

Analytik – Elektrolytkontrolle – Korrekturen in der Galvanotechnik

Bericht über ein Z.O.G.-Seminar

Wenn ein Bauteil korrodiert ist immer zuerst der Galvaniseur schuld. Diese Erfahrung haben die Teilnehmerinnen und Teilnehmer des Seminars gemacht, die nach Aalen kamen, um in den analytischen Labors an der Hochschule für Technik und Wirtschaft mehr über Analytik und Elektrolytkontrolle für ihre Galvaniken zu lernen. Es erwartete sie ein umfangreiches und straffes Programm, das von der Theorie analytischer Verfahren, über praktische Versuche zur Analytik und Elektrolytkontrolle hin zu stöchiometrischen Berechnungen reichte. Zum Abschluss wurden die Ergebnisse der Versuche ausgewertet und verglichen.

Galvanisieren ist ein elektrochemischer Prozess, bei dem Metalle oder Nichtmetalle auf einer Oberfläche abgeschieden werden. Dabei beruht die Grundidee auf der Funktionstrennung zwischen dem Volumen des Bauteils und der Oberfläche. Während das Grundmaterial z.B. für Form, Funktion, Gewicht eines Bauteils verantwortlich ist, sorgt die Schicht für die Eigenschaften nach außen: Korrosionsbeständigkeit, Aussehen, Haptik, um nur einige Beispiele zu nennen. Gerne wird dabei vernachlässigt, dass es sich immer um ein Zusammenspiel zwischen Grundmaterial und Oberfläche handelt. Deshalb müssen die Anforderungen an das Bauteil mit allen verwendeten Materialien abgestimmt werden.

Nichtsdestoweniger kommt der Galvanotechnik in der Herstellungskette als letzter Schritt vor der Montage eine wichtige Aufgabe zu. Nur Oberflächen aus gut funktionierenden Elektrolyten können die Anforderungen an das Schichtsystem sicherstellen. Korrosion ist nur eine der Folgen, wenn Schichten nicht optimal abgeschieden wurden. Und so übernehmen Analytik und Elektrolytkontrolle im Zuge der Qualitätssicherung eine wichtige Rolle. Bevor auf die eigentlichen Untersuchungsmethoden eingegangen wird, wer-

den kurz die Grundlagen bzw. die für eine galvanische Abscheidung notwendigen Parameter zusammengefasst. Der wichtigste Stoff ist Wasser. Es übernimmt die Hauptaufgabe für alle folgenden Prozesse, angefangen beim Lösen der Substanzen und damit Bereitstellen der Metallionen und nicht zuletzt sorgt es für die Ionenwanderung. In den heutigen Hochleistungselektrolyten findet man zudem aufeinander abgestimmte Netzmittel, Glanzbildner, Komplexbildner, Leitsalze und Puffer, die ihrerseits für qualitativ hochwertige Schichten und Schichtsysteme notwendig sind. All diese Substanzen gilt es im Gleichgewicht zu halten. Hierin findet der Galvaniseur Unterstützung zunächst aus der Elektrolytbeschreibung und natürlich vom Lieferanten, der ihm Analysen und Kontrollen anbietet. Eine regelmäßige und vor allem zeitnahe

Tab. 1: Eine Auswahl an Analysenverfahren und deren Messbereiche

Methode	Mess-(Arbeits-)Bereich in g/l									
	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
Gravimetrie	_____									
Titration	_____									
Elektrogravimetrie	_____									
Photometrie	_____									
Chromatographie	_____									
Atomabsorptionsspektroskopie	_____									
Röntgenfluoreszenz	_____									
Vortrag Dr. Elke Moosbach										

Kontrolle im eigenen Betrieb mit einem kalkulierbaren Aufwand ist an dieser Stelle nicht nur hilfreich sondern unerlässlich.

Zunächst müssen die Begriffe Analytik und Elektrolytkontrolle definiert werden. Mit der Analytik werden die Konzentrationen der Stoffe im Elektrolyt bestimmt. Aus einer großen Auswahl an klassischen und instrumentellen Analyseverfahren wird in Abhängigkeit des Analyten (= der zu bestimmende Stoff) und dessen zu erwartende Konzentration eine Analysenmethode ausgewählt (vgl. Tab. 1). In großen Labors mit einem hohen Probendurchsatz werden überwiegend instrumentelle Verfahren mit automatischen Probenwechslern eingesetzt. In kleineren Labors mit geringerem Probenaufkommen, führen klassische Verfahren, z. B. die Titration schneller, weniger aufwendig und kostengünstiger zum gewünschten Ergebnis. So kann der Galvanikleiter davon ausgehen, dass seine Probe beim Elektrolytlieferanten mit einem instrumentellen Verfahren analysiert wurde.

Bei der Elektrolytkontrolle arbeitet man mit dem Elektrolyten in kleinen standardisierten Zellen und erzeugt Abscheidungen auf konditionierten Metallblechen. Es werden also keine Konzentrationen erhalten, stattdessen wird der Zustand des Elektrolyten an den Testabscheidungen abgelesen und beurteilt. Man erhält Informationen über z. B. Mangel oder Überschuss an Metall, Salzen, Glanzzusatz, Netzmitteln, Einebnern oder Fremdmetallen. Zusätzlich kann die Streufähigkeit überprüft werden.

Zwei Verfahren haben sich etabliert, der Hull-Zellen-Versuch (vgl. Abb. 1) und das Winkelblech-Verfahren (vgl. Abb. 2). Der wesentliche Unterschied der beiden Verfahren ist die jeweilige Anordnung des Prüfblechs (= Kathode). In der Hull-Zelle ist das Prüfblech schräg zur Anode angeordnet. Nach Einstellung der Parameter wie Temperatur, Zellstrom, Elektrolysedauer und Elektrolytbewegung (z. B. Magnetrührer), erhält man eine Metallabscheidung über einen großen Stromdichtebereich. Im Winkelblech-Verfahren wird ein im

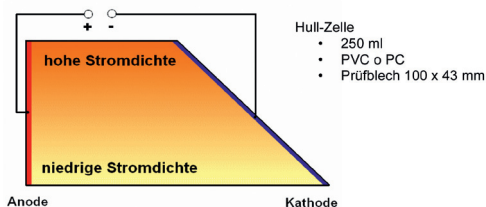


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Hull-Zelle (Vortrag Inge Baumann)

vorgegebenen Winkel gebogenes Prüfblech in einem 1-l-Becherglas so zu zwei Anoden angeordnet, dass diese jeweils den gleichen Abstand zu den beiden Seiten der Kathode haben. Auch hier werden Temperatur, Zellstrom, Elektrolysedauer und Flüssigkeitsbewegung vorgegeben. Diese Anordnung ermöglicht eine Aussage über die Streufähigkeit des Elektrolyten und ist bei geometrisch anspruchsvollen Artikeln interessant.

Zeigt die abgeschiedene Metallschicht Veränderungen zum Ausgangszustand, können nun in die Zellen Zugaben vorgenommen werden. Abscheidungen auf weiteren Prüfblechen zeigen die Veränderung im Abscheideverhalten.

- In der Hull-Zelle wird aufgrund des geringen Volumens (250 ml) jedes Mal neuer unverbrauchter Elektrolyt eingesetzt
- Beim Winkelblechversuch kann die Ergänzung direkt in das Probenvolumen von 1 l gegeben werden und der Versuch mit einem neuen Blech durchgeführt werden
- Die Bewertung der Prüfbleche erfordert Erfahrung
- Die ermittelten Zugaben können nicht in jedem Fall 1:1 auf das Elektrolytvolumen umgesetzt werden

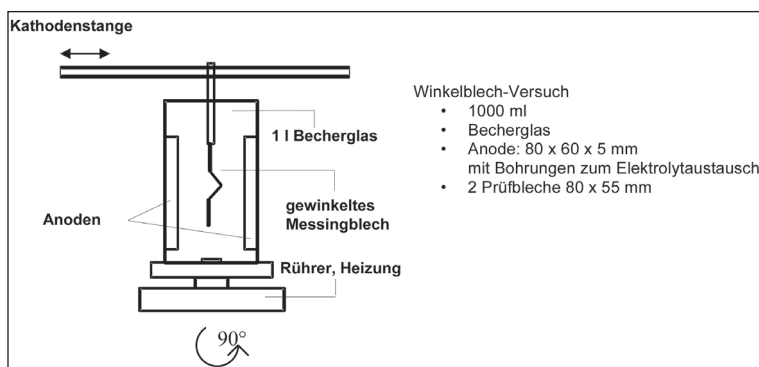


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Winkelblech-Versuchs (Vortrag Oliver Kesten)

- Eine vollständige Kontrolle kann unter Umständen zeitaufwendig sein

Im praktischen Teil des Seminars lernten die Teilnehmer in Gruppen von 4 Personen sowohl die Elektrolytkontrolle als auch analytische Methoden kennen. Unter anderem wurde mit allen Verfahren die Nickelkonzentration in einem Nickelelektrolyten bestimmt und die Ergebnisse der Gruppen in einer Tabelle gegenüber gestellt.

Als klassische Methode kam die Maßanalyse, landläufig als Titration bekannt, zum Einsatz. Hierbei wird die Masse des zu bestimmenden Stoffes in der Probe bestimmt, indem er mit einer Lösung bekannter Konzentration vollständig reagiert und dabei z. B. einen Farbumschlag hervorruft. Zur Bestimmung von Nickel in einer komplexometrischen Reaktion wird

EDTA-Lösung (EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure) als Titrator und der Farbindikator Murexid zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes verwendet. Es wird ein scharfer Farbumschlag von gelb nach violett beobachtet. Dabei steht 1 ml einer 0,1-molaren EDTA-Lösung für 5,869 mg Nickel.

Drei instrumentelle Verfahren (Photometrie, Atomabsorption und Röntgenfluoreszenz) wurden im Vergleich durchgeführt. Alle Methoden beruhen auf Molekül- bzw. Atomeigenschaften der Analyte als Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung. Das elektromagnetische Spektrum eröffnet der Analytik eine ganze Reihe stoffspezifische Möglichkeiten (vgl. Abb. 3). Nur ein kleiner Bereich des gesamten Spektrums fällt in den, für unser Auge sichtbaren, Bereich. Hierbei wird an farbigen Lösungen Analytik betrieben. Die Farbe entsteht, wenn die Elektronen, die für die Molekülbindung zuständig sind, mit einer Wellenlänge des sichtbaren Lichts in Wechselwirkung treten. Diese Wellenlänge ist für einen Stoff spezifisch. Die Konzentration des Stoffes in der Probe ist dann proportional der Farbintensität der Probe. Diese Proportionalität wird durch das Lambert-Beersche Gesetz (s. Abb. 4) beschrieben und muss mit einer Kalibrierfunktion ermittelt werden. Zum Praktikum gehörte somit das Erstellen einer Konzentrationsreihe. Diese wurde im Photometer gemessen und daraus die Kalibrierfunktion errechnet, aus der schließlich die Nickelkonzentration der Probe bestimmt werden konnte.

Weitere Versuche wurden mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durchgeführt. Wie der

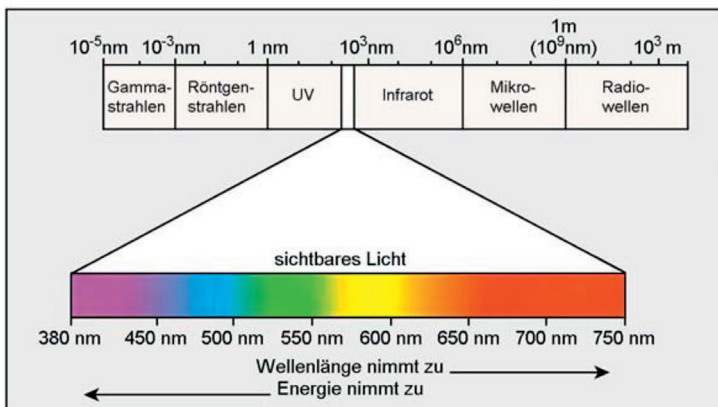


Abb. 3: Elektromagnetisches Spektrum

(Vortrag Peter Pfundstein)

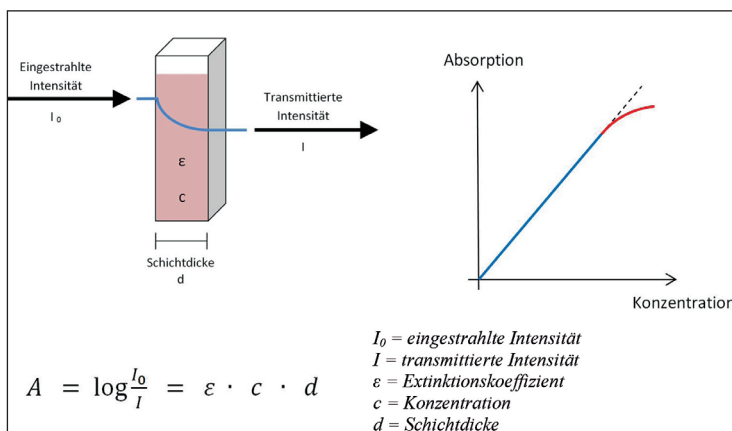


Abb. 4: Das Lambert-Beersche Gesetz

(Vortrag Peter Pfundstein)

Name sagt, werden Atome untersucht. Dabei treten die äußeren Elektronen der Atome mit dem einstrahlenden Licht in Wechselwirkung. Der Analyt (z. B. Nickel) liegt in der Probe ionisch oder gebunden vor, sodass er im Analysegerät zunächst in den atomaren Zustand überführt wird. Wie in der Photometrie wird auch hier Licht durch die gasförmige Probe geleitet und auch hier die Lichtintensität gemessen. Da auch bei der AAS das Lambert-Beersche Gesetz gilt, muss auch hier eine Konzentrationsreihe zur Kalibrierung des Verfahrens angesetzt werden.

Als dritte instrumentelle Methode stellte der Referent die Röntgenfluoreszenz (RFA) vor. Diese Methode ist bekannt als zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung von Schichtdicken metallischer Schichten. Mithilfe der Datenverarbeitung und geeigneter Probenhalter wurde das Messverfahren für die Metallbestimmung in Lösungen ausgeweitet. Eine kleine Menge Elektrolyt wird auf den Probenhalter gegeben und mit einer dünnen Folie abgedeckt. Die Auswertung der Messung erfordert eine Messaufgabe, die im Gerät programmiert ist. Dadurch wird keine Kalib-

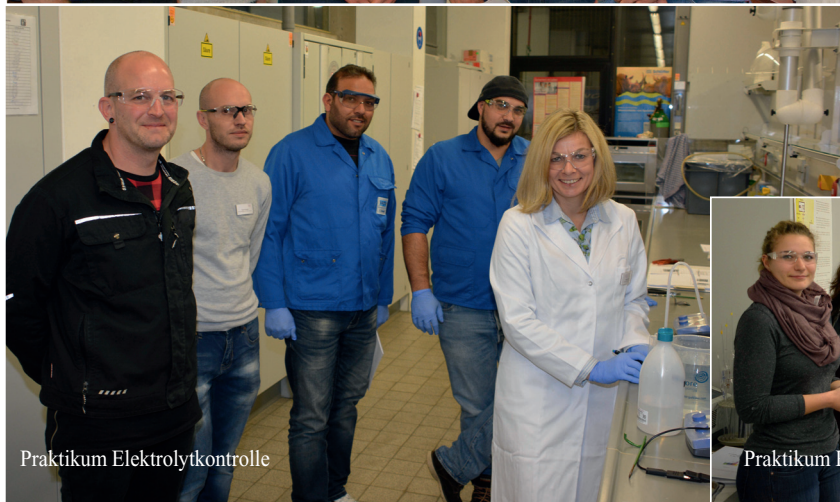
rierung des Verfahrens erforderlich. Diese führt der Hersteller durch und hinterlegt die Kalibrierkurve in der Messaufgabe.

Am ersten Praktikumstag lag der Schwerpunkt auf der Elektrolytkontrolle. Im Hull-Zellen Versuch wurden 4 verschiedene Szenarien durchgeführt und beurteilt:

- Schwefelsaurer Nিকেlelektrolyt ohne Glanzzusatz
- Schwefelsaurer Nিকেlelektrolyt mit korrekter Menge Glanzzusatz
- Schwefelsaurer Nিকেlelektrolyt mit einem Überschuss an Glanzzusatz
- Schwefelsaurer Nিকেlelektrolyt mit einer Zugabe an Kupfersulfat als Simulation einer Kupferverunreinigung

Jede Gruppe begutachtete und diskutierte ihre Metallabscheidungen und trug die Beobachtungen in vorbereitete Prüfprotokolle ein.

Im Praktikum bediente man sich außerdem der sogenannten „einfachen Messverfahren“. Hierbei handelt es sich der Definition nach um Verfahren, die ohne großen instrumentellen Aufwand auskommen, ein-



fach in der Handhabung sind, möglichst den direkten Umgang mit Chemikalien vermeiden und von ungernehtem Personal durchgeführt werden können. Hierzu zählt zum Beispiel die Bestimmung von Bestandteilen im Abwasser mithilfe von Küvettentests im Photometer. Die Chemikalien sind in den Küvetten vorgegeben. Mit einer Kolbenhubpipette wird die Probe in die Küvette dosiert. Die Küvette wird verschlossen, geschüttelt und nach einer Wartezeit die Konzentration im Photometer bestimmt. Aufgedruckte Barcodes auf der Küvette vereinfachen die Handhabung. Bezogen auf die Titration gelten automatische Titriersysteme bereits als Vereinfachung der Verfahren. Einfacher gelingt die Analyse, wenn die Probe auf einer Waage mit integriertem Magnetrührer platziert wird und alle Zugaben nur noch gewogen werden. Ein Prozessor erzeugt das Messergebnis.

Meist erhält der Galvaniseur mit dem Elektrolyten auch eine Analysenvorschrift. Hierin sind alle notwendigen Chemikalien und Geräte aufgelistet. Das Analyseverfahren ist in allen Schritten genau beschrieben. Auch der Umrechnungsfaktor für das Messergebnis

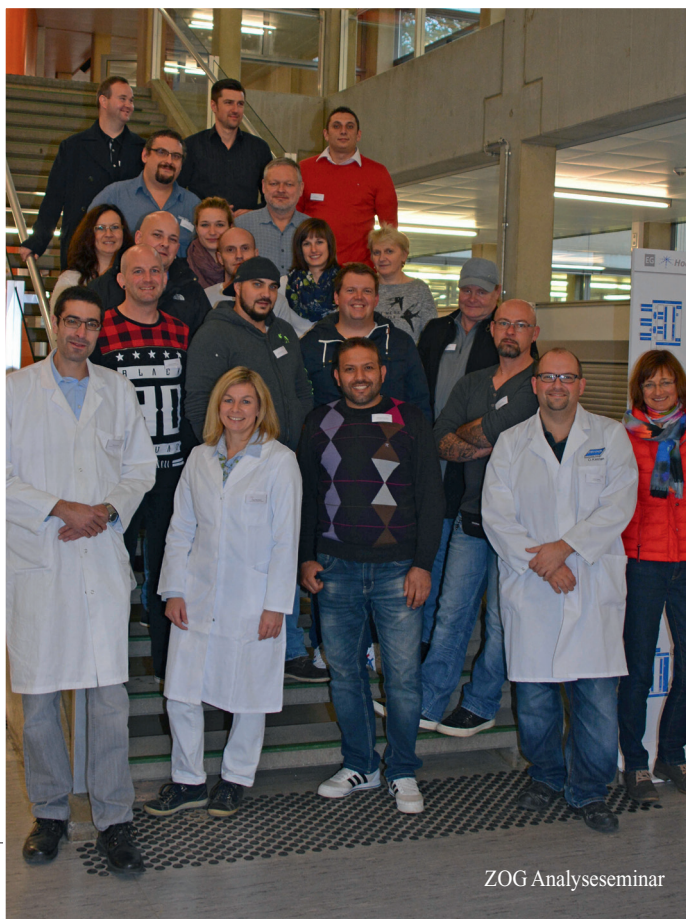
ist enthalten. Wird eine andere Analysenvorschrift verwendet, muss der Messwert mithilfe der Stöchiometrie (frei übersetzt: mathematische Berechnung chem. Umsetzungen) errechnet werden.

Immer wieder zeigt es sich, dass die Stöchiometrie, also der Umgang mit den chemischen Grundbegriffen, dem Periodensystem oder den stöchiometrischen Gesetzen, für viele Anwender ein Buch mit sieben Siegeln ist. Dabei ist das Handwerkszeug einfach und überschaubar. Folgende Hilfsmittel werden benötigt:

- die Stöchiometrischen Gesetze
- ein Periodensystem der Elemente
- Dreisatz + Taschenrechner

Die stöchiometrischen Gesetze sind:

- Das erste stöchiometrisches Gesetz ist das Gesetz der konstanten Proportionen. Es besagt, dass die Elemente einer chemischen Verbindung immer im gleichen Massenverhältnis vorkommen.
- Das zweite stöchiometrisches Gesetz ist das Gesetz der multiplen Proportionen. Reagieren Elemente zu verschiedenartigen Verbindungen, so stehen die da-



ZOG Analyseseminar



Praktikum Titration



Praktikum Stöchiometrie

bei auftretenden Massenverhältnisse untereinander stets im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

- Das dritte stöchiometrische Gesetz ist das Gesetz der äquivalenten Proportionen. Es besagt, dass sich chemische Elemente stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen („Äquivalentmassen“) oder ganzzahliger Vielfacher dieser Massen zu chemischen Verbindungen vereinigen.

Die hierfür notwendigen Informationen werden aus dem Periodensystem der Elemente erhalten. Das gültige Chemikaliengesetz macht es uns einfach, da die Beschriftung von Chemikalien sehr ausführlich erfolgen muss. Neben dem Namen und der Summenformel, werden Molekülmasse, versch. physikalische Eigenschaften, die Konzentration und die Gefahrensymbole auf dem Etikett angegeben. Jetzt fehlen nur noch der Dreisatz und der Taschenrechner.

Komplexes Thema – abwechslungsreich aufbereitet

Ein Zwei-Tages-Seminar in der angebotenen Form mit einem abwechselnden Programm an theoretischen Grundlagen und praktischen Versuchen erwies sich als guter Mix für ein komplexes Thema. In der Abschlussdiskussion wurden die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Verfahren miteinander verglichen. Es stellten sich Abweichungen zwischen den Ergebnissen heraus, die daraufhin lebhaft diskutiert wurden. Als Fehlerursache konnten unsauberes Arbeiten aber auch Ungenauigkeiten bei den Probenahmen herausgefunden werden. Eine hohe Konzentration an Borsäure im Nickelelektrolyt, die beim Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierte, führte bei der komplexometrischen Titration zu einem verzögerten Farbumschlag des Indikators. Eine große Standardabweichung der Messwerte war die Folge. Es war das Ziel, den Teilnehmern einen Überblick über die möglichen Verfahren zur Elektrolytkontrolle mit auf den Weg zu geben. Darüber hinaus wurden Kenntnisse über instrumentelle Verfahren vermittelt, welche hilfreich zur Beurteilung der Messwerte aus dem Labor des Lieferanten sind.

Dank an die Hochschule in Aalen für die Gastfreundschaft in ihren perfekt ausgestatteten und großzügigen Labors und Seminarräumen. Und natürlich an die Referenten: Erich Arnet, Inge Baumann, Oliver Kesten, Dr. Elke Moosbach und Peter Pfundstein

-Text: Dr. Elke Moosbach/Fotos: Erich Arnet-



A.M.P.E.R.E.
Deutschland

Europaweit führend in
Anoden, Metallsalzen und
Zubehör für die Galvanik.
Erstklassige Produkte und
maßgeschneiderte
Komplettlösungen

A.M.P.E.R.E.
Deutschland GmbH
Emil-von-Behring-Str. 7-9
63128 Dietzenbach
Tel.: +49 (0) 60 74 / 6 98 01 - 0
Fax: +49 (0) 60 74 / 6 98 01 - 69
germany@ampere.com
www.ampere.com