

denselben abzuwägen. Der Schlamm enthält schliesslich neben Schwefelsäure zum weitaus grössten Theile in Salzsäure lösliches  $\alpha$ -Zinnoxid, während sich nur ein verhältnissmässig kleiner Theil als in Salzsäure unlösliches  $\beta$ - (Meta-) Zinnoxid darin vorfindet. Durch Zinn wird also das Bad an Kupfer ärmer, ohne dass namhafte Mengen davon sich in der Lösung ansammeln. In Folge der Ausscheidung von basischem Salz wird die Lauge, wenn auch nur wenig reicher an freier Säure. Auf den Niederschlag selbst übt das in Lösung befindliche Zinn eine ganz auffallend günstige Wirkung aus. Während aus einer chemisch reinen *neutralen* Kupfervitriollösung bei der in Rede stehenden Stromdichte die Niederschläge äusserst schlecht, knospig und spröde werden, fallen diejenigen aus Bädern, deren Anoden beträchtliche Mengen von Zinn enthalten, auffallend gut, ohne jede Knospenbildung und sehr geschmeidig aus. Dies war auch dann der Fall, wenn im Niederschlage durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen und Wiederaufnehmen mit etwas angesäuertem Wasser keine Spur eines von einem Zinngehalte herrührenden Rückstandes oder einer Trübung aufgefunden werden konnte. Daher stammt die alte Praxis einzelner Galvanoplastiker, ihren Bädern Zinnsalze zuzusetzen. Auch die Spannung am Bade wird durch einen gröfseren Gehalt der Anoden an Zinn sehr merklich herabgedrückt.

*Arsen* geht in saurer, wie neutraler Lauge als Arsenigsäure in Lösung; erst wenn die Lauge einmal damit gesättigt ist, kommt es auch in den Schlamm. Das als Arsensäure an Kupferoxydul und andere Oxyde gebundene Arsen geht, da diese Verbindungen die Elektrizität nicht leiten, in neutraler Lösung vollständig in den Schlamm; in saurer dagegen wird es allmählich secundär als Arsensäure in die Lauge übergeführt, natürlich um so weniger, je schneller man die Einwirkung der Säure unterbricht, d. h. je öfter die Anoden ausserhalb des Bades vom Schlamm gereinigt werden. Durch metallisches Arsen wird demnach das Bad an Kupfer ärmer und an Säure reicher. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag Arsen haltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnissmässig arm an Kupfer geworden ist.

*Antimon* geht in saurer, wie neutraler Lauge theils in die Lösung, aus welcher es bei längerem Stehen wieder theilweise ausfällt; theils bleibt es gleich als basisches Sulfat auf der Anode. Hinsichtlich der Gewichtszunahme des Schlammes an der Luft gilt das Gleiche wie vom Zinnschlamm. Das Antimon macht also die Lauge an Kupfer ärmer. Antimonsaure Oxyde werden vom Strome nicht angegriffen und gehen zunächst in den Schlamm; secundär jedoch werden sie von der Säure des Bades langsam unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt und geben zur Neutralisirung der Lauge Veranlassung, natürlich um so weniger, je öfter der Schlamm ausserhalb des Bades von den Anoden entfernt wird. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, so lange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd der genannten Normalzusammensetzung entspricht; höchstens kann sich auf der Kathode etwas basisches Salz mechanisch ablagern, wobei sich dann ein schwarzer, Kupfer und Antimon enthaltener Schwamm auflagert. Ist die Lauge annähernd oder ganz neutral geworden, so wird neben Kupfer auch Antimon niedergeschlagen und der Niederschlag selbst erscheint fahl und spröde, oft durch lange, nadelförmige Auswüchse mit geradlinig begrenzten Flächen charakterisirt. Auch in dem Falle, wenn die Lauge bedeutend an Kupfer ärmer geworden sein sollte, vermag selbst der normale Säuregehalt nicht zu verhindern, dass Antimon mitgefällt wird.

*Blei* wird durch den Strom noch vor dem Kupfer angegriffen und geht als unlösliches Sulfat in den Schlamm; nur spurenweise bleibt es in Lösung, ohne an der Kathode gefällt zu werden. Ein Bleigehalt der Anoden macht das Bad lediglich an Kupfer ärmer.

*Eisen, Zink, Nickel und Kobalt* werden durch den Strom vor dem Kupfer gelöst, machen also das Bad an Kupfer ärmer. Ausserdem wird aber auch secundär bei den geringen Stromdichten, wie sie bei der Kupferraffination in Verwendung kommen, durch einfache chemische Wirkung der freien Säure etwas mehr von diesen Metallen an der Anode gelöst, als dem an der Kathode