

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 441—448

Aufsatzteil

8. August 1913

## Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1912.

Von K. NEUKAM.

(Eingeg. 16./7. 1913.)

Die durch den Zusatz von organischen Kolloidstoffen zu elektrolytischen Metallbädern hervorgerufene Veränderung der Struktur des Niederschlags ist bis jetzt schon verschiedentlich in der Metallraffination und der Galvanotechnik verwertet worden. Speziell beim Blei wurden zur Erzielung dichter und feinkristallinischer Abscheidungen von A. G. Betts<sup>1)</sup> die Zugabe von Gelatine oder Leim zu kieselfluorwasserstoffsäuren Lösungen und von Siemens und Halske<sup>2)</sup> sowie von F. C. Mathers<sup>3)</sup> ein Zusatz von organischen Kolloiden zu Bleiperchloratbädern angegeben. Neuerdings haben nun H. Freundlich und F. Fischer<sup>4)</sup> versucht, die Wirkungsweise solcher Stoffe in den Bädern aufzuklären. Sie fanden, daß bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen zur Erzeugung glatter und dichter Niederschläge geringere Mengen von Agar-Agar und Gelatine genügen als von Dextrin, Tragant oder Casein. Die Metallabscheidung wird als in 3 Stufen (Entladung des Metallions — Dehydratisierung — Krystallisation) sich vollziehend angenommen und eine Beeinflussung durch die Kolloide in der Adsorption derselben an die Metallteilchen und in der Veränderung der Krystallisationsgeschwindigkeit erblickt. F. C. Mathers und O. R. Overman<sup>5)</sup> untersuchten ebenfalls eine große Zahl anorganischer wie organischer Körper hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Beschaffenheit der Bleiniederschläge. Brauchbare, auf Kupferkathoden festhaftende Abscheidungen erzielten sie besonders auf Zusatz von Nelkenöl (Eugenol), Pepton, Phlorrhizin und Guajacharz. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und der Wirkung als Zusatzstoff konnten nicht angegeben werden; doch wurde festgestellt, daß alle die Fällung verbessernden Stoffe Hydroxylgruppen enthalten. Über Versuche zur gleichzeitigen Abscheidung von Zink und Kupfer aus Elektrolyten, die keine Cyanide enthalten, berichtet M. de K a y T h o m p s o n<sup>6)</sup>. Das Kupfer wurde in Form verschiedener komplexer Salze angewendet; dabei ergab sich aus alkalischer Seignettesalzlösung das günstigste Resultat in bezug auf Zusammensetzung und Beschaffenheit des Messingniederschlags. Beachtung verdienen ferner die Arbeiten von C. W. Bennett<sup>7)</sup>, der bestrebt war, Metalle von hohen Festigkeitseigenschaften mit Hilfe von sehr rasch rotierenden Kathoden niederzuschlagen. Auf einem mit Rosemetall überzogenen Aluminiumrohr gelang es ihm, bei Anwendung einer Stromstärke von 300 Ampere pro Quadratmeter und einer Geschwindigkeit von 6000 Umdrehungen pro Minute, Kupfer von äußerst feinkristallinischem Gefüge und einer Zugfestigkeit von 47,6 kg pro Quadratmillimeter zu erhalten. Die Badtemperatur ist nach seinen Feststellungen von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Metallabscheidung. Eine Ausdehnung

seiner Versuche auf die Gewinnung von Messing- und Bronzeniederschlägen mit erhöhten Festigkeiten hat bisher noch keinen positiven Erfolg gehabt. Von V. Peissakowitsch<sup>8)</sup> liegt eine Veröffentlichung vor über die Erzeugung anodischer Metallfärbungen aus ammoniakalischen Eisen-, Nickel- und Manganbädern. Genügende Haftfestigkeit und Beständigkeit, die eine Verwendung in der Metalltechnik ermöglichen ließen, dürften lediglich die bei einer Spannung von 1,75—2,5 Volt gewonnenen Mangansuperoxydabscheidungen aufweisen. Auf die Abhandlung von E. Beutel<sup>9)</sup> über die Zusammensetzung der ferrocyanikalischen Goldbäder soll an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Bei dem Bericht über die technischen Fortschritte wären entsprechend dem Arbeitsgange bei Herstellung elektrolytischer Metallüberzüge zunächst diejenigen Verfahren und Apparate zu erwähnen, welche die Vorbereitung der Waren für das galvanische Bad, also bei metallischen Gegenständen die Dekapierungsarbeit und bei Waren mit nicht leitenden Oberflächen das Metallisieren betreffen.

Nach J. Szirmai und V. Küffel<sup>10)</sup> geschieht das Abbeizen von Eisen- und Stahlgegenständen viel rascher und auch derart, daß mechanische Nachbearbeitung wegfallen kann, in zwei Bädern, von denen das eine ein Gemisch von Schwefel- oder Salzsäure neben Salpetersäure enthält. Die vom Walzprozeß anhaftende Zunderschicht wird zu pulverförmigem Ferrioxd oxydiert, das bei der darauffolgenden Behandlung in einem alkalischen Elektrolyt aus Ätznatron und Natriumsulfat rasch zu Metall reduziert wird und sich ablöst. Die Stromstärke soll 1,5—2 Ampere pro Quadratmeter, die Spannung 5—8 Volt betragen. J. M. Neil<sup>11)</sup> empfiehlt zur Entfernung von Oxydschichten an Gold- und Silberwaren eine Lösung von Alkalihydroxyd und Carbonat unter Kontakt mit Nickel, Platin, Magnesium oder Aluminium. Das Dekapieren von Schmuckwaren oder überhaupt Gegenständen mit engen Höhlungen nimmt A. Daub<sup>12)</sup> in einem evakuierbaren Behälter vor und läßt die kochende Entfettungslauge erst dann zu den Waren treten, wenn alle Luft abgesaugt ist, so daß die vollständige Benetzung der Oberfläche nicht mehr durch anhaftende Luftbläschen gehindert wird. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Reinigung von Silberwaren nach J. D. Phillips und C. Hambuechen<sup>13)</sup> besteht im wesentlichen aus einem Trog für die Lauge und einem daneben aufgestellten Waschgefäß, sowie aus einem siebähnlichen Behälter aus stark elektropositivem Metall, der zur Aufnahme der Waren dient. Dieser Behälter läßt sich durch mechanische Vorrichtung in kürzester Zeit aus dem Entfettungsbad in die Waschflüssigkeit befördern, so daß ein Anlaufen der Waren nicht stattfinden kann. In Anbetracht der schweren gesundheitlichen Schädigungen, die durch unvorsichtiges Manipulieren beim Gelbbrennen von Metallgegenständen verursacht werden können, ist eine neue Apparatenkonstruktion von Nostiz und Koch<sup>14)</sup> sehr zu begrüßen, durch welche es ermöglicht wird, die Einwirkung der Brenne auf das Metall in einem nach außen durch Wasser abgesperrten Raum vor sich gehen zu lassen. Die zur Aufnahme des Arbeitsguts bestimmte Siebschale hängt an einem rechtwinklig gebogenen Arm und kann

<sup>1)</sup> Am. Pat. 713 278. D. R. P. 198 288. Kl. 40c. Angew. Chem. **21**, 1560 (1908).

<sup>2)</sup> D. R. P. 223 668. Kl. 40c. Angew. Chem. **23**, 2052 (1910).

<sup>3)</sup> Am. Pat. 931 944.

<sup>4)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 885—891 (1912).

<sup>5)</sup> Transact. Am. Electrochem. Soc. **21**, 313—335 (1912). Angew. Chem. **25**, 1706 (1912).

<sup>6)</sup> Metallurg. Chem. Eng. **10**, 458—461 (1912).

<sup>7)</sup> Transact. Am. Electrochem. Soc. **21**, 245—251, 253—274 (1912).

<sup>8)</sup> Elektrochem. Z. **18**, 274, 308, 340; **19**, 6, 40, 68, 95 (1912).

<sup>9)</sup> Angew. Chem. **25**, 995 (1912).

<sup>10)</sup> D. R. P. 251 989. Kl. 48a.

<sup>11)</sup> Engl. Pat. 5684 von 1911.

<sup>12)</sup> D. R. P. 253 952. Kl. 48a.

<sup>13)</sup> D. R. P. 251 988. Kl. 48a. Engl. Pat. 15 714 und 15 715 von 1911.

<sup>14)</sup> D. R. P. 246 095 Kl. 48d. Angew. Chem. **25**, 1256 (1912).

durch entsprechendes Drehen und Heben desselben aus dem als Wasserabschluß dienenden Behälter in den Säuretrog und aus diesem wieder zurückbefördert werden.

In diesem Zusammenhang sollen auch die Verfahren zur galvanotechnischen Behandlung von Aluminium besprochen werden, da deren Kernpunkt doch zumeist in der besonderen Art des Abbeizens, gegebenenfalls auch in dem Auftragen einer Zwischenschicht liegt. Die große Anzahl der zu gleichem Zweck gemachten Vorschläge hat F. Regelsberger<sup>15)</sup> zusammengestellt; die von ihm gegebene tabellarische Übersicht verdient besonders hervorgehoben zu werden. C. Rümpler<sup>16)</sup> schlägt vor, in einem Bad aus Kupferzinkkaliumcyanid, Soda und Alkalisulfid zunächst eine schwache Vermessung herzustellen, auf die der eigentliche Metallüberzug erfolgen kann. Nach einem Zusatzverfahren desselben<sup>17)</sup> sollen die Gegenstände nach der Entfettung oder dem Auftrag der Metallzwischenschicht noch einige Minuten in kochendem Wasser getaucht werden. Nach M. Chirard und J. Canac<sup>18)</sup> lassen sich Vernicklungen auf Aluminium nach vorherigem Abbeizen in 2% Cyankalium und in salzsäurehaltiger Eisenchloridlösung erzielen. Von der Harvey Electrochemical Co.<sup>19)</sup> wird angegeben, Gegenstände aus Aluminium oder dessen Legierungen zunächst mit Ätzalkalilösung und dann in 2% Salpetersäure vorzubehandeln. Eine Zwischenschicht erhalten sie durch kurzzeitiges Eintauchen, eventuell unter Stromzufuhr, in einem Bad von Metallfluoriden (Sn, Zn, Ni, Ag oder Cd) und weinsäuren Salzen. F. Burkert<sup>20)</sup> benutzt zum Vorbehandeln eine Lösung von 150 g Königswasser (70% HCl und 30% HNO<sub>3</sub>), 300 g Eisenchlorid in 1 l Wasser. An Stelle des Eisenchlorids können ebenso Chloride von Mangan, Kobalt, Wolfram Verwendung finden. Die Wirkung der Dekapierungslösung läßt sich durch Zusatz von Flußsäure erhöhen. Nach den Angaben der Aluminiumgalvanisierungsgesellschaft<sup>21)</sup> soll Aluminium in gewöhnlicher Weise in alkalischem Bad entfettet werden. Dann erfolgt in einem sogenannten Bindebad die Herstellung eines hauchdünnen Überzugs, der als Zwischenschicht für den endgültigen Niederschlag dient. Das Bindebad setzt sich zusammen aus einer Auflösung von Kupfer- bzw. Zinkdoppelcyanid (Tripelsalzen), Alkali und schwefelsaurem Natrium. Zur Dämpfung zu großer Alkalinität wird Zusatz von Salpetersäure und Jodkalium empfohlen. E. und O. Böcker<sup>22)</sup> beizen Aluminiumgegenstände durch kurzzeitiges Eintauchen in kochend heiße, wässrige Lösung von Cyankalium und Ammoniak; dann wird abgespült und mit einer Weinsäurelösung nachbehandelt. Der galvanische Überzug kann ohne Zwischenschicht in gewöhnlichem Bad hergestellt werden.

Um nicht metallische Gegenstände mit galvanoplastischen Überzügen zu versehen, empfiehlt M. W. Franklin<sup>23)</sup> das Auftragen einer Schicht wasserlöslichen Gummis, dem feingepulverter Graphit oder Bronzepulver zugesetzt ist. Objekte aus Gips sollen nach A. Dufay<sup>24)</sup> mit geschmolzenem Paraffin imprägniert und dann mit ätheralkoholischem Kollodium bestrichen werden. Hierauf werden sie graphitiert und schließlich in 10%ige Aluminiumsulfatlösung getaucht. Die Verkupferung erfolgt in gewöhnlichem schwefelsaurem Bad. Ein Verfahren von P. Marino<sup>25)</sup> zum Metallisieren keramischer Erzeugnisse besteht darin, daß die gerauhten Oberflächen derselben mit Silberfluoridlösung überzogen und dann der Einwirkung eines Leuchtgasstromes ausgesetzt werden. Die schwach erwärmten Gegenstände behandelt er schließlich mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff und erhöht die Haftfähigkeit der Metallschicht durch kräftiges Abreiben mit Metallbürsten.

Neue Vorschläge in bezug auf die Zusammensetzung galvanischer Bäder und besondere Arbeitsmethoden zur Erzeugung von Metallüberzügen sind im vergangenen Jahr ebenfalls in größerer Anzahl bekannt geworden. Von P. Marino<sup>26)</sup> wird die Zugabe einer Lösung aus gleichen Teilen Alkaliboroglycerid und Borobenzoat zur betreffenden Metallsalzlösung empfohlen und angegeben, daß sich diese Stoffe besonders für Gold-, Silber- oder Kupferbäder beim Galvanisieren von Eisen eignen. Ebenso soll nach Angaben von Q. Marino<sup>27)</sup> das Magnesiumborocitrat neben Glucose und Wein- oder Citronensäure ein günstig wirkender Zusatz zu elektrolytischen Metallbädern sein.

Glänzende Silberüberzüge<sup>28)</sup> sollen sich elektrolytisch dadurch abscheiden lassen, daß man ein Bad verwendet, dem äußerst geringe Mengen Schwefelkohlenstoff beige-mischt sind.

E. F. Kern<sup>29)</sup> wendet zum elektrolytischen Niederschlagen von Zink eine Lösung an, die außer Chlorzink noch Natriumaluminiumchlorid enthält. Der Vorteil bei dieser Bäderzusammensetzung soll darin bestehen, daß bei einer hohen Stromdichte mit niedriger Spannung gearbeitet werden kann, und daß der Zinkniederschlag dicht und zusammenhängend und völlig frei von Zinksalzeinschlüssen ausfällt. Ein Bad für Verzinkungen, das unbeschränkt haltbar und in seiner Konzentration stets gleich bleiben soll, wird von C. Bianco<sup>30)</sup> angegeben. Es enthält außer Zinkvitriol noch Eisen und Aluminiumsulfat, sowie Natriumacetat. Statt des schwefelsauren Aluminium kann auch Alaun Anwendung finden. Wesentlich an der Zusammensetzung ist der Gehalt an essigsaurem Natrium. Gleichfalls zu Verzinkungen empfiehlt J. Matuschek<sup>31)</sup> einen Elektrolyt, der aus Zinksulfat und Zinkfluorid besteht. Feste und glänzende Zinküberzüge auf Eisen und auch auf Aluminium sollen sich nach U. C. Tainton<sup>32)</sup> erzielen lassen mit Hilfe einer stark schwefelsauren Zinkvitriollösung, der bis zu 1% Kolloidsubstanzen (Tragantgummi) beige-mischt sind. A. A. Lemêtre<sup>33)</sup> benutzt für rostsichere Verzinkungen ein Bad aus schwefelsaurem Zink, Chlorammonium und saurem schwefelsaurem Natrium. A. Holland<sup>34)</sup> schlägt als Zusatz für Zinkbäder außer einer organischen Säure (Citronensäure) noch Ammoniumacetat vor, das durch freierwerdende Sulfationen umgesetzt wird, sodaß keine freie Mineralsäure im Bad auftreten kann. Eine erhitzte Eisenzink-Legierung von der Formel FeZn<sub>10</sub> dient C. H. Burgess<sup>35)</sup> zur Erzeugung von Aufreibeverzinkungen. Infolge des geringen Potentials des Überzugs gegenüber dem Unterlagsmetall soll die durch elektrolytische Korrosion herbeigeführte Abnutzung unbedeutend sein. Die Herstellung der genannten Legierung geschieht aus galvanischen Zinkabfällen und Eisen in einer auf Rotglut erhitzten Trommel nach dem D. R. P. 252 664, Kl. 48b. Sh. O. Cowper Coles<sup>36)</sup> versieht Eisengegenstände mit einem rostsicheren Überzug, indem er sie in einem Bad von Eisen- und Zinksulfat erst bei niedriger Stromstärke vereisen und darauf unter Erhöhung der Stromstärke eine Eisenzinkschicht niederschlägt. Die Adhäsion des Überzugs kann durch nachheriges Erhitzen gesteigert werden. Eine neue Verreibmasse von A. Rosenberg<sup>37)</sup> enthält das niederzuschlagende Metall, sowie ein stark elektro-positives Metall (Magnesium oder Zink) in gepulverter Form; außerdem ein Salz, das in feuchtem Zustand als Elektrolyt wirken kann. Weitere Zusätze, wie Talk, dienen teils als

<sup>15)</sup> Elektrochem. Z. **19**, 181, 213 (1912).

<sup>16)</sup> Engl. Pat. 23 359 von 1910.

<sup>17)</sup> Engl. Pat. 11 215 von 1911.

<sup>18)</sup> Engl. Pat. 24 019 von 1911. Am. Pat. 1 030 972.

<sup>19)</sup> D. R. P. 251 057. Kl. 48a.

<sup>20)</sup> D. R. P. 246 682. Kl. 48a. Übertr. auf Mix und Genest.

<sup>21)</sup> D. R. P. 242 142. Kl. 48a.

<sup>22)</sup> Am. Pat. 1 014 580.

<sup>23)</sup> Am. Pat. 1 037 887.

<sup>24)</sup> Chem. News **106**, 225 (1912). Chem. Zentralbl. 1913, I, 471.

<sup>25)</sup> D. R. P. 253 598. Kl. 48a.

<sup>26)</sup> D. R. P. 254 820. Kl. 48a. Am. Pat. 1 028 995. Engl. Pat. 22 141 von 1911.

<sup>27)</sup> Engl. Pat. 24 562 von 1911.

<sup>28)</sup> Bayr. Ind. Gewerbeblatt NF. **44**, 44 (1912).

<sup>29)</sup> D. R. P. 244 432. Kl. 48a. Am. Pat. 999 655.

<sup>30)</sup> D. R. P. 241 170. Kl. 48a.

<sup>31)</sup> D. R. P. 244 930. Kl. 40c. Angew. Chem. **25**, 934.

<sup>32)</sup> Engl. Pat. 7235 von 1911.

<sup>33)</sup> Am. Pat. 1 012 655 u. 1 017 981. Engl. Pat. 11 432 von 1911.

<sup>34)</sup> Bil. soc. d'encour. Juli 1912 (nach Elektrotechnik u. Masch.-Bau. **30**, 927).

<sup>35)</sup> D. R. P. 251 414. Kl. 48b. Engl. Pat. 5811 von 1911. Am. Pat. 1 014 750/51. Angew. Chem. **25**, 2504 (1912).

<sup>36)</sup> Engl. Pat. 26 484 von 1911.

<sup>37)</sup> D. R. P. 242 114. Kl. 48a. Engl. Pat. 17 150 von 1911.

Putzmittel, teils soll durch sie ein Feuchtwerden und dadurch ein vorzeitiges Aufeinanderwirken der Metalle verhindert werden. Beispielsweise ist die Zusammensetzung für Zinküberzüge folgende: 15 Tl. Zinkstaub (Handelsware), 5 Tl. Ammonsulfat, 1 Tl. Magnesium, 10 Tl. Kreide und 5 Tl. Speckstein (Talk). Ein Verfahren zur Erzeugung antimonhaltiger Verzinkungen nach L. D a f t <sup>38)</sup> sieht die Anwendung antimonhaltiger Anoden, sowie einen Zusatz von Antimonsalzen im Elektrolyt vor. Ein größerer oder geringerer Antimongehalt der Überzugsschicht soll durch Variation der Stromstärke erzielt werden.

Die Gewinnung von geschmeidigem Elektrolyteisen betrifft ein Verfahren von H. P l a u s o n und G. T i s c h e n k o <sup>39)</sup>. Es beruht darauf, bei der Elektrolyse nicht von einfachen Eisensalzen auszugehen, sondern Ferro-Alkalmisalzsalze von anorganischen oder organischen Säuren zu zerlegen. Für die Darstellung derartiger Salze werden mehrere Methoden beschrieben. Zur Geschichte des Elektrolyteisens teilt K. A r n d t <sup>40)</sup> mit, daß bereits B o c k b u s h m a n n im Jahre 1846 eine 2 mm dicke Eisenschicht auf Kupfer niedergeschlagen hat und daß 1857 auf der Pariser Weltausstellung schon elektrolytisch abgeschiedenes Eisen von F e u q u i è r e s ausgestellt war. Vor S h. C o w p e r C o l e s und den L a n g b e i n - P f a n h a u s e r w e r k e n haben K l i e und H ö p f n e r aus einem schwach sauren Ferroammonsulfatbad Eisenniederschläge auf graphitierter Unterlage gewonnen, aber eine technische Ausnutzung ihrer Versuchsergebnisse nicht betrieben.

Zur Regenerierung von Nickelbädern <sup>41)</sup> bzw. zum Abstumpfen freier Schwefelsäure wird empfohlen, dem Bad Nickelcarbonat in Teigform zuzusetzen, das in bekannter Weise aus Nickelsulfat durch Fällung mit Soda und Waschen erhalten wird. Um das Auftreten von Wasserstoff an den Kathodenflächen zu verhindern, verwendet A. H o l l a r d <sup>42)</sup> ein komplexes Nickelsalz in Form des Nickelborofluorid. Zur Herstellung schwarzer Nickelüberzüge <sup>43)</sup> auf elektrolytischem Weg wurde eine Zusammensetzung des Bades, sowie die Arbeitsmethode bekannt gegeben. A. W o g r i n z und J. K i t t e l <sup>44)</sup> haben eine vereinfachte Borsäurebestimmung in Nickelbädern ausgearbeitet, die auf einer Titration unter Mannit- oder Glycerinzusatz beruht. E. B l a s s e t t <sup>45)</sup> bespricht die Herstellung von Plattierungen mit Kobalt und empfiehlt ihre Verwendung für industrielle Zwecke. A. H o l l a r d <sup>46)</sup> schlägt außerdem für dichte, nicht schwammige Verzinnungen die Anwendung eines Natriumsulfat enthaltenden Natriumstannatelektrolyten vor. Für Zinnbäder gibt J. M a t u s c h e k <sup>47)</sup> verschiedene Vorschriften. Während bisher meist alkalische Bäder im erwärmten Zustand Verwendung fanden, handelt es sich hier um Lösungen, die entweder Eichengerbsäure oder Flußsäure enthalten. Zulässig sollen bei derartigen Bädern noch Stromdichten von 30 Amp./qdm sein. Zur Erzielung glänzender Niederschläge wird der bekannte Zusatz von organischen Stoffen, beispielsweise von Kohlenhydraten oder Gummiarten empfohlen. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei will der selbe <sup>48)</sup> das Ausfallen basischer Bleisalze dadurch vermeiden, daß er zu der aus Bleinitrat bestehenden Badlösung noch basisches Bleinitratnitrit, sowie eine gewisse Menge der eben erwähnten Eichengerbsäure gibt. Mit einem derartigen Bad sollen sich in kürzester Zeit starke, nicht schwammige Bleiüberzüge herstellen lassen. J. W. A y l s w o r t h <sup>49)</sup> setzt, um die Metallabscheidung zu glätten, dem Bad Holzschliff zu, der vorher mit Alkali und Säuren behandelt ist, und bewegt den Elektrolyt durch

Rührwerke. Dichte, porenfreie Metallüberzüge auf Gegenstände von beliebiger Form erhält S t. C o n s i g l i è r e <sup>50)</sup>. Als Elektrolytbehälter benutzt derselbe ein drehbares, vollständig verschleißbares Gefäß von prismatischer Form und gibt in diesen Behälter außer dem Elektrolyt eine Anzahl kleiner abgerundeter Körperchen aus nicht leitendem Material. Während des Arbeitsprozesses findet durch das Rotieren des Gefäßes ein ständiges Aufprallen und Schleifen der Zusatzkörper am Metallüberzug statt, das besonders verstärkt wird durch die eckige Form der Gefäßwandung. C. L e b e r t und E. R o s c o t h e n <sup>51)</sup> lassen Bleche und Platten nach ihrer Galvanisierung noch durch regulierbare Bürstenwalzen laufen und erzielen damit, daß eine dichte und glatte Oberfläche entsteht, die frei von allen Unebenheiten ist. W. P f a n h a u s e r <sup>52)</sup> stellt glänzende Metallüberzüge in der Weise her, daß die matt aus dem Bad kommenden Gegenstände durch äußere Wärmezufuhr auf eine Temperatur gebracht werden, bei welcher das Überzugsmetall weich wird. Das Glätten erfolgt durch besondere Bürst- und Glättvorrichtungen. Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch festhaftende, glänzende Niederschläge von Legierungen erzeugen, beispielsweise indem Blei und Antimon nacheinander abgeschieden, dann erhitzt und gewalzt werden. Zur Abscheidung von Metallen auf profilierten Gegenständen benutzt A. R o d e c k <sup>53)</sup> eine Übertragungsvorrichtung in Form eines den Kathodenflächen anliegenden leitendgemachten Stoffes, der von den beliebig gestalteten Anoden den Metallniederschlag zunächst aufnimmt und an die Kathoden ebensoviel Metall abgeben soll als er im gleichen Moment empfangen hat. Nach einem Verfahren von F. M. K ö h l e r <sup>54)</sup> werden Bleche mit mehrschichtigen Überzügen versehen, die aus Metall und einer Zwischenschicht aus Erdalkali- oder Aluminiumhydroxyd bestehen. Diese letztere soll ein ineinanderwachsen der Metallniederschläge verhindern, weshalb beim Biegen von Blechen mit derartigen Schichten keine gegenseitige Hemmung der verschieden dehnbaren Metalle, demzufolge auch kein Abblättern der Auflage auftritt. In einem neueren Patent wird von d e m s e l b e n <sup>55)</sup> vorgeschlagen, die Wirkung der erwähnten Zwischenschicht noch zu erhöhen, indem beim Niederschlagen der Isolierschicht gleichzeitig Metall mit ausgeschieden wird. Das Verfahren dient hauptsächlich zur Herstellung von Goldapplikéblechen und Metallfolien, ebenso zur Erzeugung doppelseitig geschweißter plattierter Bleche. D e m s e l b e n <sup>56)</sup> wurde außerdem Patentschutz erteilt auf ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallumkleidungen zum Schutz und zur Stabilisierung von zerbrechlichen oder in sich beweglichen Gegenständen wie beispielsweise von Gummischläuchen oder Asbestpackungen. Sehr dünne bimetallische Folien als Ersatz für geschlagenes Edelmetall lassen sich nach einem Verfahren von F. D e m e l <sup>57)</sup> gewinnen. Eine mit Guttapercha überzogene und durch aufgebürstetes Bronzepulver wieder leitend gemachte Aluminiumwalze wird erst elektrolytisch versilbert und dann vergoldet. Das Abspulen der Folie erfolgt nach Eintauchen des Zylinders in ein Flüssigkeitsgemisch, welches die Klebstoffzwischen-schicht löst, jedoch gegen den Metallniederschlag sich indifferent verhält. M c. B e r t y <sup>58)</sup> stellt gleichfalls bimetallische Platten durch einseitige Verkupferung von Platinfolien her. Von A. W a l k e r <sup>59)</sup> wird eine Aufhängenvorrichtung angegeben, die beim Plattieren von walzenförmigen Gegenständen denselben eine rotierende oder schwingende Bewegung erteilt. Drei Patente von A. L u t z <sup>60)</sup> betreffen Apparate und Verfahren zum doppelseitigen Galvanisieren von Hohlgegenständen.

<sup>38)</sup> Am. Pat. 1 042 533.

<sup>39)</sup> D. R. P. 252 875. Kl. 18b. Angew. Chem. 25, 2441 (1912).

<sup>40)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 233.

<sup>41)</sup> Brass World 7, 347—348. Angew. Chem. 25, 1216 (1912).

<sup>42)</sup> H o l l a r d a. a. O.

<sup>43)</sup> Bayr. Ind. Gewerbeblatt N. F. 44, 215 (1912).

<sup>44)</sup> Chem.-Ztg. 36, 433 (1912).

<sup>45)</sup> Met. Ind. 4, 140.

<sup>46)</sup> H o l l a r d a. a. O.

<sup>47)</sup> D. R. P. 244 567. Kl. 40c.

<sup>48)</sup> D. R. P. 239 222. Kl. 40c.

<sup>49)</sup> Am. Pat. 1 029 965.

<sup>50)</sup> D. R. P. 247 168. Kl. 48a.

<sup>51)</sup> D. R. P. 242 826. Kl. 48a.

<sup>52)</sup> D. R. P. 243 228. Kl. 48a.

<sup>53)</sup> D. R. P. 249 404. Kl. 48a. Engl. Pat. 13 808 von 1911.

<sup>54)</sup> D. R. P. 251 646. Kl. 48a.

<sup>55)</sup> D. R. P. 252 807. Kl. 48a.

<sup>56)</sup> D. R. P. 241 279. Kl. 48a.

<sup>57)</sup> D. R. P. 251 053. Kl. 48a.

<sup>58)</sup> Am. Pat. 1 046 824.

<sup>59)</sup> Engl. Pat. 14 140 von 1911.

<sup>60)</sup> Am. Pat. 1 022 487, 1 022 561, 1 022 853.

Ferner seien einige Apparate zum Überziehen von kleinen Massenartikeln erwähnt. Die Galvanisiertrommel von M. Reid<sup>61)</sup> ist durch einen kegelförmigen Anodenkörper gekennzeichnet, der aus einzelnen, verschieden großen Metallscheiben zusammensetzbar ist. Der Kathodenkorb hat einen der Anodenform angepaßten Boden. Bei dem Apparat von E. Nölle<sup>62)</sup> ist zum Schutze gegen das Herausfallen der Waren die Wandung der Kathodentrommel mit Celluloidplatten verkleidet, die zwischen abgerundeten Holzleisten eingeschoben werden können. R. Canning<sup>63)</sup> verwendet zur Aufnahme des Kathodenguts einen Siebkasten, der beweglich an eine schräg in den Elektrisiertrog eintauchende, drehbare Welle angebracht ist. Der Warenbehälter des Galvanisierapparates von H. Milward und J. Smith<sup>64)</sup> besitzt Walzenform mit kegelförmig zugespitzten Enden. Er besteht aus gelochtem Celluloid und ist durch Querwände in einzelne Fächer abgeteilt. M. Hüttig<sup>65)</sup> läßt einen Steinguttopf als Elektrolysierbehälter um eine geneigtstehende Achse rotieren. In dieses Gefäß sind von oben die beiden Elektroden eingeführt, die an der Rotation nicht teilnehmen. Beide stehen während der Drehung stets vollständig in der Badflüssigkeit, die Kathode dient durch ihre schaufelförmige, der Drehrichtung entgegengesetzte Gestalt zugleich als Rührer für die Waren. Der Apparat von J. W. Dow<sup>66)</sup> besteht im wesentlichen aus einem durch den Elektrolyt geführten endlosen Förderband, an dem taschenartige Behälter zur Aufnahme der Waren angebracht sind.

Eine Vorrichtung zum Galvanisieren von Röhren oder Stäben wurde H. E. Pucklitzsch<sup>67)</sup> geschützt. In einem flachen viereckigen Elektrolysierbehälter werden die zu überziehenden länglichen Gegenstände auf zwei mit Schraubengewinden versehenen Schienen gelagert, die sich in verschiedener Drehrichtung bewegen, wodurch das Arbeitsgut durch das Bad befördert wird. Die Transportschrauben vermitteln zugleich die Stromzufuhr zur Ware. Die Anoden sind am Boden des Behälters angeordnet. Wenn es sich darum handelt, Röhren auch mit einer Innenschicht zu versehen, so können in dieselben lange Hilfsanoden mit isoliertem Kern eingesteckt werden. Die Stromzufuhr erhalten diese von seitlich angebrachten Schienen. Eine Verbesserung hat F. Werth<sup>68)</sup> an seinem bereits durch D. R. P. 229 453, Kl. 48a geschützten Apparat zum Überziehen von Röhren und Stäben vorgenommen. Die zum Aufhängen der Waren dienenden Halter sind nach außen vollständig offen, sie bilden an der endlosen Transportkette gleichzeitig Glieder und sind, wenn Röhren von größerem Querschnitt galvanisiert werden sollen, verstellbar. Drähte versieht derselbe<sup>69)</sup> mit einem galvanischen Überzug, indem er sie zwischen rohrförmigen, aus übereinandergelegten Wellblechen gebildeten Anoden hindurchführt. W. E. Gibbs<sup>70)</sup> erhielt Patentschutz auf einen Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Kupferdraht, bei welchem der Draht in der Wanne in kontinuierlichen Schleifen über Rollenpaare geleitet wird und nebenbei noch eine Zieh- und Streckvorrichtung durchlaufen muß, wodurch er einen gleichmäßigen Querschnitt erhält. Ein Apparat von V. de Spruner-Mertz<sup>71)</sup>, der ebenfalls zur Erzeugung von Drähten dient, besteht hauptsächlich aus zwei Spulen, über welche der Draht verschränkt in vielen Windungen läuft. Die eine dieser Walzen ist drehbar und in bestimmten Abständen mit Stacheln besetzt, während auf der andern Kupferbürsten sitzen, durch welche die Drahtschleifen hindurchgeführt werden. Durch diese Konstruktion soll eine gegenseitige Berührung der Drahtwindungen verhindert

werden, ohne daß die Walzen zu große Dimensionen besitzen müssen.

Neuerungen bezüglich der in der Galvanotechnik gebrauchten Anoden betreffen die folgenden Vorschläge. L. Sängers<sup>72)</sup> hat gefunden, daß Zinkanoden für Verzinkungen von Eisen sich viel regelmäßiger abnutzen auch viel länger gebraucht werden können, wenn sie nicht aus reinem Walzzink gefertigt sind. Er verwendet Legierungen aus 96–99,5% Zink mit etwas Blei, Eisen und Kupfer oder Blei, Eisen, Zinn, denen auch noch etwas Kohlenstoff oder Aluminium zugesetzt werden kann. Von H. E. Beach<sup>73)</sup> wurde eine erneuerbare Anode für galvanotechnische Zwecke konstruiert, deren Masse aus zwei mit dem Halter verschraubbaren Teilen besteht. Nach Abnutzung der Anoden ist der Halter mit der Stromzuführung wieder verwendbar. Zur Innengalvanisierung von Röhren dient eine von der Columbus-Elektrizitätsgesellschaft<sup>74)</sup> geschützte Anode, bestehend aus einem Kern aus gutleitendem Material, wie beispielsweise Kupfer, und einem Mantel aus dem Niederschlagsmetall. Die Anode besitzt die gleiche Länge wie das zu überziehende Rohr und ist von der Rohrwandung durch Umwicklung mit einer Hartgummispirale isoliert. Bei ihrer Verwendung hat sich jedoch gezeigt, daß diese senkrecht in den Röhren hängenden Anoden an dem mit der Stromzuführung verbundenen Ende rascher verbraucht werden als an der übrigen Fläche. Eine gleichmäßige Abnutzung läßt sich auch durch eine an beiden Enden angebrachte Stromzuleitung nicht völlig erreichen. In einem Zusatzpatent derselben<sup>75)</sup> wird daher vorgeschlagen, dem Anodenmantel die Form eines langgezogenen Kegels zu geben. In einfacher Weise erreicht man eine solche, praktisch am meisten ausnutzbare Gestaltung durch kathodische Metallabscheidung auf den Kern unter Zuhilfenahme eines Zinkrohres als Anode. Um zu vermeiden, daß beim Galvanisieren von Blechen das Metall sich an den Rändern in dickerer Schicht absetzt wie in der Mitte des Bleches, benutzt L. Meyer<sup>76)</sup> nicht die gebräuchlichen Anodenplatten, sondern solche von schwach gewölbter Form. Der Vorteil, den die Anwendung solcher Anoden mit sich bringt, beschränkt sich nicht allein auf das Überziehen von Blechen und Platten, sondern läßt sich auch beim Galvanisieren von Ketten usw., die in größerer Anzahl nebeneinander ins Bad eingehängt werden, verwerten. Zum Befestigen von Innenanoden beim Galvanisieren von Röhren hat F. Werth<sup>77)</sup> einen besonderen Halter konstruiert, welcher die horizontale Einführung der Anoden gestattet.

[A. 144.]

## Internationale Bauausstellung Leipzig 1913<sup>1)</sup>.

### II. Die Baustoffe und die Maschinen zu ihrer Herstellung und Bearbeitung.

Von Dr. A. FÜRTH.

(Eingeg. 30./7. 1913.)

Die Internationale Bauausstellung dokumentiert so recht die überragende Bedeutung des Betons und Eisenbetons unter den Baustoffen der Gegenwart. So sehr, daß man beim aufmerksamen Studium der Ausstellung das Gefühl hat, daß alle anderen ausgestellten Baumaterialien — abgesehen von den Metallen, besonders Eisen und Stahl — nur untergeordnete Bedeutung haben oder doch nur dazu da sind, den Beton in gewisser Hinsicht zu ergänzen und zu vervollkommen. Es soll versucht werden, die Fülle des Ausgestellten einigermaßen zu sichten und in ein System zu bringen, soweit sich dies durchführen läßt, ohne

<sup>61)</sup> D. R. P. 247 560. Kl. 48a. Engl. Pat. 580 von 1911. Am. Pat. 1 028 786.

<sup>62)</sup> D. R. P. 249 227. Kl. 48a.

<sup>63)</sup> D. R. P. 246 188. Kl. 48a. Am. Pat. 1 020 262.

<sup>64)</sup> Engl. Pat. 1573 von 1911.

<sup>65)</sup> D. R. P. 243 819. Kl. 48a.

<sup>66)</sup> Am. Pat. 1 034 219.

<sup>67)</sup> D. R. P. 244 190. Kl. 48a. Engl. Pat. 29 473 von 1910.

<sup>68)</sup> D. R. P. 251 058. Kl. 48a. Am. Pat. 1 015 863.

<sup>69)</sup> D. R. P. 250 403. Kl. 48a.

<sup>70)</sup> D. R. P. 251 055. Kl. 48a.

<sup>71)</sup> D. R. P. 244 582. Kl. 48a.

<sup>72)</sup> D. R. P. 240 630. Kl. 48a.

<sup>73)</sup> D. R. P. 250 269. Kl. 12h. Amer. Pat. 1 019 588. Angew. Chem. 25, 2184 (1912).

<sup>74)</sup> D. R. P. 242 939. Kl. 48a.

<sup>75)</sup> D. R. P. 244 518. Kl. 48a.

<sup>76)</sup> D. R. P. 251 763. Kl. 48a.

<sup>77)</sup> D. R. P. 244 583. Kl. 48a.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, I, 330 (1913).