

Ein wunder Punkt bei allen Kakao enthaltenden Liebesgaben ist aber oft der Preis, der, wie bereits auch für die anderen Liebesgaben bemerkt wurde, meist unverhältnismäßig hoch ist, auch im Hinblick auf die infolge der besonderen Herrichtung des Erzeugnisses in Tablettenform und ansprechende Verpackung erhöhten Gestehungskosten. Man kann darüber leicht eine Vorstellung gewinnen, wenn man das Gewicht einer einzelnen Packung feststellt, dann den gezahlten Preis auf ein Pfund umrechnet und den Wert mit dem tatsächlichen Werte eines Pfundes Kakao vergleicht.

Dabei ist nicht berücksichtigt, daß Liebesgaben, die nicht aus reinem Kakao bestehen, sondern mit Zusatz von Zucker und Milch bereitet wurden, noch erheblich billiger erstellt werden können.

Man tut deshalb auch bei diesen Kakao enthaltenden Liebesgaben gut, sich vor dem Kaufe zu fragen, ob es nicht besser wäre, lieber eine gute Schokolade oder guten Kakao zu erwerben und zu versenden. Und wenn man sich dann für letzteres entscheidet, wird man in keinem Falle schlecht beraten gewesen sein.

Teetabletten.

Sie werden aus Teepulver bereitet, das sich beim Aufbrühen mit Wasser nur schwer absetzt. Es ist deshalb viel zweckmäßiger und auch billiger, unzerkleinerte Teeblätter, also den üblichen Tee, zu versenden, der sich ja, ebenso wie gemahlener Kaffee, leicht stark zusammenpressen läßt und dadurch eine gute Ausnutzung des verfügbaren Raumes ermöglicht. Ein Bedürfnis für Herstellung von Teetabletten kann somit nicht anerkannt werden.

Weitere hierher gehörige Erzeugnisse sind noch die „Teewürfel mit Rum“ oder „mit Grog“. Es sind Würfel von Zucker von etwa je 10 g Gewicht, die mit etwas Teeaufguß und Branntwein befeuchtet sind. Der damit nach Vorschrift bereitete Tee ist im wesentlichen eine wässrige Flüssigkeit mit einem nur schwach an Tee erinnernden Geschmack und auf jeden Fall ohne jede anregende und nachhaltige wärmende Eigenschaft.

Milchtabletten.

Nach Juckenack (a. a. O.) wird komprimiertes Milchpulver beim Lagern anscheinend schwer löslich oder unlöslich, da sich ein großer Teil der geprüften Milchtabletten in Wasser nicht mehr löste und ein Getränk ergab, das nicht zum Genuße einlud, im Gegenteil davon abhielt. Abschließende Erfahrungen liegen aber nach dieser Richtung noch nicht vor. Trockenmilch in Pulverform an Stelle von Milchtabletten zu verwenden, ist indes nicht wohl möglich, da Trockenmilch im Kleinhandel leider nur schwer oder gar nicht erhältlich ist. Gefordert muß werden, daß auf den Packungen der Milchtabletten angegeben werde, welcher Art die Trockenmilch war, die zur Herstellung der Tabletten gedient hatte, und es müssen irreführende Bezeichnungen vermieden werden. Z. B. müssen „Trockenmilchwürfel aus bester Kuhmilch“ aus Vollmilchpulver hergestellt worden sein und nicht aus Milchpulver, zu dessen Bereitung entrahmte, also ihres Fettes mehr oder weniger beraubte Milch gedient hatte.

An sonstigen Veröffentlichungen über Liebesgaben seien erwähnt Forster⁵⁾, „Erfahrungen bei der Nahrungsmittelkontrolle während der Kriegezeit“ und Stadlinger⁶⁾, „Mißstände im Verkehr mit Liebesgaben.“ Beide Verfasser behandeln auch andere als Lebensmittelliebesgaben; insbesondere eingehend verbreitet sich Stadlinger (a. a. O.) über Liebesgaben von Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens, wie Textilwaren, optische und mechanische Instrumente, Taschen- oder Feldfilter, Ungeziefermittel, Seifen u. a. Eine amtliche Kontrolle dieser Art von Liebesgaben besteht nicht, um so mehr erscheint dem Verfasser auch hier öffentliche Aufklärungsarbeit und Kritik beim Einkauf geboten, da hier mannigfache Mißstände zutage getreten sind. [A. 122.]

⁵⁾ Z. öf. Chem. 21, 49 [1915].

⁶⁾ Z. öf. Chem. 21, 113 [1915].

Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1914.

Von K. NEUKAM.

(Eingeg. 2./10. 1915.)

In einer theoretischen Betrachtung über die elektrolytische Metallabscheidung erörtert M. Schlötter¹⁾ die verschiedenen Faktoren, welche die Art des Metallniederschlags beeinflussen können. In ähnlicher Weise wie sich die Krystallform der Salze eines und desselben Metalls je nach dem Säurerest ändert, kommt auch bei der als Krystallisationsprozeß aufzufassenden galvanischen Metallfällung die Wirkung des Anions zur Geltung, wie dies namentlich an solchen Metallen zu beobachten ist, die die Neigung zeigen, sich in grobkristallinischer Form abzuscheiden. Eine wichtige Rolle spielen daneben auch die Konzentration des Bades, sowie die Stromdichte. Wenn der Abscheidungs Vorgang durch mikroskopische Prüfung genauer erforscht sein wird, findet möglicherweise auch die Anschauung allgemeine Bestätigung, daß hinsichtlich der Konzentration des Elektrolyten und der Struktur des Niederschlags ähnliche Beziehungen gelten, wie bei der Krystallisation von Salzen, bei der aus konzentrierten Lösungen kleinere Individuen gebildet werden im Vergleich zu solchen aus verdünnten Lösungen. Nach Besprechung des Einflusses der Temperatur des Bades und der Leitsalze auf den Niederschlag geht Schlötter auf die bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Kolloidwirkung der sog. Zusatzstoffe ein. Auf Grund der von Mathers und Overman gemachten Beobachtungen, daß auch solche Stoffe günstig auf die Struktur der Abscheidung zu wirken vermögen, die überhaupt nicht als Kolloide anzusprechen sind, neigt er zu der Ansicht, daß bei diesen Zusatzstoffen capillaraktive Wirkungen in Betracht kommen. Weiterhin bespricht M. Schlötter²⁾ die Haftintensität der galvanischen Überzüge auf dem Grundmetall, die außer von der Härte und Oberflächenbeschaffenheit der Unterlage von der Form des Niederschlags und dem Wasserstoffabsorptionsvermögen der in Betracht kommenden Metalle abhängig ist. Die Bildung von Legierungen aus den Metallen des Untergrundes und des Niederschlags wird durch die gleichen Eigenschaften gefördert, die auch die Erhöhung der Adhäsion begünstigen.

Eine interessante Arbeit über die elektrischen Stromlinien in galvanischen Bädern veröffentlicht Schultz-Bannehr³⁾. Um die von Pfannhauser hypothetisch angenommenen Stromlinien in ähnlicher Weise wie die magnetischen Kraftlinien zu veranschaulichen, breitet er auf einer Glasplatte ein Stück Filtrierpapier aus, das mit einer Zinksalzlösung befeuchtet wird, streut darauf Zinkfeilspäne und setzt die beiden Elektroden auf. Nach Einschaltung des Stromes bilden sich von der Anode aus über die Zinkteilchen kleine Zersetzungsstellen bis zur Kathode hinüber, wobei sich an den Feilspänen auf der der Anode zugewandten Seite Metall ansetzt, während es sich an der anderen Seite anodisch ablöst. Dadurch entstehen Linien, die bogenförmig von der Anode zur Kathode verlaufen und ein Bild der Strömung in einem flächenförmigen Leiter ergeben. Werden punktförmige Elektroden verwandt, so ist die Stromlinienanordnung ganz ähnlich den Linien des Magnetfeldes. An Schneiden oder Spitzen der Kathode, wie sie in der Praxis an den Waren häufig vorkommen, drängen sich die Stromlinien eng zusammen; die reichliche Abscheidung der Kationen an solchen Stellen gibt eine gute Erklärung für das Verbrennen kantiger Waren im galvanischen Bad. Auch die Schirmwirkung von nichtleitenden, zwischen den Elektroden angeordneten Körpern läßt sich in instruktiver Weise veranschaulichen. Die elektrolytische Metallabscheidung in Ventilzellen untersuchte G. Schulz⁴⁾, insbesondere das Verhalten einer aus Platin und Tantalelektroden bestehenden mit Kupfersulfatlösung beschickten Zelle bei Durchgang von Wechselstrom. Über Meta-

¹⁾ Metall 1914, 7 und 41.

²⁾ Chem.-Ztg. 38, 289—291 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 336 [1914].

³⁾ Metall 1914, 240.

⁴⁾ Ann. d. Phys. [4] 44, 1106—1120; Chem. Zentralbl. 1914, II, 681.

stabilitätserscheinungen von Metallen, die auf galvanischem Weg entstanden sind, berichten E. Cohen und W. D. Helder mann⁵⁾. Ihre Beobachtungen erstrecken sich auf die Abscheidung von Zinn aus stark gekühltem Elektrolyten. W. L. Miller⁶⁾ untersuchte das Auftreten von schlecht leitenden Überzügen auf Kupferanoden in cyankalischen Bädern, die auf zu hohe Stromdichten zurückzuführen sind. Um die für ein bestimmtes Bad höchstzulässige anodische Stromdichte festzustellen, bedient er sich eines einfachen Elektrolysierapparates in Form eines graduerten Zylinders, der unten einen Ablaufhahn trägt. Die Elektroden bestehen aus Kupfer. Während des Versuchs wird der Elektrolyt langsam ausfließen gelassen und der Moment beobachtet, an dem gleichzeitig mit der Bildung eines schmutzig gelbgrünen Überzugs auf der Anode ein rasches Ansteigen des Voltmeters eintritt. Aus der zu diesem Zeitpunkt eintauchenden Elektrodenfläche läßt sich dann die höchstangängige Dichte berechnen. Miller folgert aus seinen Untersuchungen, daß nicht Cyan, sondern auch Ammoniak und andere Substanzen, die Kupfer in Lösung halten, die Anwendung einer hohen anodischen Stromdichte erlauben. Den Mechanismus der Anodenreaktionen, sowie das verschiedene Verhalten der Anoden sucht E. P. Schöch⁷⁾ aufzuklären. Er nimmt an, daß der primäre Anodenvorgang nicht in der Auflösung von Metallionen besteht, sondern daß die Anionen bei einer reinen Anodenoberfläche in direkten Kontakt mit dem Metall kommen, mit demselben reagieren und sich entladen. Die Geschwindigkeit der Reaktion und die gewonnenen Endprodukte variieren ganz wesentlich bei verschiedenen Metallen und verschiedenen Anionen. Das Eintreten von Aktivitäts- oder Passivitätserscheinungen ist demnach völlig abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die entladenen Anionen mit der Metalloberfläche reagieren. Die Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens von Eisen- und Nickelanoden in verschiedenen Elektrolyten bestätigen diese Theorie.

Über das Silbervoltameter liegt eine Reihe von Untersuchungen vor. E. B. Rosa und G. W. Daniel⁸⁾ stellten genaue quantitative Vergleichsversuche an mit dem Rayleighschen Fließpapiervoltameter, dem Richardschen Tonzellen-, dem Poggendorffschen und dem Hebertvoltameter. Gemeinsam mit B. W. Vinal und A. S. McDaniel hat Rosa⁹⁾ das Fließpapiervoltameter geprüft und festgestellt, daß die mit diesem Instrument gefundenen Werte dadurch gegenüber den anderen Voltametern zu hoch ausfallen, daß der Niederschlag kolloidal gelöst aus dem Papier stammende Stoffe einschließt. Eine weitere Arbeit derselben Vff.¹⁰⁾ behandelt den Einfluß der verschiedenen Größen des Voltameters und die Wahl der Kathoden sowie die Herstellung reiner Silbernitratlösung. Eine andere Veröffentlichung von G. W. Vinal und S. J. Bates¹¹⁾ betrifft vergleichende Untersuchungen des Silber- und Jodvoltameters zur Bestimmung des genauen Wertes der Faradayeinheit. Den Einfluß der Säure im Elektrolyt des Silbervoltameters sowie die Beziehungen zwischen Gewichtsverlust der Anode und Zunahme der Kathode untersuchten ferner E. B. Rosa, G. W. Vinal und McDaniel¹²⁾. T. M. Lowry¹³⁾ weist darauf hin, daß die Versuchsergebnisse beim Arbeiten mit dem Silbercoulometer durch Verunreinigungen des Silbernitrats wesentlich beeinflusst werden, da dieses die Eigenschaft hat, sonst unlösliche Körper wie Chlorsilber in merklicher Menge

zu lösen. A. Dietzel¹⁴⁾ macht Prioritätsansprüche geltend gegenüber zwei von A. Löb¹⁵⁾ beschriebenen Wagenkonstruktionen für galvanotechnische und elektrochemische Zwecke, bei denen die Neuheit in der unmittelbaren Überleitung des Stromes von einem festen Quecksilbernapf auf einen mit der schwingenden Elektrode verbundenen Stift oder umgekehrt bestehen soll. Hingewiesen sei auch auf eine Beschreibung¹⁶⁾ des von den Langbein-Pfahhauser-Werken hergestellten Präzisions-Stia-Zählers in seiner Anwendung als einfacher Kontrollapparat für die Silberabscheidung bei Gewichtsversilberungen. Die Bedeutung der Galvanotechnik in ihrer heutigen Entwicklung läßt sich am besten aus den Mitteilungen ersehen, die W. Pfahhauser¹⁷⁾ gelegentlich eines Vortrages auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft über diesen Zweig der angewandten Elektrochemie machte. Danach sind für Zwecke der galvanischen Metallabscheidung insgesamt etwa 3 Millionen Ampere, davon 2,5 Millionen in europäischen Betrieben in Arbeit, was einer ungefähren Menge von 15 000 t niedergeschlagenen Metalls entspricht. Deutschland und Österreich beteiligen sich hieran mit 35%. Was die einzelnen Metalle betrifft, so ist an erster Stelle das Nickel zu nennen. Große Bedeutung hat ferner das Zink, das elektrolytisch auf Drähten, Röhren und Blechen usw. abgeschieden, infolge seiner Rostsicherheit dem im geschmolzenen Zustand aufgetragenen Metall mehr und mehr Konkurrenz macht. In den galvanischen Verzinkereien sind etwa 300 000 Ampere festgelegt. Etwa 15% der Gesamtproduktion an verzinktem Draht werden in deutschen Werken auf elektrolytischem Weg hergestellt. Die Wichtigkeit der Galvanotechnik in der Schmuckwarenindustrie ergibt sich schon aus der Mitteilung, daß allein in Pforzheim jährlich 500 kg Gold für galvanische Vergoldungen verbraucht werden. Der Vortrag enthält fernerhin sehr interessante Angaben über die Verwertung der galvanischen Metallabscheidungen für das Druckgewerbe, insbesondere über die modernen vernickelten oder verstärkten Stereotypplatten, die Schnellgalvanos, die galvanisch verkupferten Walzen für Rotationstiefdruckpressen und die Matrizen für die Erzeugung von Wasserdrucken in der Papierindustrie. Gleichfalls mit der Anwendung der Galvanoplastik in den graphischen Gewerben befaßt sich ein Aufsatz von H. Kochendörfer¹⁸⁾. In kurzen Zügen werden die neueren Bestrebungen beschrieben, die darauf abzielen, die Herstellung der Wachsabgüsse zu verbessern und galvanische Schließe durch solche aus Celluloid oder Acetylcellulose zu ersetzen. Erwähnt wird die Erzeugung der Stahlgalvanos, die mehr und mehr diejenigen aus Kupfer verdrängen, nachdem es gelungen ist, Matrizen herzustellen, die in heißen Stahlbädern nicht deformiert werden. Außer für Druckklischees dürfte diesen eine gewisse Bedeutung als Gußformen für Drucklettern in der Schriftgießerei zukommen, ebenso für die Fabrikation der Kautschuklettern, woselbst die galvanischen Matrizen die bisherigen gravierten Formen ersetzen können. Den Umbau einer alten galvanoplastischen Anlage zu einem modernen Betrieb mit unbeaufsichtigter Stromarbeit während der Nachtzeit beschreibt A. Wogrinz¹⁹⁾, wobei als Stromquelle keine Akkumulatoren-batterie, sondern ein Umformerapparat benutzt wurde.

Reinigung und Vorbehandlung.

Die Wirkungsweise und Anwendung der verschiedenen Entfettungsmethoden für Metallgegenstände behandelt A. Barth²⁰⁾. Er schildert zunächst die auf rein chemischer Verseifungswirkung beruhende Behandlung mit heißen Ätzlauge oder Sodaaufösungen, sodann die Entfettung durch Benzin und ähnliche Stoffe. Bei dem Abbürsten und Abschlämmen mit Wienerkalk und Putzkreiden sowie bei der Behandlung der Gegenstände mit dem Sandstrahl-

⁵⁾ Chem. Weekblad **11**, 83; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1160.

⁶⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 714 [1914].

⁷⁾ Chem. News **109**, 75, 87; Elektrochem. Z. **21**, 151—156 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 93 [1915].

⁸⁾ Bll. of the Bureau of Standards **9**, 151—206; Chem. Zentralbl. 1914, I, 730.

⁹⁾ Bll. of the Bureau of Standards **9**, 209—282; Chem. Zentralbl. 1914, I, 731.

¹⁰⁾ Bll. of the Bureau of Standards **9**, 493—551; Chem. Zentralbl. 1914, I, 732.

¹¹⁾ J. Franklin Inst. **177**, 337 [1914]; J. Am. Chem. Soc. **36**, 916—937 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, II, 745; Angew. Chem. **28**, II, 93 [1915].

¹²⁾ J. Franklin Inst. **177**, 338 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, II, 745.

¹³⁾ Proc. Royal Soc. **91**, 53 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 191.

¹⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **20**, 463 [1914].

¹⁵⁾ Deutsche Goldschmiedeztg. Aprilheft 1914.

¹⁶⁾ Elektrochem. Z. **21**, 53 [1914].

¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **20**, 437 [1914]; Angew. Chem. **27**, III, 527 [1914].

¹⁸⁾ Metall 1914, 351.

¹⁹⁾ Metall 1914, 105.

²⁰⁾ Elektrochem. Z. **21**, 23, 56 [1914].

gebläse oder der Schleifbank kommen nur reinmechanische Kräfte zur Geltung. Die elektrolytische Entfettung, bei der durch die Stromwirkung Alkalimetall bzw. Alkalihydroxyd und Wasserstoff auf den Waren abgeschieden wird, eignet sich besonders für Betriebe, die größere Mengen wenig profilierter Waren zu reinigen haben.

In einem Aufsatz über Metallbeizeanlagen bespricht Walter²¹⁾ die großen Schädigungen, die durch unzweckmäßig eingerichtete Beizeanlagen an Material und menschlicher Gesundheit hervorgerufen werden können. Unter Hinweis auf die gesetzlichen Bestimmungen über die Anlage und den Betrieb der Beizeanlagen werden Vorschläge zur Durchführung eines gefahrlosen Umganges mit den Beizsäuren gemacht. Zu diesem hier vom Standpunkt des Gewerbeaufsichtsbeamten beleuchteten Thema nimmt auch F. Kölsch²²⁾ als Gewerbearzt Stellung, der die Gesundheitsschädigungen durch nitrose Gase beim Gelbbrennen behandelt und die sanitären Vorbeugungsmaßnahmen eingehend erörtert. Im Anschluß hieran sei auf die Beschreibung hingewiesen, die P. H. Perls²³⁾ von der großen Beizeanlage der Siemens-Schuckertwerke Berlin gibt. Bei dieser nach Begutachtung durch die Gewerbeinspektion Spandau unter Berücksichtigung aller technischen Erfahrungen errichteten Beizeanlage geschieht die Förderung der Säuren aus dem Lagerraum zu den Mischgefäßen für die Brennsäuren mit Druckluft. Die zum Gelbbrennen der Waren dienenden Beizkästen sind ebenso wie der Mischraum und alle Stellen, an denen Säuredämpfe auftreten können, an die Absaugleitung angeschlossen, durch welche mit Hilfe von Ton-zentrifugalventilatoren alle entstehenden schädlichen Gase in den in das Dachgeschoß eingebauten Neutralisationsraum gedrückt werden, während eine gleichfalls mit Ventilatoren betriebene Frischluftzuführungsanlage die Arbeitsräume mit frischer Luft versorgt. In der Neutralisationskammer erfolgt durch entgegengestäubtes Wasser die Entsäuerung der Abdämpfe, die dann unbedenklich ins Freie geleitet werden dürfen. Die säurehaltigen Abwässer gelangen zusammen mit den Waschwässern in eine eigene Entkupferungsanlage, wo durch Überleiten über Eisenschrot das Kupfer niedergeschlagen und die Säure größtenteils abgestumpft wird. Die völlige Neutralisation wird durch Kalk bewerkstelligt.

Um Messingbeizen längere Zeit mit einem bestimmten Säuregehalt wirksam zu erhalten, soll nach dem Vorschlag von R. R. Parish und der Chase Rolling Mill Co.²⁴⁾ das aus Kupfersulfat, Zinksulfat, Schwefelsäure und Wasser bestehende Beizgemisch nach Gebrauch fortwährend durch einen mehrzelligen Elektrolysebehälter zirkulieren, der mit unlöslichen Anoden und Metallkathoden ausgestattet ist, wobei unter gleichzeitiger Abscheidung des Kupfers freie Säure regeneriert wird. Zur Entkupferung und Neutralisierung der Beizabwässer von Metallwarenfabriken empfiehlt A. Göpfer²⁵⁾ sein patentiertes Verfahren, nach welchem die sauren Abwässer durch terrassenförmig aufgestellte Steinzeuggefäße, die mit Eisenspänen beschickt sind, geleitet werden.

Ein Verfahren von T. H. R. Davidson²⁶⁾ betrifft das Reinigen von Metalloberflächen mit Hilfe von Schwefelsäure als Vorbereitung zum Auftragen eines Überzugs. Nach demselben werden die Gegenstände zwecks Entfernung von Fett und Schmiermittelresten in konz. Schwefelsäure (1,83) getaucht, die auf 90–150° erhitzt ist. Dabei werden die organischen Verunreinigungen rasch verkohlt. Man bringt dann die Waren in ein Bad mit warmem Wasser, wo die verkohlten Teilchen zu Boden sinken, während durch die noch anhaftende, nunmehr verd. Säure eine Reinigung nach Art des gewöhnlichen Beizens erfolgt. Das inzwischen auch in Deutschland patentierte Verfahren der Langbein-Pfannhauser-Werke²⁷⁾ zum anodischen Vorbehandeln eiserner Bleche oder Drähte unter Anwendung eines

nicht sauren Elektrolyten ist bereits im vorjährigen Bericht erwähnt worden, auf den wegen der Einzelheiten des Arbeitsverfahrens hier verwiesen sei. Zum Reinigen der Oberfläche von Metallgegenständen verwendet A. M. Kohler²⁸⁾ eine Platte aus einer Aluminiumlegierung, die zusammen mit den zu reinigenden Waren in ein alkalisches Bad gebracht wird. Die Neuierung bei diesem Verfahren soll in der besonderen Zusammensetzung der Legierung bestehen, die 98% Aluminium neben 2% Zink oder Silber enthält. Dadurch wird verhindert, daß sich auf der Platte ein schwarzer Überzug abscheidet. Die Platten behalten ihre weiße Oberfläche auch nach langem Gebrauch bei und damit auch ihre volle Wirksamkeit. Zur Vorbehandlung der aus Zinklegierung gegossenen sog. Preßgußgegenstände²⁹⁾ wird angegeben, die Oxydschicht durch kurzzeitiges Eintauchen in verdünnte Salzsäure zu entfernen und dann die Waren mit heißer, nicht konzentrierter Alkalilösung sowie durch ein Cyanidbad zu reinigen. Zum Reinigen kleinerer Gegenstände ist eine drehbare, durch Dampf heizbare Kipptrommel der King Machine Co.³⁰⁾ bestimmt, die aus einem schräg stehenden, auf einem Drehgestell angebrachten, oben offenen Trommelgefäß besteht, deren Innenwandung mit einer Heizschlange belegt ist, und bei der das Dampfeinlaß- und Auspuffrohr so angeordnet ist, daß das Durchströmen des Dampfes in jeder Lage der Trommel möglich ist. B. Haas³¹⁾ macht darauf aufmerksam, daß Korrosionserscheinungen an vorbehandelten Waren unter Umständen auf den Gebrauch ungeeigneter Sägespäne beim Trocknen hervorgerufen sein können. Die in denselben enthaltenen Gerbstoffe, Harze und sauren Zellsäfte vermögen leicht blanke Metalloberflächen anzugreifen, ebenso wie für sie verzinkte und verzinnzte Waren schädlich sein können.

Das Metallisieren nicht leitender Gegenstände zum Zweck der nachfolgenden Galvanisierung betreffen nachstehende Verfahren. Nach den Angaben von P. Marino³²⁾ soll bei porösen Gegenständen die Oberfläche zunächst wiederholt mit einer Wasserglaslösung überzogen werden. Darauf folgt das Auftragen einer alkalischen, fluorammoniumhaltigen Chlorsilberlösung, die durch Hydrazin reduziert wird. Durch den Angriff des Fluorammoniums auf die Silicatschicht dringt die Silberlösung festhaftend in das Silicat ein. Die Reduktion des Silbers kann durch Nachbehandlung mit einer Metallbürste vervollständigt werden. Um Körper aus Kohle mit einem Überzug von Nickel zu versehen, wird nach einem Patent der Fa. Gebr. Siemens & Co.³³⁾ der Kohlekörper in gepulvertes Kupferoxydul eingebettet und erhitzt. Körper aus Ton oder Porzellan werden erst mit Kohle oder einem verkohlbaren Stoff überzogen. Die so vorbereiteten Kohlenstifte lassen sich im galvanischen Bad vernickeln. Da der Kupferüberzug fest auf dem Untergrund haftet, erhält auch die Vernickelung eine feste, gut leitende Verbindung mit dem Kohlekörper.

Zur Lösung des alten Problems der Galvanotechniker, ein brauchbares und nicht zu umständliches Verfahren ausfindig zu machen, um Aluminium mit anderen Metallen elektrolytisch zu überziehen, wurden auch in diesem Berichtsjahr wieder einige Versuche gemacht. Zunächst sollen zwei Verfahren der Société d'Aluminium Française³⁴⁾ erwähnt werden, von denen das erstere die Aufbringung einer Nickelschicht vorsieht und zwar in der Weise, daß das Aluminium in eine erwärmte Nickelsalzlösung getaucht wird, die gleichzeitig stark reduzierend wirkendes Ammonium- oder Alkaliphosphit enthält. Nach dem anderen Verfahren³⁵⁾ soll eine für galvanische Überzüge geeignete Oberfläche erzielt werden durch Auftragen eines wasserstofffreien Niederschlags aus einer salzsauren oder alkalischen Lösung von Zinnoxid und Nachbehandlung desselben durch Fixieren in einem Ammoniakalaunbad und Klärung mit Salpeter-

²¹⁾ Metall 1914, 14.

²²⁾ Metall 1914, 44.

²³⁾ Elektrochem. Z. 20, 235 [1913].

²⁴⁾ Amer. Pat. 1 086 079.

²⁵⁾ Metall 1914, 332.

²⁶⁾ D. R. P. 277 834; Angew. Chem. 27, II, 590 [1914].

²⁷⁾ D. R. P. 277 793, Kl. 48a.

²⁸⁾ D. R. P. 271 548; Angew. Chem. 27, II, 259 [1914].

²⁹⁾ Bayr. Ind. u. Gewerbebl. 46, 295.

³⁰⁾ D. R. P. 277 302, Kl. 48b.

³¹⁾ Metall 1914, 450.

³²⁾ D. R. P. 271 403, Kl. 48a.

³³⁾ D. R. P. 273 843, Kl. 75c.

³⁴⁾ Franz. Pat. 464 721.

³⁵⁾ Franz. Pat. 464 720.

säure. Zum Versilbern von Aluminium schlägt P. F. L. Bévenot³⁶⁾ vor, einen dünnen galvanischen Niederschlag einer Nickel-Silberlegierung herzustellen, auf den dann erst ein dicker Silberüberzug erfolgen soll. Das Verfahren von Canac und Tassily zum Abbeizen von Aluminium ist bereits in einem früheren Bericht erwähnt. Wie aus den Angaben der deutschen Patentschrift³⁷⁾ ersichtlich, soll der zu vernickelnde Gegenstand erst in lauwarmem Wasser gespült und dann in ein 2%iges Cyankaliumbad gebracht werden. Hat er hierin eine mattsilberweiße Farbe erreicht, so kommt er in ein Bad, das aus 500 ccm destilliertem Wasser und 500 g Salzsäure, in der 1 g Eisen gelöst wurde, besteht. Nach Auftreten eines silberweißen Metallglanzes auf dem Aluminium wird dieses wieder gespült und ins Nickelbad übergeführt. Letzteres enthält pro Liter Bad 50 g Nickelchlorid und 20 g Borsäure. Die Spannung soll 2,5 Volt, die Stromdichte 1 Ampere betragen. N. J. Canac und E. Tassily³⁸⁾ heben hervor, daß der mattgraue Nickelüberzug auf derartig vorbehandeltem Aluminium sehr gut haftet; was durch die netzartige Anätzung der Oberfläche durch das Eisenchlorid erklärt wird. Zur Ausnutzung des Verfahrens hat sich bereits eine Gesellschaft³⁹⁾ gegründet. Bei Nachprüfung der Vorschrift fanden Wogrinz und Halla⁴⁰⁾, daß die starksaure Eisenlösung das Aluminium intensiv angreift. Die Eisenzwischen-schicht haftet zwar sehr gut, aber die Vernickelung wird rau und uneben. Zur Erzeugung glatter Nickelüberzüge mußte stark vernickelt und mit Zugscheiben nachbehandelt werden. Die Versuche zur Beseitigung dieser Nachteile führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Sie empfehlen an Stelle des Canac-Tassilyverfahren folgende Methode. Die entsprechend vorbehandelten Aluminiumwaren werden zunächst 1–2 Minuten lang in ein 30–40° warmes Bad aus 40 g Kaliumzinkcyanid, 10 g Cyankalium, 150 g Soda und 50 g Ätznatron pro Liter Wasser verbracht, in welchem sie bei Verwendung von Eisenanoden einen gleichmäßigen grauen Zinküberzug erhalten. Dadurch sind dieselben für die Weiterbehandlung in einem beliebigen Bad geeignet. Wünscht man ganz solide Galvanisierungen, bei denen auch bei längerer feuchter Lagerung ein Durchschlagen von Ausblühungen aus dem Aluminium nicht zu befürchten ist, so muß die Zinkschicht erst im cyankalischen Bad verkupfert und dieser Überzug im saueren Kupferbad verstärkt werden, wobei man für feinkörnige Niederschläge dem Plastikbad zweckmäßig etwas Glycerin zusetzt.

Bäder und Niederschläge.

Zur Bestimmung der freien Blausäure sowie des ungebundenen Cyankaliums in galvanischen Bädern empfiehlt G. E. F. Lunde⁴¹⁾ eine schnelle und genaue Methode, die auf der Titration der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Nickelammonsulfat bei Gegenwart von Dimethylglyoxim beruht. Die scharlachrote Nickelglyoximverbindung fällt erst aus, wenn das Cyan als Nickeldoppelsalz gebunden ist. Die genaue Arbeitsweise geht aus einer gemeinsam mit J. A. Bridgman⁴²⁾ gemachten Veröffentlichung hervor. Danach soll die Nickellösung 15,3 g Nickelammonsulfat sowie 2 ccm konz. Schwefelsäure pro Liter enthalten. 50 ccm dieser Lösung entsprechen 1 g Cyankalium. Von dem Dimethylglyoxim löst man 8,9 g in 1 l 95%igen Alkohols und verwendet für jede Titration hiervon 0,5 ccm. Die Reaktion wird außer von Kaliumzinkcyanid von keinem der in galvanischen Bädern üblichen Doppelcyaniden gestört.

Von P. Marino ist früher bereits der Vorschlag gemacht worden, den Bädern Magnesiumborocitrat zuzusetzen, worüber nähere Angaben aus der inzwischen bekannt gewordenen deutschen Patentschrift⁴³⁾ zu ersehen sind. Neuerdings empfiehlt derselbe Autor⁴⁴⁾, die abzuschheidenden Me-

talle in Form ihrer Salicylate zu verwenden. Der Elektrolyt soll daneben etwa die gleiche Menge salicylsaures Ammonium oder Alkali enthalten und mit genügend Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt werden. Vor der Zugabe des Ammoniaks fügt man dem Bad etwas Sulfosalicylsäure zu. Für die Abscheidung verschiedener Metalle und Legierungen wird die Zusammensetzung der Bäder angegeben.

Einen alkalischfreien Elektrolyten benutzt G. Sacerdoti⁴⁵⁾. Außer dem Salz, dessen Metall abgeschieden werden soll, enthält das Bad noch Eisen- und Mangansulfat, sowie Aluminiumacetat.

Blei. Auf der Suche nach Zusatzstoffen, welche die Abscheidung eines feinkristallinen, weichen Niederschlags aus Bleibädern begünstigen sollen, hat F. C. Mathers⁴⁶⁾ weitere Körperklassen zu seinen Versuchen herangezogen und ist dabei über Stoffe wie Tannin, Casein, verschiedene ätherische Öle und Fette allmählich bei Produkten angelangt, von denen bisher wohl noch kein Galvaniseur Gebrauch gemacht hat. Die Resultate waren auch bei den mit Fleischextrakt, Auskochen von Vogelfedern und exotischen Pflanzen wenig zufriedenstellend. Als gut arbeitend wird ein Bad beschrieben, das pro Liter Wasser 100 g Bleiacetat, 40 g Ammoniumperchlorat und 25–50 ccm Eisessig enthält. In letzterem wird der Extrakt von 12,5 g Aloe gelöst. Man elektrolysiert, ohne zu filtrieren, mit einer Stromdichte von 0,4 Ampere und setzt während der Abscheidung noch etwas Essigsäure mit der Aloeabkochung zu. An Stelle des essigsauren Elektrolyten können nach F. C. Mathers und B. W. Cockrum⁴⁷⁾ auch milch- und ameisen-säure Bäder verwendet werden. Das Ammoniumperchlorat läßt sich außerdem durch sulfonaphthalinsäures Natrium ersetzen. Der Niederschlag aus solchen Bädern wird durch die großen Mengen von Additionsstoffen leicht brüchig. Von der Abscheidung des Bleis aus salpetersauren Lösungen, die Gallussäure als einen sowohl anodisch wie kathodisch wirkenden Depolarisator enthalten, hat R. Gartenmeister⁴⁸⁾ bei einer elektroanalytischen Bestimmungsmethode Gebrauch gemacht.

Cadmium. Eine Übersicht über die bisher für galvanische Cadmiumniederschläge angegebenen Verfahren geben F. C. Mathers und H. M. Marble⁴⁹⁾; sie berichten über ihre eigenen auf die Gewinnung möglichst glatter Überzüge abzielenden Versuche. Geprüft wurden fluorwasserstoffsäure, kiesel- und borfluorwasserstoffsäure, sowie überchlorsaure Bäder mit jeweils 4% Cadmiumgehalt. Von den Zusatzstoffen erwiesen sich Pepton, Leim, Nelkenöl am besten geeignet, also die gleichen Körper, deren günstiger Einfluß bereits bei den Bleibädern beobachtet wurde. (Schluß folgt.)

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1914.

VON A. BAUDREXEL.

(Schluß von S. 448.)

F. Schönfeld und R. Kloss¹²²⁾ untersuchten zahlenmäßig die Stickstoffentnahme aus Würzen von obergärigen Bieren durch die Hefen und bestätigten zunächst, daß die Hefen, genau so wie bei den Kohlenhydraten, den Stickstoff der Würzen nicht restlos assimilieren, sondern denselben je nach Art der Hefen bzw. der Würzen entnehmen. So fanden sie, daß von dem überhaupt assimilierbaren Anteil an Stickstoff bei Berliner Weißbier = $\frac{2}{3}$ = 66% bei Doppelbier = $\frac{1}{2}$ = 50% bei Caramelbier = $\frac{1}{3}$ = 33% bei untergärigem, hellem Bier = $\frac{1}{3}$ = 33% bei untergärigem, dunklem Bier weniger als = $\frac{1}{3}$ = 30% assimiliert werden.

⁴⁵⁾ Amer. Pat. 1 109 181.

⁴⁶⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 714 [1914]; Trans. Am. Electrochem. Soc. **24**, 315–329.

⁴⁷⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 714 [1914].

⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. **37**, 1281 [1913].

⁴⁹⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 714 [1914].

¹²²⁾ Wochenschr. f. Brauerei **31**, 345–346 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 646 [1914].

³⁶⁾ Franz. Pat. 466 193.

³⁷⁾ D. R. P. 276 257, Kl. 48a.

³⁸⁾ Compt. rend. **158**, 119 [1914]; Bll. Soc. chim. **15**, 595 [1914].

³⁹⁾ Chem.-Ztg. **38**, 232 [1914].

⁴⁰⁾ Metall **1914**, 375.

⁴¹⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 340 [1914].

⁴²⁾ J. Ind. Eng. Chem. **6**, 554 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 158 [1915].

⁴³⁾ D. R. P. 276 258, Kl. 48a.

⁴⁴⁾ Engl. Pat. 28 953 von 1912.

Wasserbadtemperatur und zweimaliges Nachwaschen mit heißem Alkohol löst den Indigo vollständig von der Faser. Das Phenol wurde in flüssiger Form (90%) angewandt.

Man erhält bei Anwesenheit von Indigo eine klare blaue Lösung. Ist auch Thioindigo vorhanden, so wird dieser ebenfalls quantitativ abgezogen und die Lösung ist dann grünlich oder schwärzlich gefärbt. In diesem Fall, also bei reinen Küpfenfärbungen, hinterbleibt eine rein weiße Faser, während sie bei nachchromierten Färbungen den in der Regel braunen Ton des Beizenaufsatzes behält.

Wegen der bequemen Ausführungsweise möchten wir diese Phenolreaktion an Stelle der umständlicheren und schwierigeren Aschenprobe auf Chrom zur Unterscheidung reiner Küpfenfärbungen von anderen Färbungen empfehlen.

Die auf der Faser zurückbleibenden Chromierfarben lassen sich durch die in der Tabelle angegebenen Reaktionen leicht weiter charakterisieren. Besonders dürften die Reduktion mit Zinnchlorürlösung sowie die mikroskopische Beobachtung der Farbenänderung auf der Faser nach Zusatz von konz. Salzsäure hierfür geeignet sein.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Untersuchung der neuen grauen Hosenstoffe. Auch hier liefert die mikroskopische Prüfung unterscheidbare Bilder.

Eine Färbung mit Küpfenschwarz (M. L. B.) läßt sich auch durch Abwesenheit von Chrom erkennen, sowie durch die charakteristische, dichroitische Lösungsfarbe in siedendem Anilin.

Mit Phenol erhält man hier eine dunkel blaugrüne Lösung und einen fast farblosen Faserrückstand, während Graufärbungen aus Chromierschwarz bei dieser Reaktion unverändert bleiben.

Die übrigen alizarinfarbenen Melangen konnten bei den vorliegenden Tuchproben unschwer an den weiteren Reaktionen nach der Tabelle erkannt werden.

Auch das Abziehverfahren mit Hydrosulfit N. F. konz. (Decrolin, Hyraldit, Rongalit), das bei einfach gefärbten Stoffen nach Green⁴¹⁾ analytisch erprobt ist, wurde für Feldgrau herangezogen. Nach diesem Verfahren gaben jedoch nur die Küpfenfärbungen unterscheidbare Reduktions- und Reoxydationsbilder. Bei den Feldgrau, die auf Indigogrund mit Chromierfarben ausgefärbt waren, blieb nur der Indigogrund teilweise erhalten und lieferte ein schwer zu unterscheidendes Hellblau. Helindonfärbungen werden mit Hydrosulfit zuerst hellgrünblau, dann gelb und beim Oxydieren an der Luft hellgraublau. Thioindigofeldgrau wird beim Abziehen grünlichgelb und durch Oxydation graublau, Cibafeldgrau hinterläßt dagegen eine moosgrüne Färbung.

Der Vollständigkeit halber wurden die farbigen Lösungen, die man mit verd. Salzsäure erhält, auch spektroskopisch untersucht. Diejenigen Chromierfarben, die sich von Oxyanthrachinonen ableiten, zeigen deutliche Absorptionsbänder im langwelligen Spektrum, während Azochromierfarben bei der spektroskopischen Prüfung keine brauchbaren Ergebnisse liefern.

Immerhin dürften schon die obigen Methoden genügen, um ein Feldgrau nach seiner Herkunft zu beurteilen und als Grundlage zu dienen für die so wichtige Frage, welche Färbungen hinreichende Garantie für gute Tragechtheit (Licht- und Wetterechtheit) bieten und hiernach zu empfehlen sind.

Allen Farbenfabriken, die uns bei vorstehenden Untersuchungen durch Überlassung von Mustern und Proben unterstützten, sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

[A. 106.]

Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1914.

Von K. Neukam.

(Schluß von S. 455.)

Eisen. Umfangreiche Studien über die Wirkung von Additionsstoffen bei der Elektrolyseisenherstellung haben O. P. Watts und M. H. Li⁵⁰⁾ vorgenommen. Unter

⁴¹⁾ Siehe ⁵⁾, S. 460.

⁵⁰⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 343 [1914].

Verwendung eines Bades von 150 g Ferrosulfat und 75 g Ferrochlorid pro Liter prüften sie eine große Zahl anorganischer und organischer Stoffe. Von diesen Zusätzen waren nur Ammonoxalat (6 g pro Liter) und Hexamethylen-tetramin (0,6 pro Liter) brauchbar für die Erzielung gleichmäßiger Abscheidungen. Nach Angaben von A. Boucher und der Société Anonyme de Fer⁵¹⁾ soll zur Gewinnung von Elektrolyseisen eine Eisenchlorürlösung genommen werden, die durch lebhaftes Rühren der Elektroden unter Luftzutritt teilweise oxydiert wird. Das Bad soll auf konstanter Temperatur gehalten und seine Konzentration dem Depolarisationsvermögen entsprechend gewählt werden. Das Verfahren von G. v. Tischenko⁵²⁾ ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer heizbaren Kathode in Form eines drehbaren Zylinders, der während der ganzen Dauer der Abscheidung erwärmt ist, und zwar so, daß seine Temperatur stets höher ist als die des Elektrolyten, insbesondere höher als der Teil, welcher sich in der Nähe der Anode befindet. Es hat sich gezeigt, daß durch die Erhitzung der Kathode die Dissoziation der Lösung und die Abscheidung des Eisens am günstigsten verläuft, während gleichzeitig durch die niedrigere Temperatur an der Anode die Bildung von schädlichen Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen hintangehalten wird. P. Gelmo und F. Halla⁵³⁾ teilen die Ergebnisse ihrer Untersuchungen mit, die sich auf die Eisenschmelze aus dem Fischer-Langbein-Pfahhauserschem Bad beziehen. Mit dem nach den Angaben der Patentschrift aus 450 g kristallisierten Eisenchlorür, 500 g Chlorcalcium und 750 g Wasser frisch bereiteten Elektrolyt erhielten sie gute Resultate. Nach vierwöchentlichem ungeschützten Stehen arbeitete das Bad nicht mehr so vorzüglich, selbst wenn der ausgeschiedene gelbe Schlamm abgesaugt worden war. Versuche mit Kochsalz an Stelle des Chlorcalciums mißlingen, ebenso wie die mit Eisenchlorür ohne Zugabe eines Leitsalzes ausgeführten Elektrolysen. Zusätze von Kolloidstoffen zum Originalbad lieferten nur brüchige Niederschläge. Die Herabsetzung der Stromstärke ist der Qualität der Abscheidungen gleichfalls nicht förderlich. Als notwendig für die Erzielung guter Niederschläge hat sich die Anwesenheit von Ferriionen, wenn auch nur in geringer Konzentration herausgestellt. Die Herstellung eines möglichst reinen, oxydfreien, zunächst nur für analytische Zwecke bestimmten Elektrolyseisens beschreibt P. Wolfrum⁵⁴⁾. Als Badflüssigkeit diente eine 10%ige Lösung von Ferroammonsulfat, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach angesäuert war. Die Elektrolyse wurde in einer geschlossenen Apparatur unter Einleiten von Kohlenensäure in den Elektrolyten vorgenommen. Als Anode verwandte er ein Platinblech, das vorher mit einem Eisenüberzug aus oxalathaltiger Ferroammonsulfatlösung versehen wurde. Der Wasserstoffgehalt dieses nach zweimaliger Elektrolyse erhaltenen Eisens betrug 0,015%.

Kobalt. Gegen das Abblättern der Kobaltüberzüge empfehlen P. R. Jourdain und A. R. Bernard⁵⁵⁾ ein nahezu neutral gehaltenes Bad aus 15,25 g Kobaltsulfat, 56,25 g Ammonsulfat und 5 g Ammoncarbonat auf 1 l Wasser. Dabei soll die Abscheidung unter stetem Durchleiten von Kohlenensäure vor sich gehen. Als geeignete Spannung wird 1—1,2 Volt angegeben, die Stromdichte soll 0,5 Ampere bei 10 cm Elektrodenentfernung betragen.

Nickel. C. W. Bennett, H. C. Kenny und R. P. Dugliss⁵⁶⁾ kommen auf Grund ihrer Studien über die elektrolytische Abscheidung des Nickels zu dem Ergebnis, daß aus Nickelammoniumsulfatlösungen nur dann gute Nickelniederschläge erhältlich sind, wenn die Lösungsschicht an der Kathode dauernd alkalisch bleibt. Die Stromausbeute ist abhängig von dem Grade der Alkalinität. Sie wird erhöht durch Zusatz von etwas Ammoniak während der Elektrolyse. Wird das Bad gerührt und die alkalische Kathodenschicht gestört, so verringert sich die Ausbeute, und die

⁵¹⁾ Amer. Pat. 1 086 132.

⁵²⁾ D. R. P. 270 657, Kl. 18b; Angew. Chem. **27**, II, 207 [1914].

⁵³⁾ Metall **1914**, 57.

⁵⁴⁾ Dissertation München 1914 (Techn. Hochschule).

⁵⁵⁾ D. R. P. 275 493, Kl. 48a.

⁵⁶⁾ J. Phys. Chem. **18**, 373—384; Metallurg. Chem. Eng. **12**, 340 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 476 [1914].

Qualität des Niederschlags verschlechtert sich. Aus sauren Lösungen fällt Nickel wahrscheinlich nur dann, wenn infolge der Verringerung der Wasserstoffionen das Bad alkalisch geworden ist. Die Verwendung von eisenhaltigen Anoden beeinflusst die Ausbeute nicht, der Niederschlag ist eisenreicher, wenn er auf einer Drehkathode abgeschieden wurde im Vergleich zu dem, der sich auf ruhenden Elektroden bildet.

Platin. In einem Aufsatz über das Verplatinieren bespricht G. Nikolaus⁵⁷⁾ die Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit elektrolytischen Platinbädern auftreten, und macht Vorschläge zu deren Überwindung. Einen weißen Niederschlag liefert ein Bad mit 4 g Platinchlorid, 20 g Ammonphosphat, 90 g Natriumphosphat und 5 g Kochsalz pro l l Wasser. Die zu überziehenden Gegenstände werden in dem siedendheißen Bad zwischen zwei nicht zu kleinen Anodenstreifen hin und her bewegt.

Palladium. Zur Herstellung galvanischer Palladiumniederschläge⁵⁸⁾, die man für besonders dauerhafte Zwecke wie für Uhrwerke und Skalen astronomischer Instrumente bevorzugt, wird als gut geeignet das Bad von G. Pilet und Cl. Carry empfohlen. Dasselbe besteht aus Palladiumchlorid, Natrium- und Ammoniumphosphat und kann außerdem einen Zusatz von etwas Benzoesäure erhalten, der einen rein weißen Farbton des Niederschlags bewirken soll. Mit diesem Bad, dessen Bereitung genauer beschrieben wird, erzielt man auch bei Verwendung von Platin- oder Kohleanoden auf Messing, Kupfer und Eisen gute Abscheidungen.

Silber. H. Karstens⁵⁹⁾ weist darauf hin, daß man einen zur Besteckversilberung vorzüglich geeigneten harten Silberniederschlag erhalten kann, wenn man nicht eines der üblichen Bäder mit 20 oder noch mehr Gramm Silber pro Liter verwendet, sondern einen verhältnismäßig metallarmen Elektrolyten mit nur 4 g Silber. Wenn auch ein solches Bad naturgemäß langsamer arbeitet als die silberreichen, so ist doch das niedergeschlagene Metall von feiner und homogener Struktur und besonders widerstandsfähig gegen Abnutzung, was aus vergleichenden Abschleifversuchen einwandfrei hervorgeht. Über die Untersuchung von C. F. Burgess und L. F. Richardson⁶⁰⁾ die sich mit der Ursache der Fleckenbildung auf galvanisch hergestellten Silberüberzügen befaßt, ist ein ausführlicher Bericht in dieser Zeitschrift erschienen, auf den hier lediglich verwiesen zu werden braucht.

Zink. In gleicher Weise wie bei dem Blei-, Cadmium- und Eisenbädern wurde auch in Zinkbädern die Wirkung von Zusatzstoffen ausprobt. Von der großen Anzahl meist organischer Stoffe, welche O. P. Watts und A. C. Shap⁶¹⁾ bei ihren Untersuchungen mit Zinksulfatlösungen anwandten, beeinflussten nur β -Naphthol, Eikonogen und Pyrogallol den Zinkniederschlag in günstigem Sinn, während fast alle anderen Körper eine schädliche Wirkung ausübten.

A. Mazzuchelli⁶²⁾ fand bei der Prüfung des Verhaltens organischer Basen in einem Zinkammonsulfatelektrolyten, daß bei geringem Zusatz derartiger Stoffe in den ersten Augenblicken der Elektrolyse ein gleichmäßiger, feinkörniger Niederschlag auftritt, bei Fortsetzung der Abscheidung und bei höheren Stromdichten entstehen aber warzenförmig verdickte Gebilde. Den Vorgang an der Kathode glaubt Mazzuchelli mit einer Absorption der Base bzw. deren Kationen durch die abgeschiedenen Zinkteilchen erklären zu können.

J. N. Pring und U. C. Tainton⁶³⁾ haben die elektrolitische Abscheidung von Zink bei hohen Stromdichten studiert und dabei festgestellt, daß unter solchen Bedingungen Zink aus starksauren Lösungen niedergeschlagen werden kann. Das Verhältnis von Zink zum Wasserstoff nimmt zu

mit der Stromdichte sowie mit der Säurekonzentration bis zu einer gewissen Grenze. Mit 20—50 Ampere pro Quadratdezimeter und einer Spannung von 3—5 Volt läßt sich Zink aus Lösungen mit 15%iger Schwefelsäure noch mit einer Ausbeute von 69% fällen. Die Zuführung sehr geringer Mengen von Kolloidstoffen, beispielsweise eines Gemisches von Dextrin und Gummi ermöglicht die Anwendung höherer Dichten und damit höherer Ausbeuten. Größere Kolloidmengen äußern sich in einer Verminderung der Ausbeute, wohl infolge der Bildung von Schutzschichten um die Kathode und einer Diffusionshemmung in der Lösung. Die Abscheidung des Eisens erleidet in der starksauren Lösung eine erhebliche Verzögerung. Die Zinkniederschläge werden selbst bei Gegenwart größerer Mengen von Eisen im Elektrolyt nur wenig verunreinigt.

Den chemischen Materialprüfungsämtern wird häufig die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob ein gegebener Zinküberzug mit Hilfe eines Heißverzinkungsverfahrens oder auf elektrolytischem Weg hergestellt ist. Die Entscheidung derartiger Fragen ist nicht immer eine einfache Sache. Nach der Ansicht von H. Fleißner⁶⁴⁾ liefert die chemische Untersuchung keine sicheren Merkmale für die Herkunft der Verzinkung. Der Nachweis von Blei in der Zinkauflage läßt keine sicheren Rückschlüsse zu. Eher kann man durch mikroskopische Betrachtung der Oberfläche Anhaltspunkte finden, wobei besonders auf die für die Verzinkung im geschlossenen Bad charakteristischen Erstarrungsfiguren zu achten ist. Feuerverzinkte Gegenstände sind ferner mit Hilfe von geätzten Schlifflinien daran zu erkennen, daß zwischen dem Zink und dem Eisenuntergrund eine Zwischenschicht einer Zink-Eisenlegierung vorhanden ist. Im Gegensatz hierzu legt E. Pfann⁶⁵⁾ der chemischen Untersuchung des Überzugs entscheidende Bedeutung bei. Die Zusammensetzung der auf heißem Weg erzeugten Zinkschicht ist eine ganz andere als die der reinen, galvanisch aufgetragenen. Die Verunreinigungen des Hüttenzinks, insonderheit die Beimengungen von Blei und Eisen, gehen beim Heißverzinken auch in die Zinkauflage über. Wenn es gelingt, Blei nachzuweisen, so hat man einen sehr wichtigen Faktor für die Beurteilung einer Verzinkung. Wie O. Bauer⁶⁶⁾ in einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung dargetan hat, ist gerade das Eisen ein außerordentlich charakteristischer Begleiter des auf flüssigem Weg aufgetragenen Zinks. Eine galvanische Verzinkung enthält niemals Eisen. Der leicht zu führende Nachweis des Eisens liefert für Herkunft der Verzinkung einen sicheren Beweis, der gegebenenfalls durch den gleichzeitigen Nachweis von Blei gestützt werden kann. Das von Bauer ausgearbeitete Prüfungsverfahren beruht auf der Abtrennung der Zinkschicht durch verdünnte, arsenige Säure enthaltende Schwefelsäure, welche die Verzinkung einschließlich der Legierungszwischenschicht quantitativ ablöst, ohne daß nachweisbare Mengen des Eisens vom Untergrund mit in Lösung gehen. Die Ausführung der Prüfung ist sehr einfach, da man nur das zu untersuchende Stück kurze Zeit bis zum Aufhören der Gasentwicklung in die Säure einzutauchen und diese nach dem Herausnehmen des Probekörpers qualitativ auf Eisen zu untersuchen hat. Das in der Zinkschicht vorhandene Blei bleibt bei dem Ablösen des Zinks in Form schwarzer Flocken ungelöst zurück und ist gleichfalls leicht zu charakterisieren. Der Nachweis von Blei kann ferner durch Behandeln des verzinkten Gegenstandes mit Ammoniumcitratlösung erbracht werden. Hierbei wird gleichfalls das Zink gelöst, während das Blei flockig abgeschieden wird.

Zinn. Über die Abscheidung von Zinn aus Bädern von Zinnsalzen mit Mineralsäuren berichten F. C. Mathers und B. W. Cockrum⁶⁷⁾. Ihre umfangreichen Versuche haben bisher noch keine befriedigenden Resultate gezeitigt. Sie sollen unter Anwendung neuer Zusatzstoffe fortgeführt werden.

⁶⁴⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 61, 379—384 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 90 [1914].

⁶⁵⁾ Unterscheidung von galvanisch und feuerverzinktem Eisen, Verlag C. Fromme, Wien u. Leipzig 1914.

⁶⁶⁾ Mittellg. v. Materialprüfungsamt 32, 448—474 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 301 [1915].

⁶⁷⁾ Metallurg. Chem. Eng. 12, 714 [1914].

⁵⁷⁾ Elektrochem. Z. 21, 193—195 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 37 [1915].

⁵⁸⁾ Bayr. Ind. u. Gewerbebl. 46, 284 [1914].

⁵⁹⁾ Metall 1914, 155.

⁶⁰⁾ Angew. Chem. 27, I, 211 [1914].

⁶¹⁾ Metallurg. Chem. Eng. 12, 339 [1914]; Angew. Chem. 28, III, 37 [1915].

⁶²⁾ Atti R. Accad. d. Lincei Roma 23, II, 503; Chem. Zentralbl. 1915, I, 706.

⁶³⁾ J. Chem. Soc. 105, 710—724 [1914].

Legierungen. Von den im letzten Jahre veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten über die elektrolytische Metallabscheidung befassen sich mehrere mit der Erforschung günstiger Bedingungen zur gleichzeitigen Ausfällung zweier oder mehr Metalle aus einem gemeinsamen Bad. Bei der großen Bedeutung, welche den Metallegierungen angesichts ihrer vielseitigen technischen Verwertbarkeit zukommt, ist es auch begreiflich, daß man sich bestrebt, die oft sehr umständliche thermische Gewinnung tunlichst zu umgehen und dafür den verhältnismäßig einfacheren Weg der Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen zu versuchen. Einen Überblick über die theoretischen Grundlagen derartiger Abscheidungsprozesse sowie über die bisherigen praktischen Erfolge gibt R. K r e m a n n in seiner Broschüre: Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen⁶⁸⁾ (Heft 19 der Sammlung Vieweg: Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik). Von K r e m a n n und seinen Mitarbeitern liegt außerdem eine Reihe von Untersuchungen vor, von denen die erste, gemeinsam mit C. T h. S u c h y und R. M a a s⁶⁹⁾ durchgeführte Arbeit die Ausfällung von Nickel-Eisenlegierungen bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. An einem Nickelsulfat- und ferrosulfathaltigen Bad wurde festgestellt, welchen Einfluß wechselnde Stromstärken, Zusätze von Citronensäure und Kaliumoxalat sowie das Kathodenmaterial auf die Zusammensetzung und Struktur der Niederschläge ausüben. Die Abscheidungen sind infolge ihres hohen Wasserstoffgehaltes sehr spröde und brüchig, sie sind zu ungleichmäßig in ihrer Zusammensetzung, so daß sich ihre technische Bearbeitung als unmöglich erweist. Ihr Gefüge erinnert manchmal sehr an dasjenige des thermisch erzeugten Nickelstahles. Unter Verwendung von Kohle als Kathode konnten 4 bis 5 mm starke Platten von Nickeisen erzielt werden. Bei graphitisierten, verzinkten oder verkupferten Eisenkathoden tritt starkes Abblättern auf. Zusätze von Citronensäure und Kaliumoxalat erhöhen den Nickelgehalt der Niederschläge.

In einer späteren Veröffentlichung berichten R. K r e m a n n und R. M a a s⁷⁰⁾ über die Abscheidung der gleichen Legierungen aus wässrigen Nickeloisensulfatbädern, die auf 75° angewärmt waren. Unter diesen Versuchsbedingungen sind die Niederschläge noch unregelmäßiger; sie weisen stark ausgebildete zentrische Schichtungen, mitunter auch Hohlräume auf. Das Kathodenmaterial scheint keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Abscheidungen auszuüben. Die Schlamm- und Schmutzbildung, die sich bereits bei den kalten Bädern störend bemerkbar machte, tritt namentlich bei den heißen kaliumoxalathaltigen Elektrolyten sehr stark auf.

R. K r e m a n n, C. T h. S u c h y, J. L o r b e r und R. M a a s untersuchten⁷¹⁾ die Abscheidungsbedingungen für Kupfer-Zinnbronzen. Cyankaliumhaltige Stannochlorid-Kupfersulfatlösungen geben Niederschläge, die nur aus lose zusammengesetzten Krystallbäumen von reinem Kupfer und Zinn sowie aus legierten Krystallen einer Bronze bestehen. Aus ammoniakalischen Kupfersulfat-Stannochloridbädern gelang die Zinnabscheidung nicht. Alkalisch weinsaure stannichloridhaltige Bäder liefern gute Bronzeniederschläge, wenn der Alkaligehalt pro Liter größer als 1 Mol. ist. Jedoch werden bei so großen Alkalimengen die Kupfer- oder Bronzeanoden passiv. Es tritt weitgehende Oxydation der Weinsäure unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Kupferoxydul ein. Verarmung von Kupferionen führt zur Abscheidung zinnreicher Bronzen von einer Struktur, die eine technische Verwertung ausschließt. Günstiger ist das Arbeiten mit einem alkalischen Bad, das Cyankalium als Komplexbildner enthält. Solche Badzusammensetzungen sind der Gegenstand des D. R. P. 267 718, Kl. 48a, auf das bereits im vorjährigen Fortschrittsbericht hingewiesen wurde.

Versuche, das Zinn durch Metalle wie Zirkon, Aluminium, Antimon oder Chrom zu ersetzen, liegen einer weiteren Veröffentlichung von R. K r e m a n n, J. L o r b e r und R. M a a s⁷²⁾ zugrunde. Dabei ergaben sich bei alkalisch weinsauren Zirkonsulfat- und Zirkonoxychloridbädern keine Zirkonbronzen. Ebenso konnten keine aluminiumhaltigen Kupferlegierungen abgeschieden werden. Aus brechweinsteinhaltigen alkalisch weinsauren und cyankalischen Kupferlösungen ließen sich zwar antimonhaltige Niederschläge erzielen, die aber nicht einheitlich zusammengesetzt sind, sondern Adern von grauem Antimon neben roten Kupferkrystallen bzw. Mischkrystallen aufweisen. Die kathodischen Abscheidungsprodukte aus Chromkupferbädern sind gleichfalls unbrauchbar, sie scheinen das Chrom nicht in metallischer Form, sondern als Hydroxyd zu enthalten.

Endlich wären noch die von R. K r e m a n n und J. L o r b e r⁷³⁾ ausgeführten Untersuchungen über die Abscheidung von Magnesium-Eisenlegierungen zu erwähnen, die an Bädern mit wechselndem Gehalt von Chlormagnesium und Ferrosulfat vorgenommen wurden. Die gewonnenen Niederschläge haben im Maximum 3% Magnesium, sie zeigen äußerlich kein metallisches Aussehen und bestehen aus Ferrohydroxyd neben Magnesiumhydroxyd und vereinzelt Einschlüssen einer Eisen-Magnesiumlegierung. Beim Erwärmen auf 200–300° nehmen die Abscheidungen pyrophore Eigenschaften an und zerfallen unter spontanem Erglühen.

Mit der Abscheidung von Kupfer-Zinnlegierungen beschäftigte sich E. B e c k h⁷⁴⁾. Bei Nachprüfung der bisher bekannt gewordenen Vorschläge stellte er fest, daß entgegen den Angaben von C u r r y aus sauren Stannooxalatlösungen keine Bronzeniederschläge zu erzielen sind. Auch die Oxalatbäder, welche das Zinn in Stanniform enthalten, ergaben kein günstiges Resultat. Das Kupfer hat in diesen Lösungen ein wesentlich positiveres Potential als das Zinn; die Niederschläge sind schwammig, sie enthalten zwar beide Metalle, aber anscheinend ohne Legierungsbildung. Erst bei weitestgehender Verarmung der Bäder an Kupfer scheidet sich Bronze in ganz grobkristallinischer Form ab. Mit dem von L a n g b e i n empfohlenen Pyrophosphatbad machte B e c k h gleichfalls keine guten Erfahrungen. Der nach K r e m a n n bereitete cyankaliumhaltige Elektrolyt ist durch ausgeschiedene Zinnsäure stark getrübt, er reagiert infolge hydrolytischer Dissoziation des Chlorzinnssauer und riecht sehr stark nach Blausäure. Bronzeniederschläge scheint er nur unter engbegrenzten Bedingungen zu liefern. Verwendet man dagegen stark alkalische hochkomplexe Bäder, in denen das Kupfer durch Cyankalium und das Zinn entweder durch alkalisches Kaliumoxalat oder durch Schwefelnatrium in Lösung gehalten wird, so erzielt man sehr schöne, gleichmäßig glatte Niederschläge. In einer Lösung von $\frac{1}{10}$ -m (CuSO_4 , 8KCN, 5KOH + SnCl_4 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), die mit Kalilauge bis zum Klarwerden versetzt ist, ist das Abscheidungspotential des Kupfers nur noch wenig höher als das des Zinns. In einer Lösung von $\frac{1}{10}$ -m (CuSO_4 , 8KCN, 5KOH + SnCl_4 , 10 Na_2S) erweist sich das Zinn dem Kupfer gegenüber als edler. Ein solches Bad zeigt keine Neigung mehr, rotstichige Niederschläge zu liefern. Bei etwa 40° und mit einer rotierender Kathode sowie auch bei gewöhnlicher Temperatur und unter Verwendung stationärer Elektroden kann man aus ihm eine Bronze von ca. 80% Kupfer und 20% Zinn ausfällen. Um Passivitätsercheinungen des Zinns auszuschalten, arbeitet man bei dauernden Abscheidungen zweckmäßig mit Kupferanoden, die in dem Schwefelnatriumelektrolyten quantitativ aufgelöst werden, und ergänzt zeitweise den Zinngehalt des Bades durch Zugabe von Kaliumzinnchlorid, ebenso den Gehalt an freiem Cyankalium, dessen Mengesich entsprechend der Auflösung der Kupferanoden fortwährend vermindert. Die vorzügliche Beschaffenheit der Bronze, ihr helles goldglänzendes Aussehen und ihr gutes Haftvermögen auf

⁶⁸⁾ Verlag: Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914; Angew. Chem. 28, III, 639 [1915].

⁶⁹⁾ Wiener Sitzgs.-Ber. 123, Abt. II b, 251; Wiener Monatshefte 34, 1757–1809; Angew. Chem. 27, II, 447 [1914].

⁷⁰⁾ Wiener Monatshefte 35, 731–753 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 635 [1914].

⁷¹⁾ Wiener Monatshefte 35, 219–288 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 558 [1914].

⁷²⁾ Wiener Monatshefte 35, 581–601 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 707 [1914].

⁷³⁾ Wiener Monatshefte 35, 603–634 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 635 [1914].

⁷⁴⁾ Dissertation Erlangen 1914.

verschiedenen Metallen, namentlich auf Gußeisen, lassen eine technische Verwertung dieser neuen Bäder aussichtsreich erscheinen, um so mehr, als verhältnismäßig weitgehende Schwankungen in der Stromdichte (von 0,8—8 Ampere) keinen nennenswerten Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlags ausüben.

C. W. Bennett und A. W. Davison⁷⁵⁾ berichten über ihre Untersuchungen zur Abscheidung von Kupfer-Zinklegierungen an einer rotierenden Kathode. Es gelang ihnen, aus cyanidhaltigen Bädern Messing niederzuschlagen, jedoch waren die mechanischen Eigenschaften der Kathodenprodukte wenig befriedigend, da dieselben Einschlüsse aufweisen, die anscheinend aus dem Cyanid stammen. Das Verhältnis von Kupfer zu Zink wechselt mit der Zusammensetzung des Elektrolyten, es ist außerdem noch abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der Kathode. Die weiterhin noch geprüften Bäder mit Sulfaten, Fluoriden, Kiesel- und Borfluoriden ergaben überhaupt keine Messingabscheidungen.

Über ein cyanalkaliumhaltiges Messingbad, das sich bei praktischer Erprobung gut bewährt hat, macht F. Halla⁷⁶⁾ Mitteilungen. Durch systematische Änderung des Kupfer- und Zinkgehaltes sowie der Stromdichte gelang es, dieses Bad auch zur Abscheidung tompack- und bronzefarbiger Legierungen brauchbar auszugestalten.

Um Vermessungen⁷⁷⁾ stark glänzend herauszubringen, wird nach dem Vorschlag von Roselcur den Bädern vielfach arsenige Säure zugegeben. Den gleichen Effekt kann man aber auch mit Nickelcarbonat erreichen, bei dessen Verwendung nicht zu befürchten ist, daß streifige und matte Überzüge entstehen. Erst bei einem großen Überschuß tritt eine rötliche Färbung der Niederschläge auf. Der Zusatz erfolgt entweder direkt in Form einer frisch gefällten Paste oder als Auflösung in Cyanalkalium.

Bei dem Verfahren der Electrochemical Rubber and Manufacturing Co.⁷⁸⁾ ist der Endzweck nicht die Erzeugung eines gleichmäßigen Überzugs von bestimmten Eigenschaften, sondern die Abscheidung einer antimonhaltigen Kupfer-Zinklegierung auf einem Körper, auf dem Gummi durch Vulkanisieren befestigt werden soll. Im Gegensatz zu dem früheren Patent der gleichen Firma⁷⁹⁾ soll das Bad nicht durch unmittelbare Vereinigung geeigneter Metallsalze hergestellt werden, sondern durch Auflösen eines 3% Antimon enthaltenden Messings in Salzsäure und Neutralisieren mit Ammoniak und Zugabe von Cyanalkalium. Als Anode wird eine Platte aus der gleichen Legierung gewählt. Die Menge des abzuscheidenden Antimons läßt sich außer durch Änderung der Badspannung auch durch Verwendung von Anoden mit anderem Antimongehalt variieren.

Apparate und besondere Verfahren.

An neueren Konstruktionen von Galvanisierapparaten und Zubehörteilen wären die nachstehenden zu erwähnen.

Von M. Coutelle⁸⁰⁾ wird eine Vorrichtung zum Galvanisieren von Massenartikeln angegeben, bei welcher die zur Aufnahme des Arbeitsgutes bestimmte Kathodentrommel nach Art einer flachen runden Schachtel aus zwei ineinander zu steckenden Teilen gebaut ist. Sie ist in ihrem Innern in verschiedene Fächer abgeteilt und besitzt Stirnwände aus durchlöcherter Isolierstoff. Während des Arbeitsbetriebes hängt die Trommel an einem um ihren Mantel gelegten Transportband zwischen den Anodenplatten im Bad. Die Stromzufuhr erfolgt durch das Band, das gleichzeitig die Rotation des Behälters besorgt. Gleichfalls zum Galvanisieren kleiner Gegenstände soll ein Apparat von Ch. J. Charrlton⁸¹⁾ dienen, der im wesentlichen aus einer

geschlossenen kegelförmigen Trommel besteht, die in horizontaler Lage drehbar ist und in ihrem Innern einen ebenso geformten gelochten Warenbehälter besitzt. Von A. Murphy⁸²⁾ stammt eine Elektrolysiervorrichtung in Form eines drehbaren, oben offenen, konischen Behälters mit Anodenrahmen, in welchen ein zylindrischer perforierter Kathodenkorb eingesetzt ist. Bereits im vorjährigen Bericht beschrieben wurde die nunmehr auch in Deutschland patentierte Galvanisiertrommel von L. Schulte⁸³⁾. Ein zur Elektrop Plattierung von Röhren geeigneter Apparat von G. A. Lutz⁸⁴⁾ besteht aus einem senkrecht stehenden Kathodenrahmen, in welchem die Röhren durch Zapfen des unteren Ringes und Führungen in dem oberen Ring festgehalten werden. Bei der Galvanisier Vorrichtung, die J. Daniels⁸⁵⁾ geschützt erhielt, dient zum Bewegen der Waren eine horizontal über dem Elektrolysebehälter angebrachte Transportschraube mit U-förmig gebogenen Schenkeln, so daß die an derselben aufgehängten Gegenstände bei der Drehung der Schraube den Weg durch das langgestreckte Bad hin und zurück ausführen. E. B. Stone⁸⁶⁾ läßt bei seiner Plattiereinrichtung die Warenkörbe an senkrecht angeordneten Stäben in die Badflüssigkeit eintauchen. Die Stäbe tragen an ihrem oberen Ende Rollen, mit denen sie über ein System von Führungsschienen laufen und die Warenkörbe selbstständig durch den Elektrolysiertrog und die Spülbottiche befördern. M. W. Trout⁸⁷⁾ hat eine Vorrichtung konstruiert, bei welcher zur Beförderung der Waren durch das Bad zwei endlose metallische Kettenbänder dienen. Davon ist das eine um den muldenförmigen Elektrolysiertrog gelegt und hängt dabei in das Bad hinein. Das zweite ist über dem Behälter angeordnet und taucht gleichfalls, das erste Band berührend, in das Bad. Beide bewegen sich in entgegengesetzter Richtung und mit verschiedener Geschwindigkeit. Die Waren werden auf der einen Seite des Behälters auf das untere Transportband gelegt und wandern zwischen beiden Ketten durch den Elektrolyt, wobei sie durch die obere, aufschleifende Kette ständig gedreht werden. Zur Beförderung von Stahl- und Eisenblechen durch die Reinigungsmaschinen usw. verwendet M. L. Jones⁸⁸⁾ eine magnetisch oder elektromagnetisch arbeitende Vorrichtung, bei welcher die Platten durch Magnete, die zwischen Förderwalzen angeordnet sind, angezogen und so den Reinigungsapparaten zugeführt werden.

Eine Stromabnehmerrolle zum Galvanisieren von durchlaufenden Drähten und Bändern erhielt J. A. Herrmann⁸⁹⁾ geschützt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre Umfangsfläche nur wenig breiter ist als der Querschnitt des Plattiergutes und beiderseits eine Blendscheibenverkleidung trägt, deren Durchmesser wesentlich größer ist als der Durchmesser der Rolle. Durch diese Anordnung soll die Bildung eines Niederschlags verhindert und gleichzeitig die Anwendung einer wesentlich höheren Stromdichte ermöglicht werden.

Kurz angeführt seien ferner verschiedene Patente von C. E. Leffel. Davon betrifft das erste⁹⁰⁾ eine Dunsthaube, die auf einem Elektrolysebehälter aufgesetzt werden kann und ein Ansatzrohr trägt zum Abführen der während der Elektrolyse sich entwickelnden Dämpfe.

Das zweite⁹¹⁾ bezieht sich auf einen Anodenhaken, der in die Anodenplatten eingeschraubt und eingegossen werden soll, und das dritte⁹²⁾ auf einen Warenhalter von kammähnlicher Form.

Ein Anodenhalter von H. Boissier⁹³⁾ besitzt an seinem unteren Ende zangenartig ineinander greifende verstellbare

⁸²⁾ Amer. Pat. 1 105 292.

⁸³⁾ D. R. P. 281 032, Kl. 48a.

⁸⁴⁾ Amer. Pat. 1 090 926.

⁸⁵⁾ Amer. Pat. 1 108 145.

⁸⁶⁾ Amer. Pat. 1 108 410.

⁸⁷⁾ Amer. Pat. 1 107 464.

⁸⁸⁾ D. R. P. 272 450, Kl. 48b. Amer. Pat. 1 083 495.

⁸⁹⁾ D. R. P. 279 043, Kl. 48a.

⁹⁰⁾ Amer. Pat. 1 085 742.

⁹¹⁾ Amer. Pat. 1 085 743.

⁹²⁾ Amer. Pat. 1 085 744.

⁹³⁾ Amer. Pat. 1 091 185.

⁷⁵⁾ Metallurg. Chem. Eng. 12, 340 [1914]; J. Phys. Chem. 18, 488—509.

⁷⁶⁾ Metall 1914, 328.

⁷⁷⁾ Brass World and Platers Guide 10, 22 [1914]; Angew. Chem. 27, 11, 208 [1914].

⁷⁸⁾ D. R. P. 272 763, Kl. 48a.

⁷⁹⁾ D. R. P. 265 551, Kl. 48a.

⁸⁰⁾ D. R. P. 277 128, Kl. 48a.

⁸¹⁾ Amer. Pat. 1 093 384.

Kinnbacken, mit welchen er in eine Einschnürung an dem Ansatzstück der Anodenplatte eingespannt werden kann.

Ein anderer Anodenhalter, auf welchen die *Spirilla Company*⁹⁴⁾ Patentschutz erteilt erhielt, ist an seinem unteren Ende schwalbenschwanzförmig ausgebildet und dabei im Schnitt quer zur Anodenplatte keilförmig geformt. Der Zweck dieser Formgebung ist die Erzielung eines guten Kontaktes und festen Sitzes, so daß er beim Herausnehmen der Anoden aus dem Bad nicht zu leicht abgleitet.

Besondere Anwendungen galvanotechnischer Methoden betreffen nachstehende Verfahren.

J. J. Declere, E. Gresy und G. Pascalis⁹⁵⁾ verwenden zur Herstellung eines metallischen Schutzüberzugs auf Spiegelbelägen eine Vorrichtung, bei welcher die Zuführung des Kathodenstromes zu dem horizontal in einem Elektrolysebehälter liegenden Spiegel durch einen Messingrahmen erfolgt, der kammartig ausgebildet ist, so daß eine große Zahl von Berührungspunkten geschaffen wird. Der Rahmen ist außerdem verstellbar und kann rasch über alle Stellen des Silberbelags verschoben werden. Die Ausführung von Verkupferungen zum Schutz von Silberspiegeln mit dieser Apparatur wird von H. Broth⁹⁶⁾ beschrieben.

Wie P. M. Grempe⁹⁷⁾ mitteilt, werden neuerdings galvanoplastische Matrizen aus Kupfer für Schallplatten nach einer Methode der Langbein-Pfanhauser-Werke hergestellt. Dabei wird mit rotierenden Kathoden gearbeitet und der Kupferniederschlag mit Achatglättsteinen behandelt, so daß die Rückseite frei von Knospenbildungen bleibt und nicht hinterlötet zu werden braucht. Durch Anwendung hoher Stromdichten lassen sich auf diese Weise vollkommen glatte dicke Galvanos in kürzester Zeit herstellen. Bei Verwendung von Positiven aus Wachs kann mit dem Glätten erst begonnen werden, wenn der Niederschlag eine gewisse Stärke erreicht hat. Das Verfahren ist überall dort leicht einzurichten, wo man schon mit Einzellenplastikbädern mit rotierenden Platten arbeitet.

Kupferkühler für Kraftwagen und Heizkörper erzeugen die *Electrolytic Products Co. of New Jersey*⁹⁸⁾ in der Weise, daß Kupfer auf galvanischem Weg auf gelochte Bleiblechstreifen niedergeschlagen wird, welche man durch ein 20 in langes Bad hindurchführt. Die Streifen werden in entsprechend große Stücke zerschnitten und der Bleikern ausgeschmolzen. Man erhält flache Röhrenkühler, deren Stirnwände der Dicke des Bleibleches entsprechend voneinander abstehen. Als Anoden werden beiderseits der Bleistreifen Kupferdrähte in das Bad gehängt. Damit die Anodenfläche überall gleich groß ist, und ein gleichmäßiger Niederschlag entsteht, wandert jeweils die eine Hälfte der Drähte mit dem zu überziehenden Streifen, während die andere Hälfte sich in entgegengesetzter Richtung bewegt.

Die Entzinnung von Weißblech nimmt W. Savage⁹⁹⁾ in der Weise vor, daß er das Entzinnungsgut in einem Bad aus einer Lösung einer basischen Zinnhalogenverbindung behandelt, dem etwas graues Zinn zugesetzt ist. Durch die katalytische Wirkung des grauen Zinns wird das gewöhnliche weiße Zinn gleichfalls in ein graues, amorphes, nicht haftendes Pulver umgewandelt, das sich leicht von dem Blechuntergrund ablösen läßt.

Um bei der Kupferätzung bei dem Pigmentgelatineübertragungsverfahren während der Ätzung das Fortschreiten im Erscheinen der Töne genau verfolgen zu können und im richtigen Zeitpunkt mit der Ätzung aufzuhören, schlägt A. Neffen¹⁰⁰⁾ vor, die roten Kupferplatten mit einer dünnen Schicht eines weißen Metalles zu überziehen. Am zweckmäßigsten wird eine Silberschicht aufgetragen, entweder durch Anreiben oder auf galvanischem Weg. Galvanische Schwarzfärbungen auf Aluminium erzeugen F. A.

Roux und *Société d'Aluminium Française*¹⁰¹⁾ in einem Molybdänbad, das im Liter Wasser 25 g Ammoniummolybdat und 10 ccm Ammoniak enthält. Als Anodenmaterial soll entweder Kohle oder Platin verwendet werden.

Den Massengalvanisierungsapparaten, die in galvanotechnischen Betrieben in weitestgehendem Maß im Gebrauch stehen, bietet sich, wie W. Pfanhauser und E. Krause¹⁰²⁾ ausführen, ein neues Arbeitsfeld in ihrer Verwendung für Metallfärbebäder, beispielsweise für die Arsen- und Antimonfärbung sowie für die Schwarzvernickelung.

Eine Aufgabe für den sozialen Ausschuß des Vereins deutscher Chemiker.

Von Dr. KARL GOLDSCHMIDT, Essen-Ruhr.

Der tobende Krieg, dessen Ende niemand bestimmen und dessen Opfer niemand voraussagen kann, bringt uns unter allen Umständen einen ungeheuren Verlust an Männern in der Vollkraft ihrer Jahre. Wenn man die jetzige Liste unserer Toten durchsieht und berücksichtigt, daß unter den Vermissten auch eine erhebliche Anzahl ist, die nicht mehr heimkehren werden, wenn man dazu noch die Verluste hinzurechnet, die der Krieg uns noch kosten wird, so kommt man auf eine hohe Zahl. Entsprechend diesem Verlust an Männern in der Blüte der Jahre, meistens zwischen 20—40, werden wir nach dem Kriege eine Überzahl des weiblichen Geschlechts haben. Der Zahl der gefallenen Männer entspricht die Zahl der Frauen, die ledig bleiben. Diese werden nun, da sie den Hauptberuf des Weibes als Frau und Mutter nicht erfüllen, mehr noch als bisher die erwerbende Berufsarbeit ergreifen. Für unsere gesamte Volkswirtschaft wird hier für die fehlende Arbeitskraft der Männer ein Ersatz geboten. Aufgabe der beteiligten Kreise ist es, dafür zu sorgen, daß dieser Ersatz im eigenen Interesse, im Interesse der konkurrierenden Männer und im Interesse unserer gesamten deutschen Volkswirtschaft aufs zweckmäßigste verwendet wird.

Für den sozialen Ausschuß des Vereins deutscher Chemiker ist hier eine Aufgabe von großer Bedeutung, deren schnelle Erledigung nottut. Soweit die Beschäftigung der Frau in der chemischen Industrie in den geschäftlichen Abteilungen rein kaufmännisch im weitesten Sinne des Wortes stattfindet, gehört diese Frage mehr in den Beratungskreis der Handlungsgehilfenvereine als in den des sozialen Ausschusses des Vereins deutscher Chemiker. Auch gehört wohl die Beschäftigung der Frauen, die beim Packen und dergleichen so vielfach verwendet werden, nicht vor den sozialen Ausschuß und müßte anderweitig behandelt werden.

Soweit aber die Beschäftigung der Frauen in der Chemie selbst stattfindet, sollte der soziale Ausschuß die Fragen prüfen 1. welche Stellungen kommen in Frage, 2. welche Vorbildung ist für diese notwendig.

Ich möchte mit folgendem nur einige Anregungen geben, in welcher Richtung sich die Prüfungen bewegen sollen. Zunächst ergibt sich, daß die Frau natürlich nicht überall als Ersatz des männlichen Chemikers eingestellt werden kann. Zu Betriebsleitern und Betriebsbeamten werden sie sich nicht eignen, abgesehen vielleicht von den wenigen Stellen, in denen die Aufsicht über weibliches Personal in Frage kommt; wohl aber als Arbeiterinnen im wissenschaftlichen und Forschungslaboratorium, in den analytischen Laboratorien und bei der literarischen und Patentrechtsarbeit. Daß bei diesen Arbeiten ihre Vorbildung, wenn sie den Mann ersetzen sollen, nicht geringer als die des Mannes sein darf, erscheint selbstverständlich. Wir wissen, daß die Anforderungen an die wissenschaftliche Vorbildung bei uns im Laufe der Jahre stets gewachsen sind, und wollten wir in unseren Anforderungen nun zurück gehen, so würden gleichzeitig auch die Leistungen zurückgehen.

Eine andere Frage aber ist es, ob für viele Arbeiten im Laboratorium nicht eine geringere Vorbildung genügt, im

⁹⁴⁾ D. R. P. 270 843, Kl. 48a.

⁹⁵⁾ D. R. P. 275 597, Kl. 48a.

⁹⁶⁾ Génie Civil 1914, 117.

⁹⁷⁾ Elektrochem. Z. 20, 353 [1913].

⁹⁸⁾ Metallurg. Chem. Eng. 12, 67—69.

⁹⁹⁾ Amer. Pat. 1 113 491.

¹⁰⁰⁾ D. P. P. 275 914, Kl. 57d.

¹⁰¹⁾ Amer. Pat. 1 095 357.

¹⁰²⁾ Metall 1914, 88.