Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 649 — 656

Aufsatzteil

18. Dezember 1914

Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1913.

Von K. NEUKAM.

(Eingeg. 22./9. 1914.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung der American Electrochemical Society war ein wesentlicher Teil der Verhandlungen der Entgegennahme und Diskussion einer Reihe zusammenfassender Berichte über die elektrolytische Abscheidung von Metallen gewidmet. Zur Einleitung sprach W. L. Miller¹⁾ über die theoretischen Vorgänge bei der Metallfällung, insbesondere über Polarisation und Passivitätserscheinungen. Eine von F. C. Frary²⁾ vorgelegte Monographie der Fällung von Gold und Silber auf elektrochemischem Wege behandelt in eingehender Weise die gesamten Verfahren zur Goldabscheidung aus einfachen Halogen-goldlösungen, aus cyanidischen und ferrocyanidischen Bädern und anderen zusammengesetzten Salzgemischen mit ungiftigen, cyanidfreien Bestandteilen. Auch die Vorschriften zur Erzielung besonderer Farbtöne der Vergoldungen finden Berücksichtigung. In dem die elektrolytische Abscheidung des Silbers betreffenden Abschnitt werden die Rezepte und Verfahren wiedergegeben, die zur Fällung dieses Metalles aus den verschiedenartigsten Bäderlösungen bekannt geworden sind. O. P. Watts³⁾ bespricht in einem ebenso ausführlichen Bericht die Metalle Kobalt und Nickel einschließlich der Methoden zu ihrer elektroanalytischen Bestimmung. Zur Herstellung gleichmäßiger Nickelniederschläge von beliebiger Dicke hält Watts das von Hol-lard⁴⁾ angegebene Bad besonders geeignet. Es wird bereitet, indem man zu einer Auflösung von 65 g Borsäure in Wasser 142 g einer 43—45%igen Flußsäure gibt und dann Nickelcarbonat einrührt bis zur Abstumpfung der Säure. Das mit Wasser auf 1 l aufgefüllte Bad ist nach viertägigem Stehen gebrauchsfertig. Die Stromdichte soll 0,8 Amp. pro Quadratdezimeter betragen. Von F. C. Mathers⁵⁾ stammt eine Übersicht über die Elektrolyse von Bleisalz-lösungen, die hauptsächlich zum Zwecke der Raffination vorgenommen wird und erst neuerdings durch die Verwendung der kieselfluorwasserstoffsäuren und perchlorsauren Bleibäder auch für Elektroplattierungen größere technische Bedeutung erlangt hat. Eine Abhandlung von C. F. Kern⁶⁾ umfaßt die Elektrochemie des Zinns unter Berücksichtigung der elektrolytischen Abscheidung aus Erzen und der Wiedergewinnung aus Abfällen. Über den Einfluß verschiedener organischer Zusatzstoffe auf die Struktur und Beschaffenheit der Zinnabscheidung teilt Kern bisher unveröffentlichte eigene Untersuchungen mit. Sie erstrecken sich auf Lösungen von Natriumstannochlorid, Stannofluorid und Natriumstannofluorid mit einem Gehalt von je 8% Zinn, die nach Zugabe wechselnder Mengen Gelatine, Gummi arabicum, Tannin, Resorcin, Glycerin, Glucose usw. mehrere Stunden mit 0,10—0,18 Volt und 1,1—1,6 Amp. pro Quadratdezimeter elektrolysiert wurden. Die günstigsten Resultate in bezug auf Glätte, feinkristallinische Form und Festhaften der Niederschläge lieferte Tannin (1:1500) in den fluoridhaltigen Elektrolyten. Die Abscheidung von Kupfer würdigt C. W. Bennett⁷⁾ unter Besprechung der Verfahren zur Elektrolyse saurer, sowie komplexer alkalischer Lösungen, ferner von Kupferbädern

mit Zusatzstoffen. Derselbe⁸⁾ behandelt in einem weiteren Aufsatz die elektrolytische Fällung von Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinnlegierungen. Die im Anschluß an diese Berichte stattgehabte Besprechung ist namentlich durch den intensiven Austausch praktischer Erfahrungen von Interesse. Als Leitsätze für die Debatte wurden von W. D. Bancroft⁹⁾ nachstehende Thesen gestellt: Schlechte Niederschläge werden durch den übermäßigen Zusatz eines Badbestandteiles oder zu große Krystalle hervorgerufen. Übermäßiger Zusatz irgendeines Bestandteiles kann in seiner Wirkung durch Abänderung der Abscheidungsbedingungen aufgehoben werden, so daß dieser Bestandteil nicht niedergeschlagen werden kann. Mit steigender Stromdichte, Erhöhung der Potentialdifferenz an der Kathode oder Erniedrigung der Badtemperatur verringert sich die Größe der Krystalle. Sie vermindert sich auch, wenn an der Kathodenoberfläche Substanzen vorhanden sind, die von Metall absorbiert werden. Wenn ein Bad bei einer bestimmten Stromdichte eine gute Abscheidung liefert, so läßt sich auch bei einer höheren Dichte ein guter Niederschlag erhalten, vorausgesetzt, daß die Verhältnisse an der Kathodenoberfläche konstant gehalten werden. Verästelungen der Niederschläge treten besonders leicht bei hohem Potentialgefälle der Lösung ein und durch Abscheidungsbedingungen, die die Bildung großer Krystallindividuen begünstigen.

Zur Frage der Kolloidwirkung bei der elektrolytischen Metallabscheidung bedeutet eine Veröffentlichung von R. Marc¹⁰⁾ einen wichtigen Beitrag. Die experimentelle Unterlage bilden Versuche über die Fällung von Blei und Zink aus Acetat-, Fluorsilicat-Formiat-, Benzotat- und Nitratlösung bei Gegenwart von Gummi arabicum, Albumin, Stärke usw. Sie ergaben eine Verfeinerung des Niederschlages auf Zusatz der Kolloidstoffe, dagegen gleichzeitig eine Verschlechterung der Festigkeit und des Zusammenhanges. Die Kornverkleinernde Wirkung ist eine ganz allgemeine Eigenschaft der Kolloide, die von der Adsorption abhängig ist. Ein schwach adsorbierbarer Stoff, wie dies die meisten organischen Körper mit hohen Molekulargewichten sind, kann eine viel günstigere Wirkung ausüben wie ein stark adsorbierbarer, weil bei ihm der Kornverkleinernde Einfluß nicht zu sehr durch eine die Sprödigkeit erhöhende Wirkung beeinträchtigt wird. Zeigt ein Elektrolyt Neigung, große Krystallindividuen zu bilden, so wird zur Erzielung eines feinen Kornes ein bedeutender Kolloidzusatz erforderlich, der aber auch die Sprödigkeit wesentlich steigert. Die Kornverkleinerung ist daher nicht allein ein Maßstab für die technische Verwendbarkeit eines Niederschlages. Nur bei ganz bestimmten Elektrolyten, die geringe Zusätze erfordern, läßt sich ein günstiges Resultat erwarten. Marc führte bei seinen Versuchen mit Hilfe des Interferometers gleichzeitig den Nachweis, daß eine meßbare Abnahme der Konzentration des Kolloidzusatzes auch während mehrstündiger Elektrolyse nicht zu beobachten ist.

Die Untersuchungen von F. C. Mathers und O. R. Overman¹¹⁾ über die Wirkung von Zusatzmitteln in Bleibädern sind bereits im vorjährigen Bericht¹²⁾ erwähnt worden, weshalb an dieser Stelle ein einfacher Hinweis auf die später erschienene deutsche Veröffentlichung¹³⁾ genügt. Über die Wirkung einer Reihe von Zusatzstoffen auf Bleiacetatlösungen, insbesondere über den Einfluß von Salzen der Perchlorsäure berichtet neuerdings F. C. Mathers¹⁴⁾.

⁸⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 250—260 (1913).⁹⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 268 (1913).¹⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **19**, 431 (1913).¹¹⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. **21**, 313 (1912).¹²⁾ Angew. Chem. **26**, I, 441 [1913].¹³⁾ Chem.-Ztg. **37**, 341 (1913).¹⁴⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. Sept. 1913. Angew. Chem. **27**, II, 88 [1914].¹⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 17—23 (1913).²⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 25—97 (1913).³⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 99—152 (1913).⁴⁾ Bll. soc. d'encour. Juli 1912.⁵⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 153—192 (1913).⁶⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 193—232 (1913).⁷⁾ Trans. Am. Elch. Soc. **23**, 233—250 [1913].

In Fortsetzung ihrer bisherigen Arbeiten über die mikro-photographische Wiedergabe elektrolytischer Metallniederschläge besprechen B. Wä s e r und E. H. S c h u l z ¹⁵⁾ auch die Struktur der nach A. S i e m e n s und A. C o e h n erhaltenen magnesiumhaltigen Nickelniederschläge, von Messingabscheidungen aus cyankaliumhaltigen Elektrolyten, ebenso von Elektrolyteisen.

Über galvanotechnische Verfahren im allgemeinen und über die Betriebskontrolle der Bäder verbreitet sich A. W o g r i n z ¹⁶⁾. E. W e r n e r ¹⁷⁾ behandelt die Rentabilität galvanischer Anlagen. Ein zur Geschichte der Galvanotechnik interessantes Dokument ist das jetzt wieder bekannt gewordene, aus dem Jahre 1841 stammende Patent von W. S i e m e n s ¹⁸⁾, das zur galvanischen Vergoldung die in Wasser leicht löslichen Alkaligold-Doppelsalze der unterschwefligen Säure empfiehlt und gleichzeitig vorschlägt, als Goldsud eine Auflösung von Goldoxyd oder metallischem Gold in Cyankalium zu verwenden.

Reinigung und Vorbehandlung.

Über das Beizen von Metallgegenständen und die Beseitigung und Verwertung der hierbei entstehenden Abfallprodukte veröffentlicht A. B a r t h ¹⁹⁾ einen zusammenfassenden Aufsatz. Die verschiedenen in der Praxis zur Anwendung gelangenden Beizmethoden werden besprochen, so die Behandlung mit Säuren ohne Zusatz von Oxydationsmitteln, das Abbeizen mit sauerstoffabgebenden Säuregemischen, den sog. Brennen, und ferner die elektrolytischen Dekapiermethoden, die auf der anodischen Stromwirkung beruhen. Außerdem finden sich ausführliche Angaben über die Rückgewinnung des beim Abbrennen in Lösung gebrauchten Kupfers und über die Unschädlichmachung der in den Waschwässern enthaltenen freien Säuren. Eine Sonderausstellung von Einrichtungen zum Schutze der in Metallbeizereien und Metallbrennereien beschäftigten Personen gegen die schädlichen Wirkungen der nitrosen Gase veranstaltete die Reichsanstalt: S t ä n d i g e A u s s t e l l u n g f ü r A r b e i t e r w o h l f a h r t ²⁰⁾ in Charlottenburg, wobei durch betriebsmäßige Vorführung von verschiedenen Gelbbrennanlagen Gelegenheit geboten wurde, die Beseitigung der bei Vornahme des Metallbrennens auftretenden giftigen Stickoxyde zu beobachten. Bei der Beizanlage der N a t i o n a l - R e g i s t r i e r - K a s s e n G. m. b. H. ²¹⁾ stehen die Gefäße für Beize und Brenne in einem Kaltwasserbad, das gleichzeitig als Spülbad benutzt werden kann. Daneben befindet sich ein Warmwasserbottich zum Spülen. Die salpetrigen Dämpfe werden durch einen Ventilator abgesaugt durch einen Zwischenraum, der sich über die ganze Längswand der Anlage erstreckt und von der Rückwand der Brennkammer und einer im entsprechenden Abstand von ihr eingebauten Vorderwand gebildet wird.

Eine andere Beizanlage mit Entlüftungsvorrichtung hat F. B ä u m l ²²⁾ konstruiert. Bei dieser werden die Steinzeuggefäße mit den Gelbbrenngemischen in einen geteerten, mit Schubfenstern verschließbaren Saugkasten aus Holz gestellt. Die entwickelten nitrosen Gase werden abgesaugt durch eine in das erweiterte Abzugsrohr eingebaute Druckwasserstrahldüse, welche das Wasser in feinem Strahl gegen die Innenwand des Rohres schleudert und hierbei nicht nur eine Beschleunigung des Abgasstromes herbeiführt, sondern gleichzeitig auch den größten Teil der Stickoxyde absorbiert, so daß eine Schädigung durch die abziehenden Gase nicht zu befürchten ist.

Um Bleche vor ihrer Verzinkung abzubeizen, sollen dieselben nach F. A. H a t f i e l d und Ch. R. J a t e s ²³⁾ in heißem Zustande mit Kieselsäure oder einem Silicat behandelt werden. Zweckmäßig wird mit Hilfe von Gummiwalzen

eine Wasserglaslösung aufgetragen; hierauf werden die Bleche bei 700—850° ausgeglüht, wobei das Silicat die oberflächliche Metalloxydschicht auflöst. Nach dem Erkalten kann dieser Überzug auf mechanischem Wege durch Ausrecken, Hämmern oder auch mit dem Sandstrahlgebläse entfernt werden; allenfalls kann ein Nachbeizen mit Flußsäure erfolgen. Den gleichen Zweck wie die Wasserglaslösung erfüllt auch aufgestreute, feingepulverte Schlacke. Die L a n g b e i n - P f a n h a u s e r - W e r k e ²⁴⁾ erhielten ein Verfahren zum Vorbehandeln von eisernen Blechen, Ketten und Drähten geschützt, nach welchem diese Gegenstände als Anoden rasch durch eine konzentrierte, neutrale oder alkalische Lösung von Kochsalz oder Natriumsulfat gezogen werden. Der Elektrolyt wird auf 30—70° erwärmt, und es wird bei einem Elektrodenabstand von 6—8 cm mit einer Stromdichte von 30—40 Amp. pro Quadratdezimeter gearbeitet. Je nach der Warengattung soll eine Durchzugsgeschwindigkeit von 4 bis 15 m pro Minute eingehalten werden. P. M a r i n o ²⁵⁾ benutzt zur anodischen Dekapierung von Eisen und Stahlwaren einen Elektrolyt, der in 100 Tln. 1—3 Tle. Borfluorkalium, 1—3 Tle. Stannofluorid und 1—2 Tle. käufliche Flußsäure enthält. Mit einer Spannung von 2—4 Volt und einer Dichte von 2 Amp. pro 15 Quadratzoll wird zunächst abgebeizt und hierauf durch Polwechsel eine Zinnschicht niedergeschlagen. Nach E. M e r c k ²⁶⁾ erreicht man eine vorzügliche Reinigung von Metallflächen, insbesondere von Schmuckwaren durch Verwendung von alkalischen Laugen, denen Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd abgebende Körper zugesetzt werden. Die Metallflächen sind äußerst wirksame Katalysatoren für Wasserstoffsuperoxyd und lösen eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung aus, die nicht nur mechanisch alle Schmutzpartikeln fortreißt, sondern auch eine chemische Reinigung bewirkt durch Oxydation mancher Verunreinigungen zu alkalilöslichen Säuren und Reduktion von Oxydflecken an Silberwaren. Ein Zusatzpatent ²⁷⁾ sieht den Ersatz der alkalischen Wasserstoffsuperoxyd durch Metallsuperoxyde wie Natrium- oder Bariumsuperoxyd vor. Die mechanisch vorbehandelten Waren werden in eine erwärmte, ca. 8—10%ige Lösung dieser Peroxyde eingehängt, bis aller Schmutz entfernt ist, und das Schäumen nachgelassen hat. Bei Verwendung von Bariumsuperoxyd empfiehlt sich ein Nachspülen in sehr verd. Essigsäure zwecks Beseitigung des anhaftenden Bariumcarbonats. Die Oberflächenreinigung von Silber und anderen leicht anlaufenden Metallen betrifft ein Verfahren von A. R o s e n b e r g ²⁸⁾, und zwar geschieht die Reinigung durch Wasserstoff, der in alkalischer Lösung beim Zusammenbringen des Metallgegenstandes mit einem positiv-elektrischen Metall entwickelt wird. Zu diesem Zwecke wird fein verteiltes Aluminium mit Borax, Soda oder einem anderen alkalischen Salz unter Zusatz von Paraffin u. dgl. zu einem Pulver oder einer Paste vermengt. Beim Eintragen dieses Gemisches in Wasser bleibt das Metallpulver längere Zeit schweben und wirkt gegenüber dem zu reinigenden Metall wie eine große Zahl winziger Anoden. An Stelle eines aus nur einem Metall bestehenden Pulvers können auch Legierungen oder ein mit einem anderen Metall überzogenes Metall Anwendung finden, wobei beabsichtigt ist, daß diese beiden Metalle zunächst unter sich die Reaktion einleiten, welche dann in der Hauptmasse zwischen dem elektropositiven Metall und dem zu reinigenden Silber weiter verläuft. E. T. J. I s s a v e r d e n s ²⁹⁾ bewerkstelligt das elektrolytische Dekapieren von Silber oder silberhaltigen Legierungen, indem er die Gegenstände als Kathoden in ein erwärmtes alkalisches Bad einhängt und als Anoden Platten aus zwei oder mehreren Schichten von Metallen benutzt, die wie Wismut und Aluminium bei der Temperatur des Elektrolyten ein höheres thermoelektrisches Potential als Silber besitzen. Zum elektrolytischen Reinigen empfiehlt A. L e v y ³⁰⁾ eine Auflösung von Blutlaugensalz, die mit Alkali oder Kalk versetzt ist.

¹⁵⁾ Elektrochem. Z. **19**, 304, **20**, 10 (1913).

¹⁶⁾ Österr. Chem.-Ztg. **16**, 188 (1913). Angew. Chem. **26**, II, 707 [1913].

¹⁷⁾ Elektrochem. Z. **20**, 207, 234 (1913).

¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **19**, 151 (1913).

¹⁹⁾ Helios **19**, 457—461 (1913).

²⁰⁾ Angew. Chem. **26**, III, 375 [1913].

²¹⁾ Metalltechnik **39**, 214 (1913).

²²⁾ Elektrochem. Z. **19**, 263 (1913).

²³⁾ D. R. P. 267 567. Kl. 48d.

²⁴⁾ Engl. Pat. 9609 von 1912.

²⁵⁾ Engl. Pat. 20 180 von 1912.

²⁶⁾ D. R. P. 257 990. Kl. 48a. Angew. Chem. **26**, II, 58 [1913].

²⁷⁾ D. R. P. 261 984. Kl. 48a. Angew. Chem. **26**, II, 302 [1913].

²⁸⁾ D. R. P. 267 017. Kl. 48a. Am. Pat. 1 049 603.

²⁹⁾ Franz. Pat. 454 911. Chem.-Ztg. Rep. **37**, 687 (1913).

³⁰⁾ Am. Pat. 1 061 089.

Um Aluminium für nachfolgende Galvanisierung vorzubehandeln, empfiehlt Q. M a r i n o ³¹⁾, dasselbe erst in verd. Kaliumcarbonatlösung, dann in Salpetersäure zu tauchen. Hierauf soll in einem tartrathaltigen Zinnfluoridbad mit schwachem Strom ein Überzug erzeugt werden. An Stelle des Zinns können Silber, Zink oder Cadmium verwendet werden.

Nach dem Verfahren der V e r e l e k t r o c h e m. F a b r i k e n Dr. O. H a h n ³²⁾ soll beim Polieren von Eisen und Stahl im Scheuerfaß dem gelösten Poliermittel ein Zusatz von Cyansalzen gegeben werden, wodurch sich in kürzerer Zeit eine wesentlich bessere Politur erzielen läßt. Gegen die Verwendung von Cyankalium und anderen beim Zusammenreffen mit Säuren Blausäure entwickelnden Stoffen zum Reinigen von Metallgeschirr in Gasthäusern, Heilanstalten usw. richtet sich eine württembergische M i n i s t e r i a l v e r f ü g u n g ³³⁾, welche den Gebrauch derartiger giftiger Putzmittel verbietet.

Über das Vorbereiten nicht metallischer Gegenstände berichtet E. W e r n e r ³⁴⁾, der verschiedene Methoden zum Leitendmachen von Glas und keramischen Erzeugnissen, von Leder, sowie von Pflanzen und Tierkörpern angibt. A. F r e i ³⁵⁾ macht Gegenstände aus Glas, Porzellan, Holz usw. in der Weise leitend, daß er sie mit einem langsam trocknenden Firnis oder wasserunlöslichem Kleister imprägniert und hierauf eine Auflage aus Blattmetall anbringt. Ein Verfahren von A. G ö p f e r t ³⁶⁾ zum Leitendmachen von Asbestzementplatten oder Kunststeinen zwecks Aufbringung eines galvanischen Überzuges ist dadurch gekennzeichnet, daß Graphit oder Metallpulver entweder den Mischungen beigelegt wird, oder daß die Formen damit bestreut werden. Wesentlich soll sein, daß der metallisierende Zusatz vor dem Abbinden gemacht wird.

Bäder und Niederschläge.

Die Abscheidung von Silber in dichter Form gelingt nach einem Verfahren von H. K o e l s c h ³⁷⁾ auch aus saurer Lösung, wenn man dem Bad sauerstoffentwickelnde Stoffe zusetzt. Während bei Spannungen, die höher als 1,4 Volt sind, in salpetersaurer Lösung leicht abbrehbare Krystalle abgeschieden werden, verhindern Superoxyde oder Persalze (Persulfate oder Perborate) diesen Übelstand. Eine neue Masse zu Anreibever Silberungen wird von A u p h e l l e & C o., T h. V e r g n e s und H. J u l l i e n ³⁸⁾ angegeben. Sie besteht aus 1 Teil Silbernitrat, 2 Teilen Cyankalium, 4 Teilen Kreide, Bicarbonat oder Magnesiumsulfat, die durch Zusatz von Glycerin oder Schmierseife Pastenform erhalten, während Englischrot oder Alkali als Dekapiermittel wirken sollen. S. S h o e l d ³⁹⁾ bespricht den Wert des als Neutrol in den Handel kommenden Cyanbariums, das als Regenerierungsmittel für alte cyanidische Gold- und Silberbäder gebraucht wird. Die Fleckenbildung auf galvanisch versilberten Waren ist, wie C. J. B u r g e s s und L. T. R i c h a r d s o n ⁴⁰⁾ nachweisen, größtenteils auf eingeschlossene Cyanidverbindungen zurückzuführen. Sie fanden, daß Cyankalium nur halb so hygroskopisch ist als Cyannatrium, obwohl letzteres von den amerikanischen Galvanisatoren als angeblich weniger hygroskopisch vielfach verwendet wird.

Eine Zusammenstellung von Rezepten zur Ausführung von Vergoldungen in verschiedenen Farbtönen gibt E. W e r n e r ⁴¹⁾, der außerdem die Herstellung von Mattierungen auf Goldwaren beschreibt. Pariser Altvergoldung wird nach G. N i c o l a u s ⁴²⁾ derart vorgenommen, daß man

die Gegenstände erst mattiert, entweder elektrolytisch im galvanoplastischen Kupferbad oder mechanisch durch Absanden oder Mattschlagen. Der Auftrag des Goldüberzuges soll aus einem heißen, nicht zu schwachen Cyanidbad mit mindestens 2 g Gold pro Liter erfolgen, bis der gewünschte stumpfe, lehmige Ton erzielt ist. Zur Vorbehandlung⁴³⁾ der meist aus Hartblei oder Zink gegossenen Goldbronzenwaren vor ihrer Vergoldung wird angegeben, dieselben nach genügender Dekapierung erst in einem heißen cyanidischen Kupferbad mit schwachem Strom leicht zu verkupfern und hierauf aus saurem Bade die Kupferschicht zu verstärken.

A. B a r t h ⁴⁴⁾ bespricht die Herstellung von Verzinkungen unter Anführung aller Bedingungen, die zu beobachten sind, um einen einwandfreien Niederschlag zu erzeugen. Für die bei mangelhaftem Arbeiten und bei Störungen im Bade auftretenden Fehler werden praktische Vorschläge zur Beseitigung mitgeteilt. Ein von E. B a l l e g e e r ⁴⁵⁾ angegebenes Zinkbad besteht im wesentlichen aus Chlorzink, Chlorammonium, Chlornatrium und Weinsäure. Nach einem Verfahren von A. N o d o n und A. L e c a d r e ⁴⁶⁾ soll bei Abscheidung von Zink auf Eisen oder Eisen auf Kupfer zur Vermeidung sekundärer Oxydationsprozesse ein Elektrolyt zur Anwendung gelangen, der außer einem Ammoniumsalz (Chlorammonium) noch geringe Mengen freier Säure (Salzsäure) enthält.

Eine von W. P a l m a e r und J. A. B r i n e l l ⁴⁷⁾ vorgenommene Untersuchung des nach dem Cowper-Coles-Verfahren abgeschiedenen Eisens ergab, daß dasselbe nur sehr geringe Verunreinigungen an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel aufweist; dagegen konnten im unausgeglühten Eisen 0,45% Wasserstoff nachgewiesen werden. Ein geringer Gehalt von Ferrochlorid, aus dem Elektrolyt herrührend, bedingt eine größere Neigung dieser Eisensorte zum Rosten. Nach C. J. R e e d ⁴⁸⁾ gelingt die Abscheidung von Eisen, Kobalt und Nickel aus Sulfatlösung durch Anwendung von Anoden aus schwammigem Blei oder negativen Akkumulatorplatten, welche durch die freierwende Schwefelsäure in Sulfat übergeführt werden. Die Abscheidung des Metalles wird dadurch nicht gehindert. Als Kathodenmaterial kommen Kohle, Kupfer-, Aluminium- oder Nickelplatten in Anwendung.

Dicke Nickelschichten lassen sich nach E. L e v y ⁴⁹⁾ auf elektrolytischem Wege aus einer sauren Nickelsulfatlösung von 10–15° B_e erzielen, wenn dieselbe bei mindestens 3 Volt und 2–3 Amp. pro Quadratdezimeter in heißem Zustande zersetzt wird. Während der Abscheidung tritt an beiden Elektroden Gasentwicklung auf, der Niederschlag ist jedoch gleichmäßiger und dichter als der aus den üblichen Bädern. Zur Herstellung von Nickelröhren soll die Fällung auf hohle Aluminiumkerne erfolgen, die entweder herausgeschmolzen oder mit Ätzkali abgelöst werden können. Von A. B a r t h ⁵⁰⁾ wird ein Aufsatz veröffentlicht über die Fehler von Vernickelungen, wie sie bei schlecht arbeitenden Bädern leicht auftreten. Nach Aufklärung über die Ursachen dieser Störungen werden die Maßnahmen zu ihrer Erkennung und zur Korrektur der Bäder besprochen. Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in galvanoplastischen Kupferbädern eignet sich nach A. W o g r i n z ⁵¹⁾ Methylorange als Indicator.

Über die Herstellung von Zinnüberzügen mit Hilfe der gebräuchlichen Bädervorschriften verbreitet sich E. W e r n e r ⁵²⁾; er erwähnt auch ein neues Verfahren, bei welchem als Elektrolyt eine mit Leim versetzte Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure Verwendung finden soll, die vor dem Gebrauch längere Zeit mit Zinnanoden durchgearbeitet wer-

³¹⁾ Engl. Pat. 2136 von 1912. Am. Pat. 1 045 718.

³²⁾ D. R. P. 266 232. Kl. 48d. Angew. Chem. **26**, II, 689 [1913].

³³⁾ Z. f. öffentl. Chem. **19**, 420 (1913).

³⁴⁾ Elektrochem. Z. **20**, 58 (1913).

³⁵⁾ Engl. Pat. 3266 von 1912.

³⁶⁾ D. R. P. 267 125. Kl. 80b.

³⁷⁾ D. R. P. 268 264. Kl. 48a.

³⁸⁾ Franz. Pat. 452 886. Chem.-Ztg. **37**, 544 (1913).

³⁹⁾ Brass World & Plater's Guide **8**, 406. Angew. Chem. **26**, II, 177 [1913].

⁴⁰⁾ Vers. Am. Inst. Met. Okt. 1913. Angew. Chem. **27**, II, 208 [1914].

⁴¹⁾ Elektrochem. Z. **20**, 84 (1913).

⁴²⁾ Elektrochem. Z. **20**, 263, 296 (1913).

⁴³⁾ Bayr. Ind. u. Gewerbebl. **45**, 55 (1913).

⁴⁴⁾ Helios **19**, 639 (1913).

⁴⁵⁾ Engl. Pat. 11 271 von 1912. Chem.-Ztg. **37**, 337, 548 (1913).

⁴⁶⁾ Franz. Pat. 450 065.

⁴⁷⁾ Metallurg. Chem. Eng. **11**, 197 (1913).

⁴⁸⁾ Metallurg. Chem. Eng. **11**, 348 (1913). Am. Pat. 1 055 652 und 1 055 653; Engl. Pat. 9612 von 1912. D. R. P. 269 927. Kl. 18a.

⁴⁹⁾ Rev. Electrique 1912, 559 nach Elektrochem. Z. **19**, 312 (1913).

⁵⁰⁾ Bayr. Ind. u. Gewerbebl. **45**, 93–94 (1913).

⁵¹⁾ Chem.-Ztg. **37**, 869 (1913).

⁵²⁾ Elektrochem. Z. **20**, 174 (1913).

den muß. Zum elektrolytischen Abscheiden von Bronze gibt R. K r e m a n n ⁵³⁾ ein neues Verfahren an. Als Elektrolyt dient eine wässrige Lösung von Zinnchlorid, Kupfersulfat oder -chlorid, die Cyankalium und Ätznatron enthält. An Stelle des Cyankaliums — aber weniger gut — läßt sich auch Weinsäure oder Seignettesalz in alkalischer Lösung verwenden. Für eine Legierung von 92% Kupfer und 8% Zinn eignet sich ein Bad von folgender Zusammensetzung pro Liter: je 0,1 Mol. Kupfersulfat und Zinnchlorid, 0,24 Mol. Weinsäure und 2,4 Mol. Ätznatron. Zinnreichere Legierungen (35% Zinn : 65% Kupfer) resultieren aus nachstehendem Elektrolyt: 0,017 Mol. Kupfersulfat, je 0,038 Mol. Chlorzinn und Natronhydrat, 0,056 Mol. Cyankalium. Als Anoden sollen abwechselnd solche aus Zinn und Kupfer Verwendung finden; die Spannung wird zu 1,5–2 Volt bei einer Stromdichte von 0,3 Amp. angegeben.

Apparate und besondere Verfahren.

Von G. L e e und W. A. B r a m e ⁵⁴⁾ stammt ein neuer Elektrolysierbehälter, der die Form einer beiderseits gegen die horizontal gestellte Achse konisch zugespitzten Trommel besitzt. Die Anoden hängen in bekannter Weise im Innern der Trommel isoliert von der Achse herab; die Stromzufuhr zu den Kathoden erfolgt durch eine Kontakt-rinne im Trommelmantel. Die Waren werden in einer ähnlich geformten Scheuertrommel vorbehandelt und gelangen von dieser aus über eine geneigte, mit Siebboden versehene Bahn, die als Waschorrührung dienen kann, zur Galvanisier-trommel. Aus dieser können sie über eine gleiche Sieb-rinne in Wasch- und Trockenapparate befördert werden. Um sehr große Arbeitsstücke, bei denen das Eintauchen in ein galvanisches Bad nicht zugänglich ist, zu reinigen oder mit einem Überzug zu versehen, haben L e e und B r a m e ⁵⁵⁾ ferner eine transportable Zelle konstruiert, welche an die zu galvanisierende Fläche luft- und flüssigkeitsdicht angepreßt wird, so daß diese eine Wand der Zelle bildet. Das Haften dieses derart völlig geschlossenen Behälters wird durch die Saugwirkung einer Pumpe erzielt, die gleichzeitig den Elektrolyt durch die Apparatur treibt. Außerdem kann das Anpressen an das Werkstück durch Magnete bewerkstelligt werden. Für runde Säulen dienen zweiteilige Zellen, welche, aufeinandergepaßt, die zu plattierende Fläche umschließen. L e e und B r a m e ⁵⁶⁾ erhielten außerdem einen ringförmigen Elektrolysierapparat geschützt, der in bequemer Weise das Galvanisieren von profilierten Stücken, Federn, Rohrab-schnitten usw. ermöglicht. In den Behälter ist ein Rahmen-gestell eingebaut mit Aufhängevorrichtungen für die Waren, die ebenso wie die Anodenplatten durch Zahnradgetriebe während des Arbeitsganges gedreht werden können. Eine andere Vorrichtung, gleichfalls von L e e und B r a m e ⁵⁷⁾ angegeben, dient zum gleichmäßigen Innengalvanisieren von Röhren und anderen Hohlgegenständen ohne Anwendung innerer Anoden. Die Röhren liegen in einem lang-gestreckten Trog und stehen an beiden Enden mit beson-deren Anodenzellen in Verbindung. Der Elektrolyt zirkuliert, durch Pumpen getrieben, durch die Röhren. F. W e r t h ⁵⁸⁾ erhielt Patentschutz auf eine Vorrichtung zum Galvani-sieren von Röhren und Stäben, bestehend aus einem Schei-benapparat, der gegenüber bekannten Konstruktionen den Vorzug hat, daß die Welle mit einem trommelförmigen Ver-steifungsgerüst ausgestattet ist. Auf diesem sind Anoden-stäbe angebracht, wodurch eine viel gleichmäßigere Plattie-rung erreicht wird, wie bei den vertikal hängenden Anoden. Als eine weitere Verbesserung kommen noch die abgeänderten Tragscheiben in Betracht, bei welchen die Ausschnitte für die Röhren nach Art der Schiffschraubenflügel ausge-bogen sind, um einen ständigen Wechsel der Auflagestelle herbeizuführen. Bei der Bewegungsvorrichtung für die Anoden elektrolytischer und galvanoplastischer Bäder von H. W e l t e ⁵⁹⁾ erfolgt der Antrieb des Anodenrahmens

durch Spindeln mit links- und rechtsgängigen Gewinden, so daß die Anoden eine seitlich hin und her gehende Be-wegung im Bade ausführen. Die Platten tragen seitlich angenietete Hartgummileisten, um eine möglichst inten-sive Zirkulation des Bades zu erzeugen. Der Apparat von L. S c h u l t e ⁶⁰⁾ besteht aus einem kastenförmigen Elek-trolysierbottich, über dessen oberen Rand ein Zahngetriebe angeordnet ist, das zum Bewegen eines die Kathodentrommel umspannenden Radkranzes dient. Die Stromzufuhr zu dem in polygonaler Form aus nichtleitendem Material gebauten Warenbehälter geschieht durch speichenartige Verbindungs-stücke. Zur Herstellung von galvanischen Schutzüberzügen auf Rundspiegeln ist ein Warenhalter in Form eines Ringes mit Kontaktschrauben von C. B o i r r e ⁶¹⁾ konstruiert worden. Ein Apparat von J. S i m p s o n und E. S t o n e ⁶²⁾ ist bestimmt zur Galvanisierung von Drähten und besitzt verschieden hohe Führungsschlitze zum gleichzeitigen Plat-tieren mehrerer Drahtbündel. Bei dem Apparat von H. D. M u r p h y ⁶³⁾ zum Elektroplattieren von Röhren wer-den dieselben parallel zueinander in einen flachen Elektro-lysierbehälter eingeführt und unter Zuhilfenahme einer end-losten Transportvorrichtung durch das Bad befördert und selbsttätig ausgeworfen. Die Herstellung galvanischer Zink-überzüge auf Röhren nach dem Verfahren von W e r t h ⁶⁴⁾ findet sich eingehend in einem Aufsatz beschrieben. Zur Vergoldung der inneren Flächen von bodenlosen Gegen-ständen empfiehlt G. N i c o l a u s ⁶⁵⁾ eine Befestigungs-vorrichtung, mittels welcher die Waren dicht auf eine Grundplatte aufgedrückt werden und gleichzeitig Stromzu-fuhr erhalten zur Elektrolyse der in den Hohlraum eingefüll-ten Badlösung.

Im Anschluß sei das Verfahren von H. Ö t t i n g e r ⁶⁶⁾ erwähnt, das zur galvanischen Herstellung von Blechen in bestimmter Form dient. Es ist gekennzeichnet dadurch, daß man eine der gewünschten Form der Bleche entspre-chende isolierende Zeichnung in dünnen Strichen auf die Kathode aufträgt und dabei die letztere so groß wählt, daß die an ihren Rändern auftretenden Verdickungen des Nie-derschlages außerhalb der Umrißzeichnung fallen. Um meh-rere solcher Metallfolien aufeinander abscheiden zu können, ohne dieselben vor der Unterlage ablösen zu müssen, ver-sieht man den ersten Metalniederschlag mit einer leitenden Oxydschicht oder einem leitend gemachten beliebigen anderen Überzug. Darauf kann wieder eine Metallausscheidung folgen, bis schließlich unter Wiederholung des angeführten Arbeits-ganges eine dicke Lage solcher Niederschläge resultiert, die alle die gleiche Form der aufgetragenen Zeichnung besitzen. Das Trennen der einzelnen Folien voneinander geschieht zweckmäßig durch schwaches Erhitzen. Um den Überzug galvanisch verzinnter Bleche dicht zu machen, tauchen B. L ö w y und F. M ü l l e r ⁶⁷⁾ dieselben in ein Bad von Paraf-fin oder ähnlichen Stoffen, dem Zusätze gewisser Substanzen, wie Natriumacetat, Chlorzink, Ammoniumnatriumphosphat usw. gemacht sind. Diese letzteren haben den Zweck, die Tropfenbildung des Zinnüberzuges bei Eintritt des Schmel-zens aufzuhalten, so daß die Metallaufgabe auch in geschmol-zenem Zustande über die ganze Unterlagsfläche ausgebreitet bleibt. Die Bleche kommen nach dieser Vorbehandlung noch heiß durch Polierwalzen, wodurch die Verzinnung glänzend, dicht und porenfrei wird.

Speziell die Herstellung von Elektrotypen betreffen die nachfolgenden Verfahren. A. L e u c h t e r ⁶⁸⁾ verwendet zum gleichzeitigen Niederschlagen von Nickel und Eisen einen Elektrolyt aus Ferrosulfat und Anoden aus Nickel. Zum Verstärken der Kupfer- oder Nickelschicht bei Elektro-typieplatten versieht J. M u r r a y ⁶⁹⁾ dieselben vor dem Ablösen aus der Wachsförmigkeit mit einem galvanischen Blei-

⁵³⁾ D. R. P. 267 718. Kl. 48a.

⁵⁴⁾ Engl. Pat. 13 746 von 1912.

⁵⁵⁾ Engl. Pat. 26 504 von 1912.

⁵⁶⁾ Engl. Pat. 26 255 von 1912.

⁵⁷⁾ Engl. Pat. 23 096 von 1912.

⁵⁸⁾ D. R. P. 257 389. Kl. 48a.

⁵⁹⁾ D. R. P. 255 365. Kl. 48a.

⁶⁰⁾ Am. Pat. 1 077 646.

⁶¹⁾ Engl. Pat. 28 506 von 1911.

⁶²⁾ Engl. Pat. Nr. 9118 von 1912.

⁶³⁾ Am. Pat. 1 079 427.

⁶⁴⁾ Elektrochem. Z. 19, 353; 20, 26, 54, 84 (1913).

⁶⁵⁾ Elektrochem. Z. 19, 233 (1913).

⁶⁶⁾ D. R. P. 259 620. Kl. 75c. Angew. Chem. 26, II, 344 [1913].

⁶⁷⁾ D. R. P. 267 375. Kl. 48a. Engl. Pat. 2423 von 1912.

⁶⁸⁾ Engl. Pat. 9075 von 1913. Am. Pat. 1 026 628.

⁶⁹⁾ Engl. Pat. 8746 von 1912.

niederschlag. Von R. Hoe Co. und F. G. Lougee⁷⁰⁾ wurden neue maschinelle Vorrichtungen konstruiert, die zum Graphitieren der Platten dienen.

Zum Rostschutz von Eisen- und Stahlwaren, namentlich von Fahrradteilen, soll sich ein von W. F. u. h. a. k. e⁷¹⁾ angegebenes Verfahren eignen, nach welchem man die Gegenstände erst mit einem Schmelzübergang aus Zink oder einer Zinkbleilegierung versieht und hierauf eine galvanische Kupferschicht anbringt und diese schließlich vernickelt. Zu gleichem Zweck empfiehlt S. h. O. C. o. w. p. e. r. C. o. l. e. s⁷²⁾, auf Eisengegenständen erst eine dicke Schicht von elektrolytischem Eisen niederzuschlagen und dieselbe zu verzinken. Der Niederschlag kann aus einem gemeinsamen Elektrolyten aus Eisen- und Zinksulfat erfolgen, wenn die Stromstärke erst schwach genommen und dann verstärkt wird. Zur Erhöhung der Haltbarkeit können die Überzüge noch erhitzt werden.

Farbige Niederschläge.

E. B. e. u. t. e. l⁷³⁾ hat die auf Erzeugung bunter Farbtöne abzielenden Metallsude, die sog. Lüstersude einer Untersuchung unterworfen. Für den Lüstersud nach P. u. s. c. h. e. r aus Bleiacetat und überschüssigem Natriumthiosulfat konnte er feststellen, daß der Anfärbvorgang als ein elektrochemischer Prozeß aufzufassen ist und auf der kathodischen Abscheidung äußerst dünner Blättchen von Schwefelblei beruht. Irisierende Färbungen auf Zinn lassen sich nach E. N. ä. f⁷⁴⁾ erzielen, wenn man dasselbe bei genügend hoher Stromdichte anodisch behandelt. Die vorher angeätzte Zinnfläche wird hierbei nach kurzer Zeit passiv, es lagern sich Partikel kolloidaler Zinnsäure derart ab, daß sie das Farbenspiel dünner Blätter zeigen. Weißblech kann auf diese Weise zu gelb, rot und blau schillerndem Effektblech gemacht werden. Beispielsweise soll in einem 20° warmen Bad von 3,5% Zinn und 2,5% freiem Ätznatron mit einer Dichte von 5 Amp. oder in einem solchen von 2% Zinn und 10% Ätznatron mit 12 Amp. elektrolysiert werden. Verschiedene Rezepte zur Herstellung schwarzer Nickelüberzüge auf galvanischem Wege finden sich in einer von E. W. e. r. n. e. r⁷⁵⁾ gemachten Zusammenstellung. Zum Rotfärben kupferner oder verkupfter Gegenstände dient ein Verfahren von C. D. i. t. t. r. i. c. h⁷⁶⁾, nach welchem dieselben erst galvanisch mit einem Überzug von Blei oder Bleisuperoxyd versehen und hierauf in eine Schmelze eines nitrat- oder nitrithaltigen Salzgemisches getaucht werden.

Anodisches Ablösen von Metallüberzügen.

Nach einem Vorschlag von M. O. W. u. r. m. b. a. c. h⁷⁷⁾ werden plattierte Metallabfälle, deren Grundmetall (Eisen) nicht von Ammoniak angegriffen wird, als Anoden in einem Elektrolyt aus Ammoniumsulfat behandelt. Hierbei gehen Zinn, Nickel und Zink als Ammoniumdoppelsalze in Lösung und scheiden sich an den Kathoden wieder ab. G. M. i. c. h. a. u. d. und E. D. e. l. a. s. s. o. n⁷⁸⁾ verwenden zur Raffination von Zinnabfällen und Weißblech einen Elektrolyt, der 80 g Zinnchlorür, 10 g Chlormagnesium und so viel Borsäure enthält, daß eine Lösung von 20° Bé. resultiert. Die Abfälle werden als Anoden in einen flachen, filzgefütterten Korb gebracht; als Kathoden dienen Kupferplatten, die in den Boden der Elektrolysezelle eingelassen sind. Der Elektrolyt wird zur Abstumpfung überschüssiger Säure und zur Sättigung stets durch einen mit Zinnabfällen angefüllten Behälter geleitet. Das ausgeschiedene Metall wird automatisch durch Schaber von den Kupferplatten abgestrichen. Bei dem Entzinnungsverfahren von A. D. r. o. g. o⁷⁹⁾ werden die Weißblechabfälle

in einer Anodenzelle mit einer chlorhaltigen Manganchlorürlösung behandelt, welche Zinn aufnimmt, das im Kathodenraum wieder abgeschieden wird. C. N. o. d. o. n⁸⁰⁾ benutzt zur Wiedergewinnung von reinem Zinn aus Zinnabfällen einen wässrigen Elektrolyt aus 6% Natriumfluorid und Salzsäure von 1–2° Bé. und 0,5% Natriumphosphat oder Fluorophosphat, -borat oder -silicat. Die Zersetzung wird in Kästen aus Hartblei vorgenommen, die außen mit geteertem Holz umkleidet sind, und deren Metallwandung zugleich als Kathode dient. Das Entzinnungsgut wird in Rahmen aus geteertem Holz in die Zelle eingehängt. [A. 165.]

Jährlicher Bericht des Internationalen Komitees für Atomgewichte für 1915.

(Eingeg. 14./11. 1914.)

Der Vorstand der Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften, welcher die Atomgewichtskommission nun angeschlossen ist, empfahl in der Zusammenkunft vom September 1913, daß der jährliche Bericht im August abgeschlossen werden sollte. Der gegenwärtige Bericht ist demgemäß entsprechend dieser Empfehlung fertig gestellt worden, wenn auch Verzögerungen infolge der Korrespondenz seine gleichzeitige Veröffentlichung in allen Ländern verhindern mögen¹⁾.

Seit dem Bericht für 1914 ist eine Anzahl neuer Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht worden. Diese können folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden:

Silber, Schwefel und Chlor. S. c. h. e. u. e. r²⁾ löste reines Silber in Schwefelsäure, sammelte und wog das abgegebene Schwefeldioxyd. Das gewogene Silbersulfat wurde dann durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff in Chlorid übergeführt. Drei Verhältnisse wurden dergestalt ermittelt, welche die drei gesuchten Atomgewichte unabhängig von allen früheren Bestimmungen ergeben. Die erhaltenen Resultate sind:

$$\text{Ag} = 107,884, \text{S} = 32,067, \text{Cl} = 35,460.$$

Der Wert für Silber ist ziemlich hoch, die anderen Werte stimmen mit allgemein angenommenen überein.

Calcium. O. e. c. h. s. n. e. r. d. e. C. o. n. i. n. c. k³⁾ hat das Atomgewicht des Calciums durch Umwandlung des Carbonats in das Sulfat bestimmt. Er findet den Wert $\text{Ca} = 40,13$.

Barium. Gleichfalls von O. e. d. e. C. o. n. i. n. c. k⁴⁾ neu bestimmt. Bariumcarbonat wurde in Salpetersäure gelöst, das entwickelte Kohlendioxyd wurde gewogen. Der gefundene Wert war $\text{Ba} = 137,36$.

Kupfer. Das Atomgewicht wurde von O. e. d. e. C. o. n. i. n. c. k. und D. u. c. e. l. l. i. e. z. bestimmt⁵⁾. Kupfer wurde durch Salpetersäure oxydiert, das Oxyd gewogen. In fünf Versuchen wurden gefunden $\text{Cu} = 63,523$ bis $63,605$, im Mittel $63,549$. Diese Atomgewichtsbestimmungen von O. e. d. e. C. o. n. i. n. c. k. sind in sehr kurzer Form publiziert, ohne daß Angaben über die Einzelheiten sich vorfinden, die sonst als wesentlich angesehen werden. Wie wurden die Stoffe gereinigt? Sind die Gewichte auf das Vakuum reduziert worden?

Cadmium. Q. u. i. n. n. und H. u. l. e. t. t⁶⁾ haben das Atomgewicht des Cadmiums durch Elektrolyse des Chlorids und Bromids wiederbestimmt. In beiden Reihen wurde das Cadmium im Quecksilber aufgefangen und gewogen. Aus dem Chlorid ergab sich mit $\text{Cl} = 35,458$, $\text{Cd} = 112,32$. Aus dem Bromid mit $\text{Br} = 79,92$, $\text{Cd} = 112,26$. Diese Werte stimmen mit den früher von P. e. r. d. u. e. und H. u. l. e. t. t. und von L. a. i. s. d. und H. u. l. e. t. t. gefundenen gut überein, sind aber viel niedriger als der Wert von B. a. x. t. e. r., welcher in der Tabelle angenommen worden ist. Die Ursache der Differenz muß noch aufgeklärt werden, sie liegt voraussichtlich

⁷⁰⁾ Engl. Pat. 1968 und 1969 von 1912.

⁷¹⁾ Engl. Pat. 4125 von 1912.

⁷²⁾ Engl. Pat. 26 484 von 1911. Franz. Pat. 453 605. Chem.-Ztg. **37**, 364, 544 (1913).

⁷³⁾ Angew. Chem. **26**, I, 700 [1913].

⁷⁴⁾ D. R. P. 260 304. Kl. 84a.

⁷⁵⁾ Elektrochem. Z. **20**, 25 (1913).

⁷⁶⁾ D. R. P. 260 092. Kl. 48d. Angew. Chem. **26**, II, 366 [1913].

⁷⁷⁾ Engl. Pat. 21 052 von 1911. Chem.-Ztg. **37**, 364 (1913).

⁷⁸⁾ Franz. Pat. 435 936 und Zus.-Patt. 16 388 und 16 417. Engl. Pat. 20 557 von 1912. Chem.-Ztg. **37**, 119 (1913).

⁷⁹⁾ Franz. Pat. 455 162. Chem.-Ztg. **37**, 687 (1913).

⁸⁰⁾ Engl. Pat. 24 203 von 1912.

¹⁾ In Deutschland wird nach wie vor die neue Tabelle mit dem Kalenderjahr veröffentlicht und in Gebrauch genommen. W. O.

²⁾ Ar. Sci. Phys. Nat. [4] **36**, 381.

³⁾ Bull. Acad. Belg. 1913. 222.

⁴⁾ Rev. chim. pure et appl. **16**, 245.

⁵⁾ Rev. chim. pure et appl. **16**, 122.

⁶⁾ J. Phys. Chem. **17**, 780.