

Über die Grundlage des Parkes-Prozesses.

Von

E. Henglein und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Zur Aufklärung des seit altersher bekannten Prozesses der Silberabtrennung aus Bleisilber mit Hilfe eines Zusatzmetall es wurde vor einiger Zeit der Aufbau der Dreistoffsysteme Blei—Silber—Zink bzw. Wismut—Silber—Zink untersucht.¹ Dabei gibt das Wismutsystem den beim Parkes-Verfahren interessierenden Bereich in einem vergrößerten Maßstab wieder. Das Problem der Entsilberung von Werkblei durch Seigerung im Schwerfeld ist wohl weitgehend, aber nicht ausschließlich mit der Frage nach der Konstitution des Phasendiagrammes verknüpft. Denn bei der praktischen Durchführung des Parkes-Verfahrens wird auch eine Abtrennung von Gold und der letzten Reste an Kupfer angestrebt. Es erscheint uns notwendig, die Grundlage für diesen Trennungsvorgang noch weiter zu studieren, da die daraus folgenden Schlüsse hinsichtlich derartiger metallurgischer Methoden von ganz allgemeiner Bedeutung sind.

Das Bestehen einer Mischungslücke in flüssigem Zustand an sich spielt — was ausdrücklich betont sei — für das Parkes-Verfahren *keine* Rolle; nach *V. Tafel*² wird der gesamte Zinkzusatz so bemessen, daß der Gehalt an Zn innerhalb des Gebietes zwischen eutektischer Rinne und Entmischungsfläche zu liegen kommt. Eine Schichtenbildung kann also bei gleichmäßiger Durchmischung des Bades gar nicht auftreten. Warum man leicht verführt werden kann, die Mischungslücke als wesentlich anzusehen, röhrt daher, daß eine der Bedingungen für das Ablauen des Seigervorganges um so besser erfüllt ist, je steiler die Liquiduskurve

¹ E. Henglein und W. Köster, Z. Metallforsch. (im Druck).

² Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. I, S. 77. Leipzig: Verlag Hirzel. 1929.

ansteigt. Diese Erkenntnis sprach erstmalig *P. Röntgen*³ aus. Betrachtet man nämlich die verschiedenen Stufen, die einen allmählichen Übergang von einem normalen eutektischen System zu einem solchen zeigen sollen, das eine Mischungslücke im flüssigen Zustand aufweist, dann folgt, daß damit zwangsläufig eine steile Liquiduskurve vorliegen wird (Abb. 1). Die Vorstufe zu einer Mischungslücke zeigt sich durch einen Wendepunkt an. In diesem Gebiet finden starke Assoziationen der *B*-Teilchen untereinander statt. Z. B. hängt damit offenbar die im System Aluminium—Beryllium beobachtete, sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit des Berylliums zusammen, sofern man übereutektische Legierungen erschmelzen will. Eine steile Liquiduslinie ergibt sich allerdings auch bei Systemen mit hochschmelzenden Verbindungen, z. B. die Phase Al_3Ti im Paar Alu-

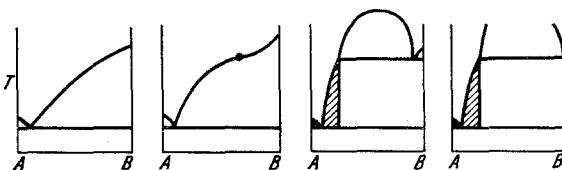


Abb. 1. Schematische Darstellung des Überganges eines einfach eutektischen Systems zu einem System mit einer Mischungslücke in der Schmelze.

minium—Titan, die, wie bekannt, ebenfalls merklich zum Seigern neigt. Für den Parkes-Prozeß bedeutet die Mischungslücke im System Blei—Zink lediglich, daß die Temperaturen der primären Kristallisation der Phasen η und ε im System Ag—Zn schon für verhältnismäßig geringe Pb Konzentrationen, sehr hoch liegen.¹ Es entsteht ein beträchtliches Temperaturgefälle vom jeweiligen Primärerstarrungspunkt bis zur eutektischen Rinne, also der beginnenden Bleiausscheidung. Daraus folgt, daß sich bei vorgegebener Konzentration und Seigertemperatur die Zusammensetzung der Restschmelze von der Anfangskonzentration erheblich unterscheidet (Abb. 2). Die Hebelbeziehung ergibt ferner, daß das Verhältnis: Menge m_B an ausgeschiedenen Kristallen *B* zur Menge m_L der Schmelze *L* um so größer wird, je weiter der Punkt *S* auf der Liquiduskurve von der Ausgangskonzentration entfernt liegt. Hierdurch ist eine weitgehende Trennung von Primärkristallen überhaupt erst möglich.³

Bevor wir auf den Parkes-Prozeß eingehen, sei ein analoger Fall beschrieben, der zwar vermutlich kein praktisches Interesse besitzt, aber die gemeinsame Grundlage dieser Seigerverfahren hervortreten läßt. Bei der Untersuchung von Systemen des Eisens mit Elementen der vierten Nebengruppe wurde versucht, nach den Angaben von *E. J. Daniels*⁴ ein FePb_2 aus Blei und FeCl_3 darzustellen. Eine solche Phase

³ Z. Aluminium **23**, 127 (1941).

⁴ J. Inst. Metals **49**, 179 (1932).

konnte aber nicht gefunden werden: dagegen wurde bei Verwendung von arsenhaltigem Blei (2 bis 3% As) festgestellt, daß das Arsen als Eutektikum $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{As}$ in Form von Kugeln bis zu 2 mm aus dem Blei ausseigert.⁵ Betrachtet man die dabei beteiligten Zweistoffsysteme und vergleicht diese mit den am Parkes-Prozeß mitspielenden, so finden wir eine weitgehende Analogie (Abb. 3). Dem Silber entspricht das Arsen, dem Zink das Eisen. Ein Unterschied besteht lediglich hinsichtlich der Lage des Eutektikums bei Blei-Zink einerseits und bei Blei-Eisen andererseits. Im letztgenannten System liegt dieses ganz nahe an der Bleiseite, was für den Seigervorgang von erheblichem Einfluß ist.

Das Dreistoffsysteem Blei-Arsen-Eisen dürfte grundsätzlich, wie in Abb. 4 angegeben, aufgebaut sein, also ganz ähnlich wie das Dreistoffsysteem Blei-Silber-Zink. Durch Zugabe geringer Mengen an Eisen zur Ausgangs-Blei-Arsenlegierung (A in Abb. 4 b) wird die Zusammensetzung so geändert, daß man aus dem Bereich der schwach geneigten Liquiduslinie der primären Bleikristallisation in ein Gebiet gelangt, wo die Liquiduslinie stark ansteigt; diese als Erzeugende für die Liquidusfläche betrachtet, richtet sich aber durch weitere Eisenzsätze ganz steil auf. Dementsprechend wird auch die Schmelzrinne R_1-R_2 für $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{As}$ im Dreistoffsysteem gegen die Bleiecke zu stark abfallen. Je mehr e_2 und S_1 am reinen Blei liegen, desto günstiger werden die Bedingungen für das Ausseigern, was vor allem dann gilt, wenn der Gehalt an Arsen sehr gering ist. In unserem speziellen Falle war die Ausgangslegierung (A in Abb. 4 b) untereutektisch, das heißt, im Zweistoffsystem Blei-Arsen würde sich zuerst primäres Blei ausscheiden. Setzt man aber nur eine ganz geringe Menge an Eisen zu (P in Abb. 4 b), so verschiebt sich das Eutektikum $\text{Pb}+\text{As}$ längs der Rinne e_1-e_2 sehr stark nach dem reinen Blei zu, wodurch P auf die steile Liquidusfläche zu liegen kommt.

Ob man dieses Verfahren für die Entarsenierung von Blei praktisch verwenden kann, bleibt dahingestellt. Der Zweck dieser Überlegung liegt vielmehr in den Schlußfolgerungen aus solchen Erscheinungen. Hinsichtlich des Parkes-Prozesses erhebt sich die Frage, welche Gesichtspunkte ergeben sich für die optimalen Bedingungen bei der Silberabscheidung.

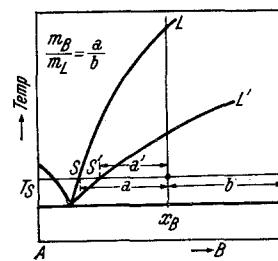


Abb. 2. Konzentration der Schmelze in Abhängigkeit von der Neigung der Liquiduskurve.

⁵ Das Eutektikum wurde aus dem Gefüge, die Phase Fe_2As röntgenographisch einwandfrei identifiziert. Das durch Umsetzung entstandene Eisen scheidet sich in Form prismatischer Säulen von etwa 2 bis 3 mm Länge und 0,5 mm Dicke ab. Die Längsachse weist die [110]-Richtung auf.

Man kann dies unmittelbar aus der Aufteilung der Liquidusfläche eines beliebigen Systems: Pb—Ag—X beurteilen. Der Fall *a* in Abb. 5 ist für die Trennung günstig, während im Falle *b* keine Abscheidung erfolgen kann. Eine kritische Durchsicht aller möglichen Dreistoffsysteme, die das Paar Blei und Silber enthalten, zeigt, daß nur ein kleiner Teil dem Falle *a* zuzuordnen ist. Das bezieht sich allerdings nur darauf, soweit derartige Dreistoffsysteme bekannt sind,⁶ bzw. soweit sich mit Hilfe der

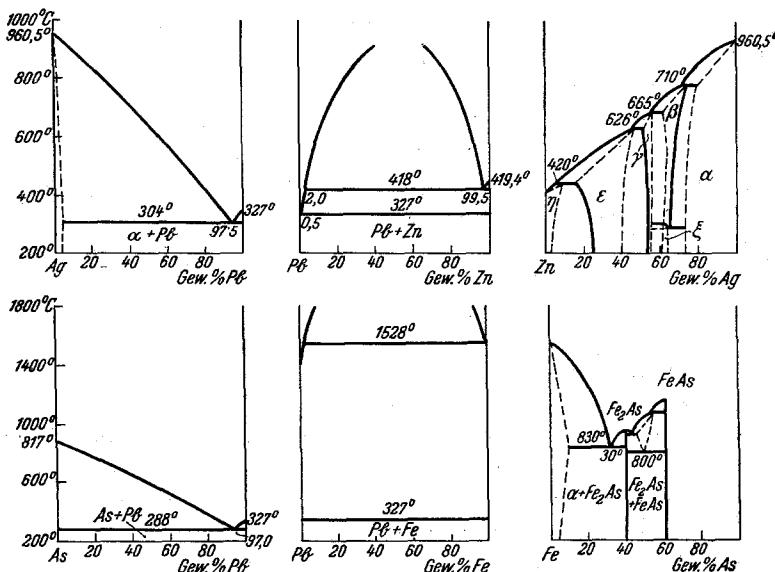


Abb. 3. Vergleich der Randsysteme im Falle des Parkes-Prozesses, bzw. des Entasenierungsprozesses.

gesicherten Zweistoffsysteme allein die Lage der in Frage kommenden eutektischen Rinne *a* priori festlegen läßt. Zum Fall *a* zählen die Systeme mit Beryllium, Zink, Aluminium, Silizium und vermutlich Germanium. Über Pb—Ag-Systeme mit Metallen der vierten und fünften Hauptreihe ist es schwierig, etwas vorherzusagen. Alle übrigen Kombinationen gehören mit ziemlicher Sicherheit zum Fall *b*. So sieht man beispielsweise an der Lage der binären Eutektika im System Blei—Silber—Wismut, daß das ternäre Eutektikum nahe dem binären Eutektikum Pb + Bi liegen wird, da dieses den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Die maßgebende Schmelzrinne läuft daher mehr gegen X als gegen Blei zu.

Neben dieser grundsätzlichen Auswahl müssen aber im Hinblick auf die praktische Anwendung noch die Konzentrationsverhältnisse berücksichtigt werden. Würde man Beryllium, Aluminium, Silizium (Germanium)

⁶ Vgl. E. Jänecke, Handbuch aller Legierungen. Verlag R. Kiepert, Berlin 1937 und 1941.

in gleicher Menge zusetzen, wie es beim Parkes-Prozeß geschieht, so käme man bei diesen Systemen stets in den Bereich der Mischungslücke. Die Seigerung findet hier im Gegensatz zum Parkes-Prozeß bereits bei entsprechend niedrigeren Zusätzen an Hilfsmetall statt.

Für die praktische Silberabscheidung muß jedoch noch eine weitere Bedingung erfüllt sein, und zwar wird die Trennung begünstigt, wenn

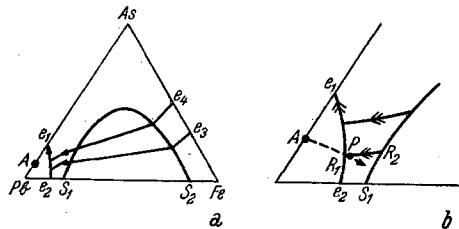


Abb. 4. Aufbau (wahrscheinlicher) des Dreistoffsystems As—Pb—Fe.

die primär ausgeschiedene Kristallart einen großen Dichteunterschied gegenüber der Restschmelze aufweist. Das Silber soll daher als spezifisch leichtere intermetallische Phase (Ag—X) auskristallisieren. Aus diesem Grunde scheidet auch die Verwendung mit Silizium bzw. Germanium als Hilfsmetalle aus, da Silizium und vermutlich auch Germanium nur

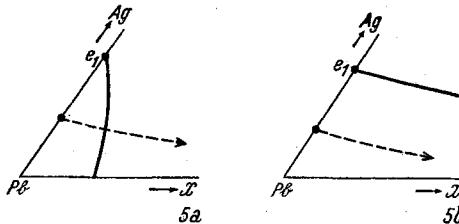


Abb. 5. Verlauf der charakteristischen Schmelzrinnen im Dreistoffsystem Ag—Pb—X für verschiedene Hilfsmetalle X. Schema des Verlaufs der Schmelzkonzentration.

äußerst geringe Mengen an Silber aufnehmen. Es zeigt sich also klar, daß — da das Verfahren mit Zink außerdem wirtschaftlich zweifellos am günstigsten ist — der Parkes-Prozeß bereits ein optimaler ist. Daß das Silber auch mit Hilfe von Aluminium abgetrennt werden kann, wurde ebenfalls frühzeitig erkannt.⁷

Der Parkes-Prozeß mit Aluminium als Hilfsmetall könnte aber deswegen von gewissem Interesse sein, da nach den obigen Überlegungen erstens eine Abkürzung des Verfahrens und zweitens eine noch radikalere Abtrennung des Silbers zu erwarten ist.

⁷ Vgl. A. Findlay, übersetzt von G. Bredig, Einführung in die Phasenlehre, 2. Aufl. Leipzig: Verlag J. A. Barth. 1925.

Der Vorgang beim Parkes-Prozeß ist nun folgender: Wenn nach Einführen und Auflösen des Zinks bei 440° das Bleibad langsam abgekühlt wird, so scheiden sich aus der Schmelze Silber-Zink-Kristalle aus; nach ihrer Seigerung werden sie abgeschöpft. Sie sind allerdings durch anhaftende Schmelze noch ziemlich verunreinigt. Kurz bevor die Schmelze die Zusammensetzung der eutektischen Rinne erreicht, muß wegen der dann beginnenden, gleichzeitigen Bleiausscheidung die Abkühlung abgebrochen werden. Es wird wieder aufgeheizt und unter erneuter Zugabe von Zink wird der Prozeß bei höherer Temperatur wiederholt. Da die Schmelze gegenüber der ursprünglichen bereits silberärmer geworden ist, trifft sie nach Kristallisation die eutektische Rinne in einem anderen silberärmeren Konzentrationspunkt. Man arbeitet also auf einem Zickzackweg, wobei man niemals eine 100%ige Trennung erhalten kann. Die Grenzkonzentration an Silber ist durch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmt. In der Praxis wird meist mit dreimaligem bis viermaligem Zinkzusatz gearbeitet. Es ist leicht einzusehen, daß der Prozeß um so sauberer und quantitativer abläuft, je langsamer die Abkühlung stattfindet. Der Grund für die Notwendigkeit einer stufenweisen Seigerung liegt einmal darin, daß sich das Gleichgewicht Schmelze—Kristall erst nach sehr langer Zeit einstellen würde; die Beweglichkeit der Kristalle in der Schmelze würde aber dann infolge ihrer gegenseitigen Behinderung zu sehr herabgesetzt, um eine einwandfreie Trennung zu erzielen. Zum anderen gelangt man um so eher zu einer silberfreien Schmelze, da die Konoden erst bei niedrigeren Silbergehalten die eutektische Rinne erreichen.

Bei normalem Betrieb wird die Entsilberung beendet, wenn der Ag-Gehalt im Blei auf 8 g/t absinkt. Für die Herstellung von Probierblei muß jedoch bis zu einem Restteil von 0,2 bis 0,7 g/t Ag gearbeitet werden. Der Ausgangsgehalt an Silber bei gewöhnlichem Werkblei ist etwa 0,1%.

Ein Zinkzusatz, der in den Bereich der Mischungslücke führt, würde eine Verringerung des Silbergehaltes bereits im flüssigen Zustand bewirken, da die entsprechenden Konoden einen zum Randsystem geneigten Verlauf aufweisen und der Silbergehalt der oberen, zinkreichen Schicht höher ist als in der unteren, bleireichen. Dieses Verfahren wäre etwa zu vergleichen mit dem Vorgang des Ausäthers in der präparativen organischen Chemie. Um einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erlangen, müßte man erhebliche Mengen Zink zuführen, denn erst wenn die Konzentration der Mischung nahe an der Zinkecke liegt, trennt sich eine große Menge silbergesättigter Zinklösung von der im Gleichgewicht stehenden Schicht einer ebensolchen Bleilösung von geringerem Silbergehalt. Eine derartige Arbeitsweise ist aber wegen der anzuwendenden

hohen Temperaturen und der dann erfolgenden Oxydbildung unwirtschaftlich und daher praktisch nicht durchführbar.⁸

Mit der ersten Menge Zink erreicht man bereits eine vollständige Entfernung des restlichen Kupfers — die Hauptmenge wird durch Vorraffination auf dem Abtriebwege entfernt — und des gesamten Goldgehaltes. Diese Erscheinungen sind noch wenig erforscht. Bemerkenswert ist der äußerst geringe Ausgangsgehalt an diesen beiden Metallen, der sich nur auf wenige Gramm pro Tonne, also 10^{-5} bis $10^{-6}\%$ jeweils beläuft. Damit kommt man natürlich der Grenze der Nachweisbarkeit für diese Elemente sehr nahe. Da im binären System Kupfer—Blei der eutektische Punkt bei 0,06% liegt, praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Bleis zusammenfällt,⁹ und da auch im System Blei—Zink das Eutektikum bei 0,5% Zn liegt, ist das Feld primärer Bleiausscheidung im Dreistoffsysteem verschwindend klein; die Restschmelze erstarrt also als ein mit einigen Zehntelprozent verunreinigtes Blei, während praktisch alles Kupfer als Kupfer-Zink-Mischphase (sogenannter Kupferschaum) abgezogen werden kann. Es genügt hierfür eine sehr geringe Menge Zink, wie sie ja in der Praxis auch angewandt wird. Man bleibt jedoch mit dem Zinkzusatz bezüglich des Systems Silber—Blei—Zink noch im Bereich der primären Bleiausscheidung. Auf diese Weise lässt sich die wirklich selektive Abscheidung des Kupfers durchführen, da das gesamte Silber praktisch vollständig in Lösung bleibt.

Im System Gold—Blei—Zink sind die Verhältnisse grundlegend verschieden. Im Randsystem Au—Pb bestehen zwei inkongruent schmelzende Verbindungen, von denen AuPb_2 mit Blei ein Eutektikum bei 85% Pb und 215° bildet.⁹ Zwischen diesem und dem peritektischen Punkt der Reaktion: $\text{S} + \text{Au} = \text{Au}_2\text{Pb}$ verläuft die Liquiduskurve verhältnismäßig flach und nimmt erst von hier an einen steilen Verlauf bis zum Schmelzpunkt des Goldes. Es ergibt sich eine schwache Neigung der Regelfläche innerhalb der Mischungslücke, welche sich nach Untersuchungen von C. A. Wright¹⁰ bis zu etwa 80% Au hinzuziehen scheint. Das Feld der Primärausscheidung des Bleis ist verhältnismäßig groß; die Steilheit der Liquidusfläche zur Entmischungsfläche hin bleibt für die in Frage kommenden Gebiete etwa dieselbe. Da im Randsystem Au—Pb jedoch intermetallische Phasen auftreten, dürften die Vorgänge bei der Edelmetallabscheidung hier wesentlich komplizierter sein.

Eine bevorzugte Bildung der Gold-Zinkphasen gegenüber Kupfer-

⁸ G. K. Williams, Proc. Austral. Inst. of Mining and Metallurgy N. S. No. 58, 47 (1925).

⁹ Vgl. M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

¹⁰ Proc. Roy. Soc. (London) 45, 130 (1894).

oder Silber-Zinkphasen läßt sich aus den Gleichgewichtsbeziehungen der ternären Systeme allein nicht ableiten.

Die Betrachtung der energetischen Verhältnisse lehrt, daß die Affinität bei der Bildung von Zink-Mischphasen mit Kupfer, Silber und Gold nicht symbat mit dem Edelkeitsunterschied der Partner geht, sondern daß dieselbe für Kupfer-Zink bemerkenswerterweise höher ist als die für Silber-Zink,¹¹ wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Edelkeitsunterschiede V und Änderung der freien Energie ΔF .

System	V	ΔF in kcal ¹²
Au—Zn . . .	2,14	— 5,2
Ag—Zn . . .	1,57	— 2,2
Cu—Zn . . .	1,10	— 2,8

Man sieht daraus, daß die Gold-Zink- und Kupfer-Zink-Mischkristalle eine größere Bildungstendenz besitzen als die Silber-Zink-Mischkristalle. Dies ist wohl auch der Grund, warum man beim ersten Abschöpfen bereits quantitativ Kupfer und Gold aus der Schmelze abscheiden kann. Wesentlich für die gute Ausbeute bei diesem Seigerungsverfahren ist zudem

die äußerst geringe Löslichkeit des Bleis im zinkreichen Primärkristall, so

daß das Blei aus den Schäumen, wo das Blei lediglich als Restschmelze anhaftet, vollkommen ausgeseigert und abgetrieben werden kann.

Die Seigerbedingungen sind aus dem Aufbau der Zustandsräume klar zu erkennen, dasselbe gilt auch von den Auftriebsverhältnissen, da die Dichteunterschiede als Maß für den Auftrieb aus den Daten des Systemaufbaus leicht zu überblicken sind. Infolge des beträchtlichen Dichteunterschiedes: $\rho_{\text{Pb}} - \rho_{\text{Zn}} = 4,19$, welcher Wert durch den relativ geringen Silbergehalt nur unwesentlich gemindert wird, steigen die ausgeschiedenen Primärkristalle im Schwerefeld ziemlich rasch an die Oberfläche, wo sie rein mechanisch abgeschöpft werden können. Sehr viel schwieriger ist es jedoch, über die Bewegungsgesetze der Kristalle in der Schmelze bzw. über den unmittelbaren Abscheidungsvorgang etwas auszusagen. Die Auftriebsgeschwindigkeit ist aber bestimmd für die technische Anwendung eines solchen Trennungsverfahrens, da der Seigerungsprozeß in einer tragbaren Zeit ablaufen muß, um wirtschaftlich zu sein. Einen Anhaltspunkt für die Auftriebsgeschwindigkeit liefert die Formel nach Stokes, doch kommt es bei diesen Erscheinungen auch auf die Oberflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze an, wie z. B. das Seigerverfahren bei hochprozentigen Al-Si-Legierungen zeigt.¹³ Es hat sich ergeben, daß beim Parkes-Prozeß durch geringen Silbergehalt die Ausseigerung der Zinkkristalle, also die Schaumbildung, wesentlich gefördert wird, offenbar durch Verringerung der Haftung

¹¹ A. Schneider und H. Schmid, Z. Elektrochem. 48, 627 (1942).

¹² Aus Dampfdruckmessungen bei 775° für flüssige Phase MeZn.

¹³ H. Nowotny, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 86 (1948).

zwischen Korn und Schmelze. Auch die Teilchengröße, die für Kugelform mit dem Quadrat des Radius in die Stokes-Formel eingeht, spielt eine erhebliche Rolle, die unter Umständen einen größeren Einfluß haben kann als der Dichteunterschied.

Leider stehen bezüglich Oberflächenspannung und Viskosität metallischer Schmelzen noch zu wenig Daten zur Verfügung, um einen Schluß auf ein für das Seigerverfahren allgemein anzuwendendes Prinzip machen zu können. Zweifellos wird man durch systematische Erforschung metallischer Systeme in der Lage sein, alle zur Zeit bekannten Trennverfahren zu erklären und darüber hinaus die Technik der Trennung durch das relativ billige Seigern weiter zu entwickeln.

Über Indophenole.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

E. Ziegler und K. Gartler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 6. Dez. 1948. Vorzulegen in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Als Indophenole bezeichnet man bekanntlich die p-Oxyderivate der Aryl-chinonimine. Sie bilden sich unter anderem bei Umsetzungen von Phenolen mit Chinonimidchloriden,^{1, 2} wobei nach der bisher gültigen Ansicht für das Zustandekommen der Indophenolreaktion die Verwendung von Phenolen mit freien p-Kernpositionen als notwendig erachtet wurde.

Folgende Versuche widerlegen diese Behauptung und zeigen, daß das Eintreten der Indophenolreaktion keinen schlüssigen Beweis für das Vorliegen von freien p-Stellen in Phenolen liefert.

So entsteht z. B. aus 2,6-Dimethylphenol (I), 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (II) und 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (III) in alkalischer Lösung mit Chinonimidchlorid in glatter Umsetzung das Indophenol des 2,6-Dimethylphenols (IV).

Das Indophenol IV vermag mit HCl ein definiertes Salz zu bilden, das als erster Vertreter einer neuen Verbindungsreihe zu bezeichnen ist.

Vorversuche haben ergeben, daß auch andere Abkömmlinge des p-Oxybenzylalkohols bzw. des 4,4'-Dioxy-diphenylmethans mittels Chinonimidchlorid gespalten werden, wobei als weiteres Reaktionsprodukt Formaldehyd auftritt.

¹ A. Hirsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1903 (1880).

² Chem. Fabriken, vorm. Weiler-ter Meer, Chem. Zbl. 1907 II, 1564.