Nach Ostermann und Lacroix¹⁾ kann man reines *Nickel* oder dessen Legierungen dauernd unmagnetisch machen durch Zusammenschmelzen mit *Chrom*. Eine in Ausdehnung, Elastizität und Bearbeitungsfähigkeit dem Stahl gleiche Legierung erhält man aus

80	Teilen	Nickel,
15	„	Chrom,
4	„	Platin,
0,6	„	Blei,
0,2	„	Zinn,
0,2	„	Zink.

1) H. Ostermann und Ch. Lacroix, »Nichtmagnetische Chromnickellegierungen« (D. R. P. Nr. 48622), Zeitschr. f. angewandte Chemie 1889, S. 550.

Nickel beginnt seine magnetischen Eigenschaften bereits bei einem Gehalt von 3% Chrom zu verlieren und ist bei 10% vollkommen unmagnetisch.

EINIGE BEOBACHTUNGEN ÜBER ERSCHEINUNGEN BEI DER ELEKTROLYSE VON KUPFERSULFATLÖSUNGEN.

Von F. Foerster.

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Haber erwähnt in seinem „Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ bei Besprechung der Herstellung galvanoplastischer KupfERNIEDERSCHLÄGE¹⁾ eine Arbeit des Freiherrn v. Hübl, welche dieser über den genannten Gegenstand im k. u. k. militär-geographischen Institute in Wien ausführte, und welche im Jahre 1886 in den „Mitteilungen“ dieses Institutes erschienen ist²⁾. Bei der geringen Verbreitung der letzteren ist uns diese Arbeit zu unserem Bedauern entgangen, als O. Seidel und ich³⁾ vor einiger Zeit die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen zum Gegenstand einer Untersuchung machten. Einige der von uns als allgemein bekannt angenommenen und dann näher erörterten Tatsachen hat v. Hübl auf breiter Versuchsgrundlage festgestellt, und ich bin Herrn Kollegen Haber zu Dank verpflichtet, dass er mich in den Stand gesetzt hat, auf diesen Umstand hinzuweisen und den hohen Wert der v. Hüblschen Untersuchung für die Erkenntnis der Einzelheiten bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen hervorzuheben. Es giebt mir dies zugleich willkommene Gelegenheit, einige im Anschluss an die früheren Versuche gemachten Beobachtungen mitzuteilen, zu deren eingehen-

derer Verfolgung mir freilich die erwünschte Musse bisher immer gefehlt hat.

v. Hübl bespricht zunächst den grossen Unterschied in der Struktur des Kathodenkupfers, wenn es einerseits aus schwach basischer oder neutraler Sulfatlösung in grobkörniger, mehr oder weniger brüchiger Form, andererseits aus einer schwach oder stark angesäuerten Lösung in fein krystalliner, zäher Beschaffenheit zur Abscheidung gelangt. Seidel und ich sprachen, auf unsere Beobachtungen gestützt, die Vermutung aus, dass das bei der Elektrolyse neutraler Kupfersulfatlösungen an der Kathode kaum jemals ganz fehlende Kupferoxydul dieses so auffallend verschiedene Verhalten veranlasse. Man muss daneben freilich auch die Möglichkeit nicht ausser Betracht lassen, dass die freie Säure an sich schon die Krystallisation des entladenen Kupfers in dem Sinne beeinflussen könnte, dass besonders zahlreiche, gleichartige Kryställchen entstehen, welche sich zu einem sehr innigen Zusammenhange vereinigen. Dass die Natur der Lösungen die Form, in welcher die Metalle durch den Strom abgeschieden werden, in hohem Maasse zu beeinflussen vermag, ist ja an den verschiedensten Beispielen lange bekannt.

Das bei hoher Stromdichte aus neutraler wie aus saurer Lösung an Stelle zusammenhängender Kupferbleche abgeschiedene, sandige bis schwammige, meist dunkel gefärbte Kupfer tritt nach den Mitteilungen v. Hübls bei um so niedriger Stromdichte auf, je geringer die Kon-

1) S. 294.

2) Mitteilungen des k. u. k. militär-geographischen Institutes 6, S. 51, 1886.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 14, S. 106.

zentration der die Kathode bespülenden Kupferlösung ist. Eingehend bespricht dann v. Hübl die aus diesem Befunde sich ergebende Notwendigkeit, durch hinreichende Bewegung während der Elektrolyse die durch diese letztere bewirkte Entmischung des Elektrolyten immer wieder aufzuheben. Die Angaben v. Hübls haben Seidel und ich bestätigt und zugleich nachgewiesen, dass die Entstehung dieses pulverigen Kupfers nicht auf eine Mitwirkung von Kupferoxydul zurückzuführen ist. v. Hübl erklärt sie durch das Auftreten eines Hydrürs im Kupfer, welches sich bilde, sobald bei der herrschenden Lösungskonzentration und Stromdichte freier Wasserstoff an der Kathode aufzutreten vermag. Dass das aus sehr verdünnten Lösungen elektrolytisch abgeschiedene schwarze Kupfer Wasserstoff aufzunehmen vermag, und zwar nicht in der Form des Wurtzschen Kupferwasserstoffs, ist von Mylius und Fromm¹⁾ nachgewiesen. Auch in einem zusammenhängenden, freilich sehr brüchigen Elektrolytkupfer aus Sulfatlösung fand Lenz²⁾ 4,4 Volumina eines Gasgemenges, welches 77,3 % H , 8,4 % CO , 11,1 % CO_2 und 3,2 % Wasserdampf enthielt. Auch Soret³⁾ beobachtete im Elektrolytkupfer Wasserstoff und Kohlensäure (infolge von deren Wechselwirkung bei der zum Austreiben der Gase benutzten erhöhten Temperatur gelegentlich Kohlenoxyd gefunden wurde). Die Menge des Wasserstoffs verminderte sich (ähnlich wie es Lenz für das elektrolytische Eisen fand) in dem Maasse, als die Elektrolyse fortschritt. Kupferniederschläge aus saurer Lösung enthielten auch bei stark schwankendem Säuregehalt des Elektrolyten etwa gleiche Gasmengen, die aber mit steigender Temperatur abnahmen und stets zu ungefähr $\frac{5}{6}$ aus H , $\frac{1}{6}$ aus CO_2 bestanden. Das aus neutraler Lösung gewonnene Kupfer gab sehr viel mehr Kohlensäure enthaltende Gasmenge, welche darin bis auf 90 % sich anreicherte, wenn die Temperatur auf 30° stieg. Das Kupfer, dem dieses Gas entstammte, erschien verästelt und war äusserst spröde, ein Umstand, der seinem Kohlensäuregehalt zugeschrieben wird, während ein wechselnder

Wasserstoffgehalt als für die mechanischen Eigenschaften des Elektrolytkupfers unwesentlich angesehen wird. Das Auftreten kohlenstoffhaltiger Gase ist bei diesen Beobachtungen so rätselhaft, dass eine gründliche Prüfung der ganzen Angelegenheit von grossem Interesse wäre.

Waren durch die vorher erörterten Beobachtungen die Bedingungen für die Gewinnung gleichmässiger galvanischer Kupferniederschläge in grossen Zügen umgrenzt, so handelte es sich nun weiter für v. Hübl darum, im einzelnen festzustellen, welche Stromdichte und Badkonzentration für die Erzielung von galvanischen Kupferniederschlägen von möglichst günstigen mechanischen Eigenschaften am geeignetsten wären. Es zeigte sich, dass die Festigkeit sowohl wie die Härte des Elektrolytkupfers unabhängig von der Badkonzentration wuchsen, wenn die Stromdichte stieg, und bei dem für 20proz. Kupfersulfatlösung praktisch noch zulässigen Werte von 2,2 bis 3 Amp/qdm (0,022 bis 0,03 Amp/qcm) ihren Höchstbetrag erlangen.

Die elastische Streckung erwies sich bei Kupfer aus 20proz. Sulfatlösung bei 1 bis 1,5 Amp/qdm (0,01 bis 0,015 Amp/qcm) am bedeutendsten, bei verdünnterer Lösung nahm sie ab und war bei 0,85 Amp/qdm (0,0085 Amp/qcm) grösser als bei 1,5 Amp/qdm.

Die Zähigkeit wurde am grössten noch unter 0,6 Amp/qdm (0,006 Amp/qcm) für Kupfer aus 20proz. Sulfatlösung gefunden.

Als einen weiteren, sehr wichtigen Faktor, welcher die mechanischen Eigenschaften des aus saurer Lösung abgeschiedenen Elektrolytkupfers bestimmt, haben dann Seidel und ich¹⁾ die Temperatur des Elektrolyten nachgewiesen. Es zeigte sich, dass bei 40° gewonnenes Kupfer besonders fein und gleichmässig krystallisiert war und eine hohe Zähigkeit besass. Ich habe mir die zahlenmässige Feststellung dieser Verhältnisse angelegen sein lassen.

Zu diesem Zweck war es notwendig, grössere, möglichst gleichmässige, starke Kupferbleche elektrolytisch zu erzeugen. Als Elektrolyt diente eine 125 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure in 1 Liter enthaltende Lösung, welche sich in einem etwa 3 Liter fassenden Glastroge befand und durch ein Mylius-Frommsches Rührwerk

1) Berichte 27, 647.

2) Ergänzungsband 5 zu Poggend. Annalen (1871), S. 256 bis 257.

3) Compt. rend. 108, 1298.

1) a. a. O. S. 137.

in Bewegung gehalten werden konnte. Das Gefäss stand in einem grossen gusseisernen Topf, welcher als Wasserbad diente; durch sorgfältige Einregulierung eines Bunsenbrenners konnte die Temperatur bis auf $\pm 1^\circ$ beliebig lange auf der gewünschten Höhe konstant gehalten werden. Der Ersatz des aus dem Elektrolyten verdampfenden Wassers geschah durch die von mir früher beschriebene Anordnung einer Mariotteschen Flasche¹⁾. Von dem vor Beginn der Versuche in grösserem Maassstabe hergestellten Elektrolyten wurde zu jedem Versuch ein neuer Anteil angewandt.

Die Elektroden wurden senkrecht in die Lösung eingehängt, die Kathode zwischen zwei Anoden. Diese bestanden aus 2 mm starkem, gewöhnlichem Handelskupfer und wurden in Pergamentpapier eingenäht; jene war ein 13×13 qcm grosses, 0,5 mm starkes Feinkupferblech. Sie wurde so geschnitten, dass sie in der Mitte ihres oberen Randes ein etwa 3 cm breites Ansatzstück behielt, mit dessen Hilfe sie an einem Glasstab aufgehängt und auch mit der Stromzuführung verbunden werden konnte. Ausserdem wurde sie an den senkrechten Rändern durch geeignet gebogene Glasstäbe möglichst genau in der Mitte des Trogas in gleichmässiger Entfernung (etwa 2,5 cm) von den beiden Anoden gehalten. Damit der Aufhängebügel der Kathode an der Stelle, an welcher er aus der Lösung heraustrat, nicht durch die gleichzeitige Einwirkung des Elektrolyten und des Luftsauerstoffs in der Wärme schnell durchgefressen würde, erhielt er vor Beginn der eigentlichen Elektrolyse stets eine besondere, starke galvanische Verkupferung.

Die Elektrolyse wurde mit einer kathodischen Stromdichte von ca. 1 Amp/qdm (0,01 Amp/qcm), d. h. mit einer Stromstärke von 3,5 Amp., so lange fortgesetzt, bis die Anoden nahezu aufgezehrt waren, die Kathode also auf beiden Seiten einen fast 2 mm starken Kupferbeschlag aufwies. Seine Stärke war bei nicht zu langsamem Gange des Rührwerks über die ganze Fläche hin eine recht gleichmässige. Die so gewonnenen Kupferbleche waren leicht vom ursprünglichen Kathodenblech zu entfernen. Sie zeigten auf der äusseren Oberfläche schön kry-

stalline Struktur, welche bei den in der Kälte erhaltenen Platten erheblich grobkörniger erschien als bei den aus erwärmter Lösung gewonnenen.

Die Untersuchung ihrer mechanischen Eigenschaften hat Herr Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Hartig gütigst im hiesigen Institut für mechanische Technologie ausführen lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Es wurden dazu aus den Kupferblechen Streifen geschnitten und solche ausgewählt, welche hinsichtlich ihrer Stärke einander möglichst nahe standen. Diese wurden im Reuschschen Zerzeissapparat der Zerzeissprobe unterworfen. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind im folgenden angegeben und bedeuten Mittelwerte aus je vier Bestimmungen. Zum Vergleich ist das Ergebnis einer von H. Fischer¹⁾ ausgeführten, entsprechenden Messung an einem aus Mansfelder Elektrolytkupfer gezogenen Drahte angeführt.

Temperatur des Elektrolyten	Mittlere Bad- spannung	Festigkeit (Reisslänge in km)	Zähigkeit (Bruchdehnung in %)
20 ⁰	0,32 Volt,	2,15,	9,12,
40 ⁰	0,25 „	2,67,	26,00,
60 ⁰	0,20 „	2,69,	13,5,
Aus Elektrolytenkupfer gezogener Draht		{ 2,83,	31,0.

Diese Zahlen bestätigen die durch Biegeversuche an einer ganzen Anzahl bei 35 bis 40⁰ niedergeschlagener Proben von Elektrolytkupfer gemachte Erfahrung, dass bei dieser Temperatur ganz besonders zähes Kupfer erhalten wird; sie zeigen ferner, dass eine weitere Steigerung der Temperatur des Elektrolyten bis auf 60⁰ wieder einen Rückgang der Zähigkeit zur Folge hat, und dass bei höherer Temperatur festeres Kupfer zu gewinnen ist als bei etwa 20⁰. Immer aber bleiben die mechanischen Eigenschaften des Elektrolytkupfers hinter denen von bearbeitetem Reinkupfer noch erheblich zurück; sie kommen diesem, wie man sieht, am nächsten, wenn man den Elektrolyten auf 35 bis 40⁰ hält, und diese Temperatur muss als die günstigste gelten für die Erzeugung von Elektrolytkupfer von möglichst guten mechanischen Eigenschaften.

Worin dieser merkwürdige Einfluss der Badtemperatur besteht, muss dahingestellt bleiben.

1) Diese Zeitschrift 4, S. 161.

1) Civilingenieur 1884, S. 398.

Die Möglichkeit, dass die Anwesenheit oder Abwesenheit kleiner Mengen gasförmiger Verunreinigungen, z. B. von Wasserstoff, hier ausschlaggebend wäre, wird von Soret zwar verworfen, aber ohne Angabe irgend einer Begründung; es wäre ja auch denkbar, dass die Temperatur der Lösung auf Grösse und Gleichmässigkeit des Krystallkorns des sich ausscheidenden Kupfers und damit auf dessen Gefüge bestimmend wirkt. Wie gross der Einfluss der Beschaffenheit der Lösung auf die Struktur der Kupferniederschläge sein kann, zeigen zwei Versuche, bei denen die dem Kupfersulfat äquivalente Menge von Natriumsulfat ausser der sonst benutzten freien Schwefelsäure im Elektrolyten gelöst wurde.

Temperatur des Elektrolyten	Festigkeit (Reisslänge in km)	Zähigkeit (Bruch- dehnung in %)
20°	2,46,	15,2,
40°	1,96,	10,82.

Hier also ist eine erhöhte Badtemperatur für die mechanischen Eigenschaften des Kupfers schädlich; das unter diesen Umständen bei 40° erhaltene Kupfer zeigt auch an seiner Oberfläche besonders grosse, wohl ausgebildete Krystalle.

Es sei im Anschluss an diese Beobachtungen noch einiger weiteren bei diesen Versuchen gefundenen Thatsachen gedacht, welche sich auf die Beschaffenheit des Anodenschlammes beziehen.

Bei einer Stromdichte von 0,3 Amp/qdm (0,003 Amp/qcm) wurden aus 0,5 kg des von mir benutzten Anodenkupfers bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3,7 g eines 60 bis 70% Cu (zum Teil in Gestalt von Cu_2O) enthaltenden rotbraunen Anodenschlammes gewonnen, während unter denselben Bedingungen, aber bei 40°, 1,2 g eines hellgrauen, im wesentlichen aus Silber, Blei, Bleisulfat und Antimonverbindungen bestehenden, nur wenige Hundertteile von Kupfer noch enthaltenden Schlammes zurückblieben. Bei einer Stromdichte von 1 Amp/qdm (0,01 Amp/qcm) aber war bei 20° und bei 40° die Menge und die Zusammensetzung des Anodenschlammes dieselbe, nämlich im Mittel 2,5 g (mit etwa 10% Ag) auf 1 kg Anodenkupfer. Ist diese Erscheinung eine allgemeine auch bei verschiedenen Anodenkupfern, worüber mir zur Zeit keine Erfahrungen zu Gebote stehen, so würde der Uebergang von den früher in der Kupferraffinerie gebräuchlichen

niedrigen Stromdichten zu den heute benutzten höheren u. a. auch eine erhebliche Vereinfachung in der Aufarbeitung des Anodenschlammes auf die Edelmetalle im Gefolge gehabt haben.

Steigert man die Temperatur der Kupfersulfatlösung auf 60°, so nimmt die Menge des Anodenschlammes sehr erheblich zu und beläuft sich dann auf etwa das 20fache des oben erwähnten Betrages bei 1 Amp/qdm Stromdichte. Aus dem in den Anodenumhüllungen sich befindenden Pulver lässt sich ein kleiner Teil abschlämmen, welcher nach Menge und Aussehen dem vorher beschriebenen grauen Anodenschlamme entspricht. Die zurückbleibende Hauptmenge besteht aus glänzenden, wohl ausgebildeten Kupferkryställchen. Da das angewandte Anodenkupfer gewalzt war, können diese ihm kaum entstammen. Vielmehr dürfte die schon bei gewöhnlicher Temperatur recht wahrscheinliche Neigung des Kupfers, als Anode einwertige Kuproionen in kleiner Menge in seine Sulfatlösung zu entsenden¹⁾, in der Wärme eine Steigerung erfahren, und so die in der unmittelbaren Nähe der Anode durch die Pergamentumhüllung abgeschlossene Lösung an Kuprosulfat übersättigt werden, wodurch dessen Umsetzung im Sinne der Gleichung $2Cu^+ = Cu^{++} + Cu$ ($Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$) nach früheren Beobachtungen²⁾ veranlasst wäre. Ein unmittelbarer Beweis für diese Annahme liess sich bisher nicht erbringen, zumal die als Kuproionen in die Lösung übergehenden Anteile des Anodenkupfers immer noch verhältnismässig sehr klein sind.

Gestützt aber wird diese Auffassung durch ganz analoge Beobachtungen von Wohlwill³⁾, welcher fand, dass bei 70° eine Goldanode in eine salzsaure Goldchloridlösung zum Teil einwertiges Gold entsendet, und dass die Auroionen in der Lösung sich unter Abscheidung glänzender Goldflittern in Auriionen verwandeln: $3Au^+ = Au^{+++} + 2Au$ ($2AuCl = AuCl_3 + 2Au$). Ferner fand Hittorf⁴⁾, dass das Chrom in der Kälte als sechswertig, in der Hitze aber als

1) Foerster und Seidel, a. a. O. S. 128 u. ff.

2) Ebenda S. 120.

3) Diese Zeitschrift 4, 405 u. ff.

4) Diese Zeitschrift 4, 486.

zweiwertig z. B. in eine Alkalichloridlösung geht, und ich kann hinzufügen, dass Mangan, welches ja nach Lorenz¹⁾ an der Anode bei gewöhnlicher Temperatur Uebermangansäure bildet, in der Hitze ebenfalls mit geringerer Wertigkeit sich anodisch auflöst.

Wegen der so starken Verunreinigung des Anodenschlammes mit Kupfer erscheint es somit bei der elektrolytischen Kupferraffination als nicht unbedingt empfehlenswert, zu versuchen, durch eine bedeutendere Temperatursteigerung des Elektrolyten, z. B. auf 60°, an Spannung zu sparen²⁾. Es möchte sogar zu bezweifeln sein, ob die Anwendung auch nur bis 40° erwärmter Elektrolyte in der Kupferraffinerie vorteilhaft wäre, da sie, abgesehen von den Mehrkosten der Wärmezufuhr, die Notwendigkeit mit sich bringt, verstärkte Kathodenaufhängungen anzuwenden oder die Kathoden häufiger auszuwechseln. Die Erhöhung der Zähigkeit des Kupferniederschlags käme hier auch nur dann in Betracht, wenn man unmittelbar walzable Kupferbleche aus den Bädern erhalten wollte, was jedenfalls, zumal wenn es sich um dickere Bleche handelt, technisch recht schwierig sein dürfte. Da zudem zur Herstellung von Drähten aus Elektrolytkupfer auf ein Umschmelzen der aus den Bädern kommenden Kathoden so wie so nicht verzichtet werden kann, so ist die Anwendung erhitzter Elektrolyte bei der elektrolytischen Kupferraffination nach keinem der hier erörterten Gesichtspunkte von besonderer Bedeutung. Etwas anderes ist es in der Galvanoplastik und zumal beim Elmoreschen Prozess der elektrolytischen Herstellung nahtloser Kupferrohre, wo die Anwendung 35 bis 40° warmer saurer Kupfersulfatlösungen recht nützlich sein kann.

Zum Schlusse will ich noch einige bei Gelegenheit der im vorstehenden beschriebenen Versuche gemachten Beobachtungen erwähnen, welche ähnliche Erfahrungen v. Hübls völlig bestätigen.

Ehe ich die Aufhängebügel der Kathoden durch galvanische Verkupferung vor der Zerstörung durch den Angriff des Elektrolyten und

der Luft schützte, erzielte ich den gleichen Erfolg dadurch, dass ich ihnen mit einer Auflösung von Kautschuk in Benzol einen Ueberzug erteilte, der eben dick genug war, um beim Trocknen nicht mehr zu zerreißen.

Das an so vorbereiteten Kathoden erhaltene Kupfer war glatter und von erheblich feinerer Struktur als das sonst gewonnene; zumal bei 60° wurde ein völlig glatter, prachtvoll sammetartig aussehender Kupferniederschlag erhalten, der diese Beschaffenheit auch behielt, als seine Stärke auf 2 bis 3 mm anstieg. Je schöner aber das Aussehen des Kathodenkupfers war, um so brüchiger war es; in keinem Fall liessen sich zusammenhängende Bleche von der Unterlage ablösen, und das bei 60° erhaltene Präparat war so spröde, dass es im Mörser gepulvert werden konnte. Auf der Bruchfläche zeigte es ein eigentümlich stengliges Aussehen.

Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen ist in der Anwendung des Kautschuküberzuges an der Aufhängung der Kathode zu suchen. Von ihm gehen allmählich kleine Mengen in die Lösung über, wobei sie deren Färbung, zumal in der Wärme und nach längerer Zeit, einen Stich ins Grüne erteilen. So geringfügig diese Spuren organischer Substanz auch sind, so genügen sie, die eben beschriebenen grossen Veränderungen in der Struktur des Kupferniederschlags hervorzurufen. Hierfür spricht zunächst der Umstand, dass, mit je geringerer Stromdichte man einen Kupferniederschlag von gewünschter Stärke erzeugt, je länger also die Elektrolyse dauert, oder je höhere Temperatur der Elektrolyt besitzt, je mehr also der Lösung Gelegenheit geboten wird, die organischen Stoffe aufzunehmen, um so mehr die mechanischen Eigenschaften des niedergeschlagenen Kupfers von den ihm gewöhnlich zukommenden abweichen. Sowie man aber den Elektrolyt von Kautschuk völlig fernhält, entsteht wieder gutes, festes Kupfer. Das spröde Kupfer enthält kohlenstoffhaltige Stoffe in Spuren, wovon man sich durch den beim Erhitzen dieses Kupfers auftretenden Geruch überzeugen kann, und wie es nach sonstigen Beobachtungen¹⁾ auch kaum anders zu erwarten war.

Den soeben erörterten ganz entsprechende Thatsachen sind nun auch durch v. Hübl mit-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 12, 394.

2) Beim Siemensschen elektrolytischen Kupferprozess liegen umgekehrt die Verhältnisse für die Anwendung eines heissen Elektrolyten besonders günstig.

1) Vergl. diese Zeitschrift 4, S. 163 bis 164.

geteilt worden¹⁾, und ich will, da die Angelegenheit ja auch nicht ohne einiges technische Interesse ist, nicht verfehlen, seine Angaben hierüber im Wortlaut anzuführen. Nachdem die Störungen erwähnt sind, welchen die Herstellung des ersten galvanischen Kupferniederschlags auf heliographischen Gelatinereliefs ausgesetzt ist, heisst es: „Dass thatsächlich schon Spuren von in Lösung gehender Gelatine die genannten Erscheinungen veranlassen können, erkennt man sofort, wenn man eine mit 0,1% Gelatine versetzte Kupferlösung der Elektrolyse unterwirft. Der Widerstand der Lösung steigt schon durch diesen geringen Zusatz fast auf das Doppelte, und der erhaltene Niederschlag ist von schwarzbrauner Farbe und so spröde und zerbrechlich, dass er sich von seiner Unterlage gar nicht abnehmen lässt.“

Weiterhin bemerkt v. Hübl: „Insbesondere muss vor jeder noch so geringen Verunreinigung [der Kupfersulfatlösung] durch organische Körper gewarnt werden. Ein eklatantes Beispiel liefert in dieser Beziehung der schon erwähnte Einfluss einer Spur von Gelatine, und es ist anzunehmen, dass zahlreichen organischen Körpern ähnliche Wirkungen zukommen. So wurde beobachtet, dass bei dem Vorhandensein von Benzol, besonders aber von Terpentinöl, zwar tadellos aussehende, aber stets brüchige Kupferniederschläge erzielt werden. Man kann daher bei Verwendung aller Lacke, Firnisse, Kitte u. s. w., nicht vorsichtig genug sein, besonders wenn man mit hohen Stromdichten arbeitet, welche eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung im Gefolge haben. Es tritt

dann leicht ein Erweichen der fetten oder harzigen Substanzen und damit eine Verunreinigung des Bades ein.

„Am zweckmässigsten wird es daher sein, den Gebrauch derartiger Körper ganz auszuschliessen, daher Zersetzungszellen aus Thon anzuwenden oder bleigefütterte Holzzellen mit Glas auszukleiden. Wendet man aber für den Schutz der Bleifütterung einen Lack an, so muss man vor Gebrauchsnahme der Zellen für ein vollständiges Austrocknen Sorge tragen.

„Es unterliegt gar keinem Zweifel, dass Misserfolge auf dem Gebiete der Galvanoplastik sehr oft nur in der Gegenwart solcher organischen Verbindungen zu suchen sind, meist aber wird die eigentliche Ursache nicht erkannt und Abhilfe der eingetretenen Störung unter Annahme ganz falscher Voraussetzungen gesucht. Bei fortgesetzter Elektrolyse scheinen viele dieser störenden Substanzen zu verschwinden, und der galvanische Niederschlag bessert sich auffallend. Dieser Umstand ist ohne Zweifel ein Grund für die Ansicht des Praktikers, dass frische Bäder weniger gute Resultate geben als längere Zeit in Gebrauch stehende Flüssigkeiten.“

Die zuletzt erwähnte Selbstreinigung der Bäder kann natürlich nur dann eintreten, wenn das Eindringen weiterer Verunreinigungen ausgeschlossen ist. Länger gebrauchte Bäder, welche oft im technischen Betriebe von kleinen Mengen öligter Substanzen nicht auf die Dauer völlig fern gehalten werden können, geben, wie auch v. Hübl hervorhebt und seine Versuche zeigen, allmählich immer schlechtere und schliesslich unbrauchbare Kupferniederschläge und müssen dann durch frischen Elektrolyt ersetzt werden.

Dresden, 10. April 1899.

1) a. a. O. S. 92 bis 95.

REPERTORIUM.

METALLOIDE.

Verfahren der Herstellung von Graphitgegenständen. Acheson (U.S.A.P. Nr. 617979 vom 17. Januar 1899) hat auf einen ganz bekannten Vorgang ein amerikanisches Patent erhalten. Wenn man nämlich Kohlenstoff in Form von Holzkohle oder Koks mit geringen Mengen der Oxyde, Sulfide oder leicht zersetzbaren Salze solcher Metalle oder Nichtmetalle mischt,

welche im Stande sind, mit dem Kohlenstoff Carbide zu bilden, die ihrerseits wieder unter Verflüchtigung des betreffenden Metalles oder Nichtmetalles mehr oder weniger leicht dissociierbar sind, so bleibt der Kohlenstoff aus dem vorübergehend entstandenen Carbide bei hohen Temperaturen als Graphit zurück.

Um ein Beispiel aus der Patentschrift herauszugreifen, so mischt Acheson ungefähr 97 Teile