Bei der Behandlung von 10 cm³ der Lösung nach meiner Methode verbrauchte ich bei den Schlußtitrationen bei vier Versuchen jedesmal 11·4 cm³ Silbernitratlösung — ich fand 0·114 g × 4 = 0·456 g KCN für 0·5 g krist. Kaliumeisen(II)cyanid, denen 0·925 g × 0·5 = 0·4625 g entsprechen. Somit betrug der Fehler 0·0065 g KCN oder rund 1·4 % des Sollwertes.

Ferner setzte ich eine Lösung von Kaliumnickel(II)cyanid an, indem ich in einem 100 cm³-Meßkolben 2·5 g krist. Nickelsulfat mit etwa 50 cm³ Wasser aufnahm, unter Umschwenken 25 cm³ einer Kaliumcyanidlösung zutropfte, die 2·475 g KCN enthielten, auffüllte und nach dem Verschließen des Gefäßes durch öfteres Kippen gründlich mischte. Beim Umsatz von 20 cm³ der dunkelgelben Flüssigkeit in der gewohnten Art verbrauchte ich bei den Schlußtitrationen im Mittel 12·1 cm³ Silberlösung, d. h. ich fand 0·484 g KCN statt der den 20 cm³ Lösung entsprechenden 0·495 g. Der Fehler war 0·011 g KCN oder rund 2·2 % des Sollwertes.

Schließlich stellte ich mir aus einem von einer namhaften galvanotechnischen Fachfirma in den Handel gebrachten Kupfer(I)-cyanid durch Aufnehmen des Gutes mit einer Natriumcyanidlösung, Filtrieren, Fällern mit verd. Schwefelsäure, Waschen und Trocknen des Niederschlages bei 110°, reines CuCN her.

Zur Bestimmung seines Kupfergehaltes kochte ich 0·2 g im KJELDAHL-Kolben mit Schwefelsäure, verdünnte den Aufschluß nach dem Erkalten mit Wasser und titrierte die entsprechend vorbereitete Lösung nach DE HAEN-LOW. Ich verbrauchte bei allen Versuchen 22·3 cm³ n/10 Thiosulfatlösung entsprechend 0·1418 g Kupfer oder 70·90 % der Einwaage gegen 70·96 %, welche vorhanden sein sollen.

Bei der Behandlung von 0·6 g nach meinem Verfahren verbrauchte ich bei vier Versuchen zu den Schlußtitrationen stets 10·8 cm³ Silberlösung, ich fand 0·432 g KCN für 0·6 g CuCN, denen 0·7268 g × 0·6 = 0·4361 g entsprechen. Fehler 0·0041 g KCN oder 0·94 % des Sollwertes.

Die bisherigen Ausführungen sollen in großen Zügen dartun

wie ich meine Vorversuche anordnete. Nachdem sie so weit gediehen waren, schritt ich zur Anwendung meines Verfahrens auf galvanotechnische Bäder der hier betrachteten Art. Was sich dabei ergab, das mögen die folgenden kurzen Ausführungen weisen. Sie bringen kennzeichnende Ergebnisse von Proben mit Lösungen, die als *für meine Zwecke geeignete* Vertreter cyanalkalischer Kupfer-, Messing-, Zink- und Cadmiumbäder gelten dürfen.

Es wurden in einem 1000 cm^3 -Meßkolben $14\cdot093\text{ g}$ reines Kupfer(I)cyanid, entsprechend 10 g Kupfer, mit 400 cm^3 einer Kaliumcyanidlösung behandelt, die genau 100 g/l KCN enthielt. Nachdem eine blanke Lösung entstanden war, fügte ich ihr je 5 g Natriumcarbonat, Dinatriumsulfit, Natriumacetat, sowie Ammoniumchlorid zu und füllte auf. Da dem aufgewendeten Kupfer(I)cyanid $10\cdot2428\text{ g}$ KCN entsprechen, entspricht 1 l der Lösung $50\cdot2428\text{ g}$. Bei der Umsetzung von 10 cm^3 nach meiner Methode verbrauchte ich bei der Schlußtitration $12\cdot3\text{ cm}^3$ Silberlösung, woraus sich ergäbe, daß 1 l Bad $49\cdot2\text{ g}$ KCN entspricht.

Ebenso löste ich in einem 1000 cm^3 -Meßkolben $7\cdot0465\text{ g}$ Kupfer(I)cyanid mit 5 g Kupfer, $21\cdot9910\text{ g}$ krist. Zinksulfat mit 5 g Zink und $9\cdot571\text{ g}$ krist. Nickelsulfat mit 2 g Nickel in 500 cm^3 meiner Kaliumcyanidlösung und setzte wiederum je 5 g Natriumcarbonat, Dinatriumsulfit, Natriumacetat, sowie Ammoniumchlorid zu, um nach dem Auffüllen Proben von 10 cm^3 zu verarbeiten. 1 l der Lösung entspricht $55\cdot1214\text{ g}$ KCN — nach den Schlußtitrationen, bei denen ich $13\cdot4\text{ cm}^3$ Silberlösung verbrauchte, entspreche sie $53\cdot6\text{ g}$.

Ferner nahm ich in einem 1000 cm^3 -Meßkolben $43\cdot982\text{ g}$ krist. Zinksulfat mit 10 g Zink in 200 cm^3 Wasser auf, fügte 500 cm^3 meiner Kaliumcyanidlösung zu, ferner 50 cm^3 der früher erwähnten Kaliumeisen(II)cyanidlösung, weiter je 10 g Natriumchlorid, Natriumcarbonat, sowie Natriumhydroxyd und füllte auf. 1 l der Lösung entspricht $52\cdot3125\text{ g}$ KCN — bei den Schlußtitrationen der Versuche mit 10 cm^3 -Proben wendete ich $12\cdot8\text{ cm}^3$ Silberlösung auf; daraus würde folgen, daß 1 l des Bades $51\cdot2\text{ g}$ KCN entspricht. Bei der Titration einer auf 50 cm^3 verdünnten, mit 3 g Natriumhydroxyd versetzten Probe von 5 cm^3 des Elektrolyten wurden bei der Titration mit meiner Silberlösung nach LIEBIG genau 25 cm^3 verbraucht.

Schließlich löste ich 25 g eines technischen Cadmiumcarbonates mit einem Metallgehalt von $61\cdot1\%$ in einem 1000 cm^3 -Meß-

kolben in 500 cm^3 meiner Kaliumcyanidlösung, setzte 20 g Natriumhydroxyd zu und füllte auf. Verarbeitet wurden wiederum Proben von 10 cm^3 , und bei den Schlußtitrationen 12.3 cm^3 Silberlösung verbraucht, was einem Gehalt von 49.2 g KCN in 1 l des Bades entspricht.

Aus den vorstehenden Angaben folgt, daß mein Verfahren für den gesamten Gehalt eines galvanotechnischen Bades an (CN), bzw. für das ihm entsprechende KCN Werte liefert, die dem Analytiker unzulänglich erscheinen mögen, deren Genauigkeit jedoch dem Galvanotechniker vollauf genügt.

Meine von der Akademie der Wissenschaften in Wien durch eine Zuwendung aus den Mitteln der ZACH-Stiftung geförderten Versuche habe ich im Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt; es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. ULRICH HOFMANN für die Gastfreundschaft zu danken, welche er mir dort gewährt.