

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Ammoniaksoda, verschiedene Sodaverfahren, Chlor, Elektrolyse -
Nachträge zu den ersten Bänden

Lunge, Georg

Braunschweig, 1896

Viertes Buch. Darstellung von Soda, Chlor und Chloraten durch Elektrolyte

Viertes Buch.

Darstellung von Soda, Chlor und Chloraten
durch Elektrolyse.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Geschichtliches, Theorie, Allgemeines.

Im Jahre 1800 bemerkte Cruikshank, daß bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung am negativen Pole Natrium auftritt. 1803 bestätigten Berzelius und Hisinger diese Beobachtung. Um dieselbe Zeit erkannte Davy, daß bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat Natrium am negativen und Schwefelsäure am positiven Pole gebildet wird.

Es dauerte sehr lange, bis diese Erscheinung in der Praxis der chemischen Fabrikation verwendet wurde. In der ersten Auflage dieses Werkes (1879) sind der elektrolytischen Sodafabrikation im Ganzen 14 Zeilen gewidmet, deren Schluß lautet: Solche Prozesse könnten unter allen Umständen nur dann brauchbar sein, wenn wir die zur Zersetzung eines Moleküls Kochsalz erforderliche Elektrizität mit Aufwand von nicht mehr Kohle erzeugen könnten, als wir bei dem gewöhnlichen Verfahren brauchen, was aber sicherlich noch nicht der Fall ist.

Man wird kaum leugnen können, daß diese Bemerkung, sowie die künftige Behandlung des Gegenstandes damals durchaus berechtigt waren; noch 1888 stand z. B. Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 722—725) im Wesentlichen auf demselben Standpunkte. Heute ist die Sachlage aber eine ganz verschiedene, und wir werden der Elektrolyse in einem Handbuche der Soda- und Chlorfabrikation einen erheblichen Raum einräumen müssen.

Die elektrolytischen Verfahren in der Soda-Industrie nehmen eine eigenthümliche Stellung ein. Fraglos ist doch bei den allermeisten anderen Verfahren die Soda in erster Linie in Betracht zu ziehen. Das Ammoniakfodaverfahren ist auch heute sozusagen ausschließlich der Soda gewidmet. Bei dem Leblanc-Verfahren war dies in seinen Anfängen ebenfalls der Fall, und noch Ende der 70er Jahre bestanden in England und Frankreich Fabriken, welche die bei der Sulfatdarstellung entstehende Salzsäure in Form von Gas oder von ganz verdünnter Flüssigkeit vollständig oder größtentheils verloren gehen ließen. Der Druck der äußeren Verhältnisse hat zwar diesem barbarischen Verfahren ein Ende gemacht, und hat auch dahin geführt, daß die Salzsäure oder der aus ihr erzeugte Chlorkalk in ökonomischer Beziehung für das Leblanc-Verfahren oft eine größere Rolle als die Soda selbst spielen; aber quantitativ tritt doch

bei diesem die Soda, sei es calcinirte oder kaustische, noch immer in den Vordergrund. Bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit kamen in diesen Fabriken auf jede Tonne Chlorkalk, die man aus der sämmtlichen erzeugten Salzsäure gewinnen konnte, noch zwei bis drei Tonnen Soda. Seit der Durchbildung des Deacon-Verfahrens ist freilich das Ausbringen an Chlorkalk aus der Salzsäure ein viel größeres geworden, ganz abgesehen von den verschiedenen anderen Verfahren, welche in dieser Beziehung noch mehr leisten wollen, aber sich nicht in die Großpraxis einführen können. Trotzdem zeigen die letzten in England erhaltlichen Ausweise (seit 1887 fehlen leider solche über die eigentliche Soda- und Chlorkalkproduction), daß thatsächlich eine Tonne Chlorkalk (einschließlich seines Äquivalentes an chlorsaurem Kali) auf drei Tonnen Soda kam, wenn wir alles auf calcinirte Soda berechnen, oder auf etwa $2\frac{1}{2}$ Tonnen kaustische Soda, wenn wir die Rechnung auf diese reduciren. Dies erklärt sich allerdings daraus, daß weitaus der meiste Chlorkalk noch nach dem Weldon-Verfahren fabricirt wird.

Ganz anders steht es bei der Elektrolyse. Hier werden 58,5 Thle. Kochsalz in 23 Thle. Natrium und 35,5 Thle. Chlor gespalten. Drücken wir dies in den Gewichtsmengen der Endproducte aus, so erhalten wir nur 55 Thle. stärkste calcinirte Soda oder aber (was ja gewöhnlich das Ziel der Arbeit sein wird) etwas über 40 Thle. stärkstes Natrium auf 100 Thle. künstlichen Chlorkalk. In vielen Fällen zielt die Elektrolyse gar nicht auf Sodaproduction, sondern auf diejenige von Bleichflüssigkeiten oder von Chloraten, wobei das temporär entstehende Natriumalkali immer wieder in den Kreis der Fabrication zurückgeführt wird. In diesen Fällen hat natürlich die Elektrolyse mit der Sodafabrication im engeren Sinne gar nichts zu thun; aber auch in denjenigen, die Mehrzahl bildenden, wo in der That auf Natriumalkalien oder auch auf Natriumcarbonat gearbeitet wird, spielen diese, wenn auch für die Rentabilität sehr wichtige Factoren, ganz entschieden nicht nur in finanzieller Beziehung, sondern auch quantitativ die zweite Rolle. Bei der Elektrolyse ist eben unter keinen Umständen die Darstellung von Chlor ein Anhängsel der Sodafabrication, wie dies bei der Leblanc-Fabrication früher unbedingt galt und in gewissem Sinne immer noch heute gesagt werden kann, sondern eher umgekehrt. Schon deshalb, und dann auch wegen der untrennbaren Verbindung derjenigen elektrolytischen Verfahren, die überhaupt gar keine Soda produciren, mit solchen, welche es thun, können wir die Elektrolyse nicht wie die anderen Soda- und Chlorverfahren für diese beiden Artikel getrennt behandeln, sondern müssen ihr eine zusammenhängende Behandlung angedeihen lassen.

Natürlich kann in diesem Werke nicht eine vollständige Abhandlung über Electrochemie gegeben werden, und muß in dieser Beziehung auf die Lehrbücher der Physik, der physikalischen Chemie und Specialwerke (wie Vogel und Kössing, Handbuch der Electrochemie, 1891; Borchers, Elektrometallurgie; Zahn, Grundriß der Electrochemie; vor allem auch die großen Werke von Ostwald und Nernst) verwiesen werden. Es scheint aber doch zweckmäßig, dem Praktiker das Nachschlagen für die erforderlichen Daten zu ersparen, und diese in aller Kürze mit den dazu gehörigen theoretischen Erläuterungen zu begleiten; auch muß von den für die Elektrolyse der Alkalichloride besonders wichtigen theoretischen Untersuchungen Notiz genommen werden.

Erklärung der Haupteigenschaften des elektrischen Stroms.

Man stellt sich den elektrischen Strom am deutlichsten vor, wenn man ihn mit einem Wasserstrome vergleicht, der in einem geschlossenen Rohre mit einem gewissen Gefälle abwärts geleitet wird. Die von dieser Wassermasse am unteren Ende des Rohres zu leistende Arbeit wird abhängen, erstens von der Menge der wirkenden Wassermoleküle, zweitens von dem Drucke, unter dem diese ausströmen, also dem Gefälle. Nennen wir die erste, in Kilogrammen ausgedrückt, i , und die Höhendifferenz (in Metern) zwischen dem oberen und unteren Ende des Rohres e , und nehmen wir an, daß wir nicht eine von Natur schon gegebene Wassermasse in der richtigen Höhe zur Verfügung haben, sondern daß wir diese Wassermasse von dem niedrigeren auf das höhere Niveau heben müssen, so ist es klar, daß wir dazu eine Arbeit aufwenden müssen, welche, in Meterkilogrammen ausgedrückt, $= ie$ ist.

Es ist kaum nöthig zu sagen, daß wir diese von uns zum Heben des Wassers aufgewendete Arbeit nicht vollständig wieder erhalten werden, wenn wir das Wasser durch die Rohrleitung zurückströmen lassen, denn wir werden einen gewissen Verlust an lebendiger Kraft durch die Reibung an den Wänden des Rohres, sowie auch durch die innere Reibung der Flüssigkeitstheilchen an einander erleiden. Dieser Betrag von Kraft, den wir mit w bezeichnen wollen, kann natürlich nicht aus dem Naturganzen verschwinden; aber er geht in Wärme über, die in den allermeisten praktisch vorkommenden Fällen durch Ausstrahlung für unsere Zwecke vollständig verloren geht, obwohl es ja theoretisch denkbar wäre, daß man gerade diese Reibungswärme für einen ganz bestimmten Zweck, etwa wo Brennmaterialien fehlen, absichtlich erzeugen und ausnutzen könnte. Es ist übrigens ohne Weiteres klar, daß der Kraftverlust durch Reibung um so größer sein wird, je länger das Rohr, und um so geringer, je größer der Querschnitt des Leitungsröhres ist; und ebenso klar ist es, daß Röhre von verschiedener Art (etwa mit glatten oder rauhen Oberflächen u. dergl.) dem Strome bei gleichem Durchmesser ganz verschiedenen Widerstand entgegensetzen können.

Ferner wird der Reibungswiderstand w ein viel größerer sein, wenn wir, statt einen bestimmten Querschnitt der Leitung in einem einzigen weiteren Rohre anzuwenden, denselben auf mehrere engere Röhre vertheilen.

Der Reibungswiderstand w wird sich nun darin äußern, daß wir, um eine bestimmte Wassermenge i in der Zeiteinheit durch das Rohr ausfließen zu lassen, die Größe e , also die Hubhöhe um so viel mehr verstärken müssen, als dem größeren oder geringeren Reibungswiderstand entspricht; die Größe i ist also direct proportional mit e , und umgekehrt proportional mit w ; das heißt, wenn die Hubhöhe e gegeben ist, so wird die ausfließende Wassermenge i um so geringer ausfallen, je größer der Reibungswiderstand w ist und um so größer, je größer die Hubhöhe e .

Wir werden also schon für diesen hydrodynamischen Fall folgende Gesetze aufstellen können:

1. Die zur Aufspeicherung einer bestimmten Menge von Kraft erforderliche Arbeitsleistung ist gleich dem Producte aus der Wassermenge in die Hübhöhe, oder $= ic$ mkg.

2. Die von dieser in der Höhe aufgespeicherten Wassermenge bei Herableitung durch ein Rohr¹⁾ gelieferte Arbeit ist direct proportional mit i und e , aber umgekehrt proportional dem Widerstande w .

3. Die Wassermenge i , welche unten ankommt, ist direct proportional dem Drucke e , und umgekehrt proportional dem Widerstande w .

Alle diese Betrachtungen können wir auf den elektrischen Strom übertragen. Der Wassermenge i entspricht die Stromstärke J ; der Hübhöhe oder dem Druck oder Gefälle e das Potential (in der Technik meist als Spannung bezeichnet) E ; dem Reibungswiderstande w der Leitungswiderstand W , welcher letztere sich zerlegt in einen inneren, im Elektricitätsreger (galvanischen Element oder Dynamomaschine) entstehenden und einen äußeren, in der Stromleitung und den darin eingeschalteten Bädern zc. vorhandenen. Die elektrische Arbeit ist ebenfalls gleich dem Product aus Stromstärke und Spannung, also JE . Die Beziehungen zwischen den eben erwähnten drei Größen werden ausgedrückt durch das Ohm'sche Gesetz: $J = \frac{E}{W}$, d. h. die Stromstärke ist direct proportional der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional dem Leitungswiderstande. W setzt sich natürlich aus der Summe aller Widerstände in der Dynamomaschine, der Leitung und den Bädern zusammen.

Es ist ohne Weiteres verständlich, daß man den elektrischen Strom, ebenso wie einen Wasserstrom, so behandeln kann, daß man entweder die Menge derselben auf mehrere Leitungen vertheilt, also die Stromstärke gleichzeitig auf mehrere Bäder wirken läßt, oder daß man nicht das ganze Gefälle auf einmal ausnützt, sondern dies an verschiedenen Stellen unterbricht und dann an den Enden einer jeden Theilstrecke einen Theil des gesammten Stromgefälles, entsprechend der Potentialdifferenz (dem Spannungsunterschiede) zwischen den Enden jedes Theilstückes zur Wirkung bringt; oder auch beide Theilungen einer Stromquelle gleichzeitig vornimmt. Im ersteren Falle schaltet man die gleichnamigen Pole neben einander (parallel), im zweiten Falle hinter einander (in Serie).

Leitung der Elektricität. Körper, welche dem elektrischen Strome keinen erheblichen Widerstand entgegensetzen, ihn also durchlassen, heißen Leiter; solche, welche ihm einen so hohen Widerstand entgegensetzen, daß der Strom darin kaum nachweisbar ist, Nichtleiter oder Isolatoren.

Die Leiter zerfallen in zwei Classen. Die erste derselben besteht aus den den Strom leitenden chemischen Elementen, wozu hauptsächlich die Metalle, aber auch der Graphit, gehören; sie lassen den Strom hindurch, ohne verändert zu werden; man nennt sie Leiter erster Klasse. Der elektrische Strom leistet in ihnen eine Arbeit, die sich als Wärme kundgibt, und zwar ist diese proportional der

1) Das Rohr braucht gar nicht geschlossen zu sein; ein offener Flußlauf, wobei ja auch die Reibung am Flußbette thätig ist, ergiebt dasselbe Resultat.

Zeit, dem Widerstande und dem Quadrat der Stromstärke, also $t w i^2$ (Gesetz von Joule). Die Leiter zweiter Classe oder Elektrolyte sind solche zusammengesetzte Substanzen, in denen neben einer Wärmearbeit, wie der obigen, auch die moleculare Arbeit der Spaltung von chemischen Verbindungen in ihre Bestandtheile geleistet wird. Diese Bestandtheile können Elementar-atome, oder auch wieder Atomgruppen sein, und werden Ionen genannt (s. u.).

Der Widerstand ist nach unseren früheren Ausführungen proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt des Leiters; er ist in hohem Grade von der Concentration und der Temperatur abhängig. Er nimmt bei den Metallen und überhaupt bei den Leitern erster Classe mit steigender Temperatur zu, und zwar für alle Metalle nahezu in gleichem Maße nach der Formel:

$$K_t = K_0 (1 - 0,0037 t),$$

wo K das specifische Leitungsvermögen, t die Temperatur bedeutet. Umgekehrt wird das Leitungsvermögen bei Leitern zweiter Classe mit wachsender Temperatur größer, und zwar in viel höherem Maße, als die Abnahme bei Leitern erster Classe stattfindet, z. B. bei 24,9procentiger Kochsalzlösung nach der Formel:

$$K_t = 0,00001254 (1 + 0,0307 t + 0,000142 t^2).$$

Für eine 26procentige Kochsalzlösung ist nach Kohlrausch

$$K = 0,00002015 + 0,00000045 (t - 18).$$

Bei den Leitern erster Classe wird gewöhnlich das Silber als Einheit für das elektrische Leitungsvermögen gesetzt, welches man als 100 ansetzt. Die meisten anderen Metalle, außer Kupfer, bleiben bedeutend darunter, wie folgende Tabelle zeigt. Uebrigens differiren die Angaben verschiedener Untersucher bedeutend, jedenfalls in Folge der ungleichen Reinheit der untersuchten Metalle. Wir sehen daraus, daß auch die graphitischen Modificationen des Kohlenstoffs Leiter sind, während Diamant und Holzkohle die Elektrizität nicht leiten. Uebrigens weicht der Graphit von den Metallen darin ab, daß seine Leitungsfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Silber	100
Kupfer	77
Gold	55
Zink	27
Messing	22
Eisen	14
Zinn	12
Platin	10
Blei	8
Quecksilber	1,6
Wismuth	1,8
Graphit	0,07 bis 0,40
Gas Kohle	0,04
Bunsen'sche Kohle	0,003

Die Wärmeleitung ist in den meisten Fällen der Elektrizitätsleitung genau proportional.

Der Leitungswiderstand eines Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser (0,785 qmm Querschnitt) ist pro laufenden Meter = 0,022 Ohm; bei 2 mm Durchmesser (3,14 qmm Querschnitt) = 0,0056 Ohm; bei 3 mm Durchmesser (7,07 qmm) = 0,0025 Ohm, u. s. f. 1 Ohm ist gleich dem Widerstande einer Quecksilbersäule von 1,063 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0°; dies entspricht etwa dem Widerstande von 45 laufenden Metern eines Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser, oder 100 laufenden Metern eines Eisendrahtes von 4 mm Durchmesser (vergl. bei „elektrische Maßeinheiten“, S. 554).

In Bezug auf Leiter zweiter Classe gebe ich im Folgenden (nach Vogel, Theorie elektrolytischer Vorgänge 1895, S. 54) die Werthe für den specifischen Widerstand einer Anzahl von uns interessirenden Elektrolyten, und zwar für Säulen vom Querschnitt 1 qdm und von 1 dm Länge, ausgedrückt in Ohm; bei den Lösungen geben wir auch die Abnahme der Widerstände in Procenten für jeden Temperaturgrad. Für andere Längen von a dm und Querschnitt von q qdm ist der Widerstand $w = \frac{a}{q}$.

Geschmolzene Salze (Fr. Braun).

		Temp.
Salpetersaures Kali	0,1451	342°
Salpetersaures Natron	0,0822	314
Kohlensaures Kali	0,4388	1150
Kohlensaures Natron	0,439—0,46	920
Schwefelsaures Natron	0,2564	1280
Chlornatrium	0,1089	960
Chlorblei	0,0373	580
Chlorzink	10,98	geschmolzen

Lösungen (F. Kohlrausch).

	Specif. Gem. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Chlorkalium 5 Proc.	1,0308	1,4626	2,02
„ 10 „	1,0638	0,7422	1,89
„ 15 „	1,0978	0,4994	1,80
„ 20 „	1,1335	0,3767	1,69
„ 25 „	1,1408	0,3590	1,67
Chlornatrium 5 Proc.	1,0345	1,5022	2,18
„ 10 „	1,0707	0,8334	2,15
„ 15 „	1,1087	0,6146	2,13
„ 20 „	1,1477	0,5155	2,17
„ 52 „	1,1898	0,4726	2,28

	Specif. Gew. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Chlornatrium 26 Proc.	1,1982	0,4691	2,31
„ 26,4 „	1,2014	0,4680	2,34
Chlorcalcium 5 Proc.	1,0409	1,5697	2,14
„ 10 „	1,0852	0,8841	2,07
„ 15 „	1,1311	0,6705	2,03
„ 20 „	1,1794	0,5838	2,01
„ 25 „	1,2305	0,5666	2,05
„ 30 „	1,2841	0,6086	2,17
„ 35 „	1,3420	0,7388	2,37
Magnesiumchlorid 5 Proc.	1,0416	1,4764	2,23
„ 10 „	1,0859	0,8942	2,21
„ 20 „	1,1764	0,7196	2,38
„ 30 „	1,2779	0,9520	2,84
„ 34 „	1,3201	1,3158	3,19
Kaliumchlorat 5 „	1,0316	2,742	2,12
	bei 15°		
Kaliumcarbonat 5 Proc.	1,0449	1,793	2,22
„ 10 „	1,0919	0,9696	2,13
„ 20 „	1,1920	0,5702	2,11
„ 30 „	1,3002	0,4531	2,20
„ 40 „	1,4170	0,4645	2,47
„ 50 „	1,5728	0,6856	3,20
	bei 18°		
Natriumcarbonat 5 Proc.	1,0511	2,235	2,53
„ 10 „	1,1044	1,431	2,72
„ 15 „	1,1590	1,206	2,95
	bei 15°		
Kaliumhydroxyd 4,2 Proc.	1,0382	0,6873	1,88
„ 8,4 „	1,0777	0,3697	1,87
„ 12,6 „	1,1177	0,2675	1,89
„ 16,8 „	1,1588	0,2209	1,94
„ 21,0 „	1,2088	0,1972	2,00
„ 25,2 „	1,2439	0,1864	2,10
„ 29,4 „	1,3008	0,1854	2,22
„ 33,6 „	1,3332	0,1929	2,37
„ 37,8 „	1,3803	0,2104	2,58
„ 42,0 „	1,4298	0,2392	2,84
Natriumhydroxyd 2,5 Proc.	1,0280	0,9258	1,95
„ 5 „	1,0568	0,5113	2,02
„ 10 „	1,1131	0,3223	2,18
„ 15 „	1,1700	0,2908	2,50
„ 20 „	1,2262	0,3018	3,01
„ 25 „	1,2823	0,3710	3,70

	Specif. Gew. bei 18°	Specif. Widerstand Ohm	Abnahme für 1° Proc.
Natriumhydroxyd 30 Proc.	1,3374	0,4986	4,50
„ 35 „	1,3907	0,6695	5,54
„ 40 „	1,4421	0,8671	6,52
„ 42 „	1,4625	0,9481	6,95

Der Leitungswiderstand verbraucht nach dem Ohm'schen Gesetze eine entsprechende Menge von elektromotorischer Kraft; es kommt also darauf an, ihn möglichst gering zu halten, um viel elektrische Arbeit zu erreichen. Bei den äußeren Leitungen, die aus Metall (meist Kupfer) bestehen, ist dies leicht durch Vergrößerung des Querschnittes zu bewirken. Weitans größer ist im vorliegenden Falle der innere Widerstand der Bäder, und man muß suchen, diesen möglichst zu verringern durch passende Concentration und durch Erwärmung des Elektrolyten (s. o.); ferner durch Verringerung der Stromdichte, d. h. Vergrößerung der Elektrodenfläche bis zu dem durch die Natur des Processes gegebenen Maximum, durch möglichst große Annäherung der Elektroden, wobei freilich da, wo ein Diaphragma fehlt, Gefahr eines Kurzschlusses vermieden werden muß. Ein ganz erheblicher Theil des inneren Widerstandes kommt gewöhnlich auf das Diaphragma (die Membran), welches den Anodenraum vom Kathodenraum trennt (s. u.).

Die Elektrolyte leiten den Strom, indem sie zersetzt werden, wobei sie immer in bestimmter Richtung auseinandergehen; die sich trennenden Bestandtheile nennt man Zonen. Das elektronegative Ion scheidet sich an der Stelle aus, wo die positive Elektrizität in das Bad eintritt; das elektropositive da, wo die negative Elektrizität eintritt. Die Zuführungsstücke nennt man Elektroden, und zwar dasjenige, welches den positiven Pol bildet, die Anode, und das dort sich ausscheidende (also elektronegative) Ion, das Anion; den negativen Pol bildet die Kathode, und das sich dort ausscheidende positive Ion das Kation.

Die Zonen können Elemente sein, z. B. Chlor als Anion, Kalium, Kupfer u. s. w. als Kationen. Oder aber sie sind für sich gar nicht isolirbare Atomgruppen, welche schon in der Flüssigkeit durch secundäre Reactionen zerfallen, z. B. als Anion die Gruppe SO_4 , welche sofort mit Wasser reagirt und in SO_4H_2 übergeht, unter Ausscheidung von freiem Sauerstoff, der also nicht durch die Elektrolyse selbst, sondern durch secundäre Reaction entsteht. Ebenso entsteht der in unserem Falle so häufig an der Kathode auftretende Wasserstoff nicht primär durch die Elektrolyse, sondern secundär, z. B. durch die Wirkung des als Kation gebildeten Natriums auf das Wasser. Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , zerfällt in Na und die für sich nicht existenzfähige Combination NaCO_3 ; das Na giebt an der Kathode mit Wasser NaOH und freien H, das NaCO_3 an der Anode ebenfalls mit Wasser 2NaHCO_3 und freien O. Das Natriumbicarbonat selbst zerfällt bei der Elektrolyse in Na und den Säurerest HCO_3 ; dieser letztere giebt an der Anode Kohlensäure und Sauerstoff: $2\text{HCO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{O}$.

Theorie der elektrolytischen Dissociation. Nach der, namentlich auch auf Grund früherer Arbeiten von Clausius, aufgestellten Theorie von Arrhenius, welche heutzutage von den meisten Chemikern angenommen wird, leiten nur solche Flüssigkeiten die Elektrizität, in denen die chemischen Verbindungen

dungen wenigstens zum Theil in ihre Zonen zerfallen (elektrisch dissociirt) sind, und zwar ausschließlich durch die Verschiebung dieser freien Zonen, welche eben den elektrischen Strom ausmacht. Daher ist die Leitungsfähigkeit caeteris paribus der Anzahl und der Beweglichkeit dieser freien Zonen proportional. Die Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, setzt sich additiv aus den Einzelgeschwindigkeiten des Anions und Kations zusammen, die aber von einander vollständig unabhängig sind und nur durch die Reibungswiderstände des Lösungsmittels gegen das sich fortbewegende Ion bedingt werden. Bei einer bestimmten Temperatur, einem bestimmten Stromgefälle und in einem bestimmten Lösungsmittel hängt daher die Geschwindigkeit eines Ions nur von seiner Natur ab, und ist eine ebenso bestimmte Constante, wie etwa sein Aequivalentgewicht, seine Farbe u. So ist z. B. die Geschwindigkeit ausgedrückt in Tausendstel Millimeter bei einem Stromgefälle von 1 Volt pro Millimeter, bei wässrigen Lösungen bei 25°:

+ H 325 OH 167 Metalle 40 bis 70,

Anorganische Säureradicalc 35 bis 75, Organische Zonen 15 bis 70.

(Zeitschr. f. Elektrotechn. und Electrochemie 1894, S. 409.)

[Nach dieser Theorie ist die Existenz eines Stoffes im Ionenzustande an die Bedingung geknüpft, daß er eine seiner Valenz oder Ladungscapacität entsprechende positive oder negative Electricitätsladung aufnehmen oder behalten kann. Dissociirt sich also ein Salz bei seiner Lösung, so wird das Metall damit positiv, das Säureradical negativ elektrisch. Gewisse Stoffe, darunter die Metalle, können nur in Lösung gehen, wenn sie positiv elektrische Ladungen aufzunehmen im Stande sind. Metalle mit hohem Lösungsdruck (z. B. Zink) versorgen sich mit dieser Ladung aus in Lösung befindlichen Zonen; sie entziehen denselben die erforderliche Ladung. Da nun aber Zonen ohne Ladung nicht Zonen bleiben können, so müssen die der Ladung beraubten zur Abscheidung gelangen; wir bemerken dann je nach den Umständen eine Abscheidung von Metall oder Wasserstoff. Aehnliche Erscheinungen machen sich bemerkbar, wenn wir in einen Elektrolyten mindestens zwei Leiter erster Classe eintauchen und dieselben ununterbrochen, den einen positiv, den anderen negativ elektrisch laden. Es werden dann an der ersteren Stelle die Träger negativer Electricität, die Anionen (z. B. Säureradicalc), an der anderen Stelle die Träger positiver Electricität, die Kationen (Wasserstoff und die Metalle), ihre Ladungen aufgeben und im Molecularzustande zur Abscheidung gelangen, wenn sie nicht mit Bestandtheilen der Lösung oder der Elektroden weitere Umsetzungen eingehen können, und wenn nicht polarisierbare Elektrolyt- oder Elektrodensubstanzen vorliegen. In allen Fällen ist aber Electricitätsbeförderung oder Stromleitung in Leitern zweiter Classe nur denkbar unter Bewegung (Wanderung) der Zonen, und zwar der Kationen nach der Kathode, der Anionen nach der Anode.]¹⁾

¹⁾ Ich verdanke die eingeklammerten Betrachtungen Herrn Dr. W. Vorländer. Ich muß mich mit obigen Andeutungen über die von fast allen Theoretikern angenommenen neueren elektrochemischen Theorien beschränken, da ein näheres Eingehen darauf nicht im Plane dieses Werkes liegen kann.

Elektrische Maß-Einheiten. Durch den internationalen Elektriker-Congreß in Paris 1881 wurden folgende Einheiten festgestellt, deren Herleitung wir hier übergehen.

Die Einheit der Stromstärke ist das Ampère (*A*). Es ist jene constante Stromstärke, welche aus einer wässerigen Silbernitratlösung 0,001118 g Silber in der Secunde abscheidet, und welche nach dem Faraday'schen Gesetze auch bei anderen Stoffen das 0,010386fache ihres Milligramm-Äquivalentes zur Abscheidung bringt (was die neuere Theorie so ausdrückt, daß diese Menge Electricität in Lösungen an den dissociirten Zonen haftet).

Die praktische Einheit der Electricitätsmenge ist das Coulomb (*Cb*), d. h. jene Electricitätsmenge, welche durch den constanten Strom von 1 Ampère während 1 Secunde geliefert wird.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm (Ω), nämlich der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge bei 0°. (Die früher viel gebrauchte Siemens-Einheit ist = 0,944, die British Association Unit = 0,989 Ohm.)

Die Einheit der elektromotorischen Kraft oder des Potentials (technisch meist als Spannung bezeichnet) wird erhalten durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden eines Widerstandes von 1 Ω , wenn sich durch letzteren ein Strom von 1 *A* bewegt; sie heißt Volt (*V*) (ein Daniell'sches Element hat eine Spannung von 1,12 Volt).

Die elektrische Arbeit setzt sich, wie jede andere, aus zwei Factoren zusammen, nämlich der Stromstärke (Electricitätsmenge) und der Spannung; ihre Einheit ist das Voltampère (*VA*) oder Watt. In mechanischer Arbeit ausgedrückt ist ein Watt = $\frac{1}{9,81}$ mkg = 0,102 mkg oder $\frac{1}{736}$ einer deutschen Pferdestärke.

In Wärmeinheiten umgerechnet (1 Cal. = 425 mkg) ist ein Watt = 0,00024 große Cal. oder genauer 0,24104 Gramm-Calorien. Hiervon unterscheidet man als elektrischen Effect die betreffende Arbeitsleistung in einer Zeiteinheit, also z. B. das Secunden-Watt oder Stunden-Watt. Die englische Board of Trade Unit ist = 1000 Stunden-Watt.

Obiger Betrag von 0,24104 Gramm-Calorien ist also das Wärme-Äquivalent eines Watt, und diese Menge von Wärme wird erzeugt, wenn der elektrische Strom keine elektrischen, sondern Wärme-Wirkungen hervorbringt. Umgekehrt brauchen wir zur Erzeugung einer Gramm-Calorie pro Secunde 4,164 *VA*.

Zwischen obigen Energiefactoren und dem Widerstande eines Leiters besteht das Ohm'sche Gesetz:

$$A = \frac{V}{\Omega}.$$

Als elektrische Meßinstrumente werden heutzutage für alle technischen Zwecke nur die von zuverlässigen Firmen gelieferten, die Zahl der Volt und Ampère direct auf Zifferblättern angegebenden Voltmeter und Ampèremeter angewendet, deren Theorie hier nicht entwickelt werden kann. Sie sollten von Zeit zu Zeit in einem physikalischen Laboratorium geaicht werden.

Berechnung der Stromstärke. Das von Faraday 1833 entdeckte „elektrolytische Gesetz“ lautet in der Fassung von F. Kohlrausch:

„Durch denselben Strom wird in der gleichen Zeit eine gleiche Anzahl elektrochemischer Molecüle zerlegt“; oder: „Jedes elektrochemische Molecül bedarf zu seiner Zerlegung derselben Elektrizitätsmenge oder Stromstärke.“

Für „elektrochemisches Molecül“ können wir auch „Valenz“ oder „Werthigkeit“ setzen. Wir begreifen daher, daß Ströme von gleicher Stärke in gleicher Zeit n Mol. NaCl, aber nur $\frac{n}{2}$ Mol. Na₂SO₄, oder CuSO₄, oder CaCl₂ zerlegen; sowie daß aus Kupferchlorür, Cu₂Cl₂, doppelt so viel Kupfer wie aus Kupferchlorid, CuCl₂, abgeschieden wird.

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist also die elektrolytische Zerlegungsarbeit eine Function der Stromstärke, die man heute allgemein in „Ampère“ ausdrückt, und des chemischen Aequivalentgewichtes, d. h. des Atomgewichtes, dividirt durch die Werthigkeit des betreffenden Elementes. Um zu dem wirklichen Betrage an Arbeit zu gelangen, müssen wir noch mit einer Constante multipliciren, welche, wie wir S. 554 sahen, für die Secunde 0,010386 mg¹⁾ oder für die Stunde 0,03739 g beträgt. Hieraus ergeben sich folgende elektrochemische Aequivalente, d. h. die Beträge (in Gramm), welche von einer Stromstärke = 1 A pro Stunde oder 24 Stunden der Theorie nach aus- geschieden oder durch secundäre Reactionen gebildet werden (wobei zu bedenken ist, daß bei der Bildung der Chlorate 6 Aequivalente verbraucht werden, nämlich $6 \text{ KOH} + 6 \text{ Cl} = \text{KClO}_3 + 5 \text{ KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O}$):

	g pro A pro Stunde	g pro A pro 24 Stunden
Chlor	1,3236	31,766
Natrium	0,8600	20,640
Kalium	1,4582	34,997
Natriumhydrat	1,4956	35,894
Natriumcarbonat	1,9817	47,561
Kaliumhydrat	2,0938	50,251
Kaliumcarbonat	2,5799	61,918
Natriumchlorat	0,6630	15,912
Kaliumchlorat	0,7627	18,305
Wasserstoff	0,0374	0,898
Sauerstoff	0,2992	7,184

Von dieser theoretischen Zerlegungsarbeit kann man in Wirklichkeit mit einigermaßen rationellen Einrichtungen bei der Elektrolyse von Chlornatrium in Chlor und Aequatron 80 bis 85 Proc., bei der Darstellung von Chloraten etwa 66 Proc. praktisch erreichen.

¹⁾ Hierfür werden auch andere Werthe angenommen, z. B. von Vogel und Rössing 0,010411; von Anderen wieder etwas weniger, z. B. 0,01035. Nach Borchers ist die genaueste Zahl 0,010359.

Die Ursachen des Unterschiedes zwischen dem theoretischen und dem praktisch erreichbaren elektrolytischen Wirkungsgrade des Stromes sind verschiedene. Zunächst ist es bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen unvermeidlich, daß Nebenreactionen eintreten, bei der Spaltung von Kochsalz namentlich die Bildung von Natriumhypochlorit und Natriumchlorat, oder beiden zugleich. Durch Anwendung guter Diaphragmen und auf anderen Wegen lassen sich diese Nebenreactionen verringern, aber nie ganz verhindern; und sie nehmen naturgemäß immer mehr überhand, je weiter die Umwandlung von NaCl in NaOH fortschreitet. Bei der elektrolytischen Darstellung von chloresäuren Salzen sind diese Nebenreactionen noch störender, indem hier eine Spaltung von Sauerstoff durch die secundäre Elektrolyse von Hypochlorit, und vielleicht auch von Chlorat eintritt (vergl. bei der elektrolytischen Darstellung der Chlorate).

Eine andere Ursache der unvollkommenen Ausnutzung der Stromstärke zur Spaltung von NaCl ist die, daß, sobald NaOH , NaClO_3 u. entstanden ist, der Strom nicht nur durch das NaCl , sondern auch durch das NaOH u. geleitet wird. Eine dritte ist die „Wanderung der Zonen von Endproducten“ (S. 552). Diese beiden Erscheinungen sind z. B. (wie von vielen Anderen) von Hurter theoretisch und experimentell untersucht worden (On Electrolysis. Liverpool Physical Society, Inaugural adress by Ferd. Hurter, London 1893), wobei er sonderbarerweise annimmt, daß sie früher meist übersehen worden seien; sie haben ihn zu dem praktisch längst bekannten Schlusse geführt, daß der Wirkungsgrad des Stromes continuirlich abnimmt. Es lohnt nicht, die von ihm gefundenen Zahlen wiederzugeben, da sie nur für seine speciellen Bedingungen gelten und durch die Art der Diaphragmen, durch die Temperatur, überhaupt durch alle einzelnen Bedingungen des Processes für jeden Specialfall Aenderungen erfahren müssen. So kann ich z. B. aus praktischer Anschauung versichern, daß es in einer sehr gut geleiteten Fabrik für richtig angesehen wurde, die Elektrolyse nur bis zur Umwandlung von 26 Proc. des NaCl in NaOH zu führen, während ich in einer anderen Fabrik fand, daß man über 50 Proc. umwandelte, und anderwärts noch bessere Ergebnisse erhalten werden sollen.

Die Prozesse, bei denen das feste Product der Elektrolyse nicht mit dem Elektrolyten in Lösung bleibt, sondern irgendwie ausgeschieden wird, vermeiden die hauptsächlichsten eben angeführten Verlustbedingungen. Hierher gehören die später zu beschreibenden Verfahren, bei denen Chlornatrium im geschmolzenen Zustande elektrolytisch wird, oder bei denen die Kathode mit Quecksilber in Berührung steht, welches das dort reducirte Natrium als solches im Zustande von Amalgam wegführt, ohne daß es durch Wasserzersezung im Kathodenraume selbst in NaOH übergehen könnte. Natürlich gilt dies auch z. B. von Lyt's Chlorproceß, bei dem geschmolzenes Chlorblei elektrolytisch wird. Die secundären Reactionen, die Spaltungen in der Lösung durch die Producte der Elektrolyse u. s. w. fallen hier ganz fort.

Zerlegungsarbeit im Elektrolyten. Um eine Verbindung, ein Molecül, in seine Ionen zu zerlegen, ist nicht nur eine gewisse Stromstärke, sondern auch eine gewisse Spannung (elektromotorische Kraft) erforderlich. Die Stromstärke wirkt nur einseitig quantitativ; aus dem Faraday'schen Gesetze

ersehen wir, daß Ströme von gleicher Stärke ganz verschiedene Gewichtsmengen von Ionen erzeugen, aber immer im Verhältniß ihrer Aequivalente. Nun ist bekanntlich zur Trennung eines Molecüls in seine Bestandtheile ein ebenso großer Gesamtbetrag von Kraft erforderlich, wie bei seiner Bildung frei geworden war. Diese Kraft steht aber für verschiedenartige Molecüle keineswegs im Verhältniß ihrer Aequivalente, wie dies bei dem Faraday'schen Gesetz allein maßgebend ist, sondern gleiche Aequivalente verschiedener Verbindungen repräsentiren ungemein verschiedene Mengen von Verbindungsenergie, deren Maß uns durch die „Wärmetönung“ gegeben ist, d. h. durch diejenige Menge von Wärme, welche bei der Bildung der betreffenden Verbindung aus ihren Bestandtheilen frei geworden war, und welche nun (als Wärme oder eine andere Form von Energie) von außen hinzugeführt werden muß, um die Verbindung wieder zu lösen und den einzelnen Bestandtheilen wieder ihre frühere potentielle Energie (im chemischen Sinne: ihre Activität oder ihr Verbindungsbestreben) zurückzugeben. Da die elektrische Arbeit sich aus Stromstärke und Spannung zusammensetzt, und da die Stromstärke nicht im Verhältniß zu der als Wärmetönung auftretenden Verbindungsenergie der Molecüle stehen kann, weil sie ja für gleiche Aequivalente aller Körper, also für alle Molecüle oder doch Valenzen, die gleiche ist, so müssen wir den zweiten Factor der zur Lösung der Verbindungsenergie erforderlichen Kraft ausschließlich in der Spannung suchen, die demnach im directen Verhältniß zur Wärmetönung stehen muß. Dies geht auch daraus hervor, daß in der That die beim Durchgange eines Stromes durch einen Leiter auftretende Wärme bei gleichen Stromstärken, also für gleich viel Molecüle, nur von der elektromotorischen Kraft abhängt.

Wir haben oben S. 555 gesehen, daß die Elektrizitätsmenge (Stromstärke) von 1 Ampère das 0,010386fache eines Milligramm-Aequivalentes oder das 0,000010386fache eines Gramm-Aequivalentes der verschiedenen Stoffe abscheidet, bezw. zur Lösung bringt. 1 Gramm-Aequivalent erfordert also zur Lösung oder Abscheidung $\frac{1}{0,000010386} = 96283 A$. Bezeichnet nun W die

Wärmetönung oder Bildungswärme (einschließlich etwaiger Lösungswärme) eines Gramm-Aequivalentes der in Betracht kommenden chemischen Verbindung, E die in Volt ausgedrückte elektromotorische Kraft (das Potential), und führen wir hier noch das nach S. 554 ermittelte Wärme-Aequivalent eines Ampère = 4,164 ein, so ist

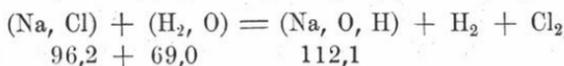
$$W = \frac{96283 E}{4,164}$$

und

$$E = \frac{W}{23112}$$

Das heißt: Die Wirkung eines Potentials von 1 Volt auf einen Elektrolyten ist gleich dem thermochemischen Aequivalent, ausgedrückt in Gramm-Calorien, dividirt durch die Constante 23112; oder, ausgedrückt in großen Calorien, dividirt durch 23,1.

Man könnte also den Betrag der zur Spaltung einer chemischen Verbindung erforderlichen Spannung (elektromotorischen Kraft) berechnen (Thomson'sche Regel), indem man die bei der Spaltung der Verbindung auftretende Wärmetönung (in großen Calorien) für jedes Äquivalent der betreffenden Verbindung mit der Zahl 23,1¹⁾ dividirte, welche das elektromotorische Äquivalent der zur Spaltung erforderlichen molecularen Arbeit bedeutet. Im vorliegenden Falle handelt es sich hauptsächlich um die Spaltung von Chlornatrium in Lösung in Natrium und Chlor nach folgender thermochemischer Gleichung:



Wir müssen natürlich von der Zerlegungswärme des Elektrolyten die Bildungswärme des Productes abziehen. Das zweite System hat also 165,2—112,1 = 53,1 W. & E. weniger als das erste, und der Uebergang von dem ersten zum zweiten erfordert also $\frac{53,1}{23,1} = 2,30$ Volt für die moleculare Arbeit. Genau dieselbe

Größe erhält man für die Spaltung von Chlorcalciumlösung in Natrium und Chlor.

Diese Zahlen sind viel niedriger, als die sofort zu gebenden, wie sie für die Spaltung der wasserfreien oder wasserfrei gedachten Chloride in Alkalimetall und Chlor erhalten werden. Der Grund hiervon ist der, daß die, allerdings auf einer secundären Reaction beruhende Bildung von Natrium aus Alkalimetall und Wasser ebenfalls eine Quelle von Energie ist, die den Bedarf an Energie in Form von Electricität für die moleculare Trennungsarbeit verringert.

Für die Spaltung von gelöstem Chlornatrium in Cl und Na (wie es z. B. bei der Anwendung von Quecksilber-Kathoden eintritt) zeigt die Rechnung eine erheblich größere Spannung, nämlich $\frac{96,2}{23,1} = 4,16$ Volt; für Chlorcalcium in K und Cl: $\frac{100,8}{23,1} = 4,36$ V.

Für geschmolzene Chloride zeigt die thermochemische Rechnung folgende Zahlen:

$$\text{Na, Cl} \frac{97,3}{23,1} = 4,21 \text{ Volt,}$$

$$\text{K, Cl} \frac{105,0}{23,1} = 4,53 \text{ „}$$

$$\text{Ca, Cl}_2 \frac{170,2}{2 \times 23,1} = 3,68 \text{ Volt,}$$

$$\text{Pb, Cl}_2 \frac{85,2}{2 \times 23,1} = 1,84 \text{ „}$$

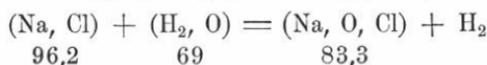
Die berechnete Spannung weicht jedoch in diesen Fällen weit von der praktisch erforderlichen ab. Die hohe Schmelztemperatur, bei der man arbeiten

¹⁾ Berthelot nimmt 23,2, Andere nehmen nur 23,07 für das thermische Äquivalent eines Volt an, wie wir weiter unten bei Besprechung ihrer Arbeiten sehen werden.

muß, ist im allgemeinen für die Zerlegungen günstig, da sie selbst als Energiequelle dienen kann und den Bedarf an Electricität für die Trennungsarbeit verringert, so daß man in einigen Fällen einen erheblich geringeren, als den berechneten Kraftbedarf verzeichnet. In anderen Fällen wird dieser aber bedeutend überschritten, wie wir sofort sehen werden.

Abgesehen hiervon, haben neuere Untersuchungen von Helmholtz u. A. gezeigt, daß die zur Lösung einer chemischen Verbindung erforderliche elektrische Spannung nicht ausschließlich von der bei der Bildung dieser Verbindung frei werdenden Wärme abhängt, sondern daß noch andere Factoren in Betracht kommen, auf welche hier aber nicht eingegangen werden kann, um so mehr, als die hierdurch entstehenden Abweichungen von der aus der Wärmetönung zu berechnenden Zerlegungsspannung meist keinen sehr bedeutenden Grad erreichen. Die Differenzen zwischen der Wärmetönung und der elektrischen Zerlegungsenergie treten in der Zerlegungszelle als „secundäre Wärme“ auf.

Für den Fall, wo die Producte der Elektrolyse sich im Bade selbst wieder vereinigen (stets aber unter Abscheidung irgend eines secundären Productes, da ja sonst die Elektrolyse gar keinen Sinn hätte), werden wir ebenfalls die Differenz der Bildungswärmen in Rechnung ziehen müssen. Also haben wir z. B. bei Darstellung einer Bleichflüssigkeit dadurch, daß das an der Anode entstehende Chlor mit dem an der Kathode (secundär) entstehenden Natrium, nach Entfernung des Wasserstoffs, zu Natriumhypochlorit zusammentritt, zu rechnen:



also

$$\frac{165,2 - 83,3}{23,1} = 3,54 \text{ V.}$$

Weiter unten werden wir specielle theoretische und experimentelle Untersuchungen von Mourrison, Berthelot u. A. über die Zerlegungsspannung verschiedener Körper erwähnen.

Diese Spannungen sind jedoch (abgesehen von dem oben erwähnten Falle des Arbeitens bei hohen Sitzgraden) nur als theoretische Minimalwerthe anzusehen. In der Praxis ändert sich das Verhältniß ungemein, erstens durch den inneren Widerstand des Bades, der bei Lösungen stets weitaus größer als bei festen (oder geschmolzenen) Körpern ist, auf den namentlich die Natur des Diaphragmas, welches den Anoden- vom Kathodenraume scheidet, den größten Einfluß hat; zweitens durch die Polarisation. Beide wirken im Sinne einer Erhöhung der praktisch nöthigen Spannung. Diejenigen Verfahren haben also einen großen theoretischen Vortheil, bei denen Diaphragmen u. s. w. vermieden werden können, was natürlich nur angeht, wenn die Producte der Elektrolyse verhindert werden können, wieder auf einander zu wirken; ferner diejenigen, bei denen keine Gase an den Elektroden gebildet werden, so daß keine Polarisation eintreten kann.

Es ist auch nicht zu übersehen, daß die elektromotorische Kraft im Großen oft größer als im Kleinen genommen werden muß, da man, um eine große Menge

von Ampères durch einen gegebenen Querschnitt hindurchzusenden, und dadurch eine genügend starke Production zu erzielen, mit größerer Potentialdifferenz, als eben nöthig, arbeiten muß. Man darf nach den heutigen Erfahrungen annehmen, daß selbst im Großbetriebe, einschließlich der Widerstände im Bade (bei guten Diaphragmen) und der Polarisation, eine Potentialdifferenz von 4 Volt unbedeutend ausreichend für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen ist.

Neben der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke ist auch die Stromdichte nicht zu übersehen, d. h. das Verhältniß der Oberfläche der Elektroden zu der durch dieselben hindurchgeschickten Menge von Strom. Die Stromdichte soll, um die besten Resultate zu erzielen, nicht sehr weit von einer gewissen Grenze abweichen, welche für verschiedene Apparate und Prozesse sehr verschieden und nur durch Erfahrung für jeden Einzelfall auszumitteln ist. Bei unrichtiger Stromdichte treten secundäre Prozesse ein, durch die viel Strom verloren gehen kann.

Wenn man in jedem bestimmten Falle, bei gegebener Elektrodenfläche, an einer gewissen Grenze der Stromstärke angekommen ist, so wird man diese Stromstärke nicht überschreiten können, ohne eine größere elektromotorische Kraft als vorher anzuwenden. Diese Grenze sei z. B. für einen bestimmten Fall bei 500 A, und die bis zu dieser Grenze aufzuwendende Klemmenspannung sei 4 V. Will man nun mehr Arbeit erzwingen und etwa 1000 A durch das Bad schicken, so wird dies nicht angehen, ohne größere Spannung anzuwenden.

Die bei der Vermehrung der Stromstärke erforderlich werdende Erhöhung der Klemmenspannung im Bade wird, wenn wir zunächst von dem Einflusse der Stromdichte absehen, sich nach folgender Formel berechnen, in der ΔP die Klemmenspannung (Potentialdifferenz), I die Stromstärke, E die zur Trennung des Molecüls nothwendige Minimalspannung, nebst allen anderen bei wechselnder Stromstärke constant bleibenden Factoren, W den inneren Widerstand des Bades bedeuten:

$$\Delta P \cdot I = EI + I^2 \cdot W.$$

Wir können diese Gleichung mit I dividiren und bekommen dann:

$$\Delta P = E + IW,$$

d. h. die Potentialdifferenz nimmt nicht im einfachen Verhältnisse zur Stromstärke, sondern in einem geringeren Verhältnisse zu. Ist z. B. W nur klein gegenüber E , so wird man mit viel größerer Stromstärke arbeiten können, ohne die Klemmenspannung bedeutend erhöhen zu müssen. Dieses Verhältniß wird aber dadurch modificirt, daß bei Vermehrung der Stromstärke, wenn nicht auch die Elektrodenfläche vergrößert wird, die Stromdichte steigt, wodurch secundäre Erscheinungen hervorgerufen werden, welche die Spannung ganz bedeutend beeinflussen können, fast immer im Sinne einer Vergrößerung derselben. Man wird also z. B., um statt 500 A 1000 A durch das Bad zu bringen, vielleicht von 4 V auf 6 bis 8 V gehen müssen, und da die Zerlegungsarbeit nur im Verhältnisse der Stromstärke steigt, aber durch die Erhöhung der Spannung nicht beeinflusst wird, so wird man weit mehr Maschinenarbeit als im Verhältnisse zur Mehrleistung aufwenden müssen. Da jedoch die Stromdichte nach Obigem eine bedeutende Componente für die Potentialdifferenz ist, so wird man jene unverhältniß-

mäßige Erhöhung der Maschinenarbeit für die gewünschte Mehrleistung häufig durch Vergrößerung der Anoden- oder Kathodenfläche, oder beider, vermeiden können. Auch in solchen Fällen, wo dies nicht möglich ist, arbeitet man zuweilen mit höherer, als der minimalen Stromdichte, um die Bäder schneller gehen lassen zu können; das ist eben Rechnungssache für jeden Einzelfall.

Die Wirkung der Stromdichte äußert sich auch z. B. in folgender Weise. Hat man eine sehr große Stromdichte angewendet, d. h. kräftige Ströme durch kleine Elektroden geleitet, so kann es vorkommen, daß die ausgeschiedenen Bestandtheile, welche auf ihre Umgebung wirksam sein sollen, nur theilweise zu dieser Wirkung gelangen, weil sie nicht mit einer genügend großen Oberfläche der angrenzenden Körper in Berührung stehen. In ganz ähnlicher Weise kann eine Verminderung der Concentration des Elektrolyten wirken, wo auch dem Anion oder Kation nicht genügend Moleküle zur Hervorbringung der secundären Reaction zu Gebote stehen können. Beides wirkt also nur auf die secundären Prozesse, während die primäre Elektrolyse von der Größe und Natur der Elektroden, sowie von der Concentration der Lösung unabhängig ist¹⁾.

Wie wir sehen werden, wenden fast alle Erfinder zur Elektrolyse von wässrigen Lösungen von Chlornatrium Diaphragmen an, und zwar aus sehr gutem Grunde, weil nämlich bei der von jenen Erfindern gewählten Apparatanordnung sonst die secundären Reactionen zu sehr überhand nehmen. Die Diaphragmen verursachen freilich nicht nur Verlust an elektromotorischer Kraft durch die Vergrößerung des inneren Widerstandes (S. 552), sondern sind auch in vielen Fällen von sehr leicht zerstörbarer Art. Eine große Menge von Vorschlägen betrifft diesen Gegenstand, so wie auch die Anoden, welche nicht nur dem Angriffe des Chlors fortwährend ausgesetzt sind, sondern oft noch mehr durch die Wirkung des durch secundäre Reactionen gebildeten Sauerstoffs leiden. Soweit diese Vorschläge nicht schon bei Beschreibung der Apparate angeführt werden, sind sie im 30. Capitel zusammengestellt.

Leistung der Dynamomaschinen.

Durch Multiplication der nöthigen elektromotorischen Kraft mit der Stromstärke kommen wir auf die von der Dynamomaschine zu leistende Arbeit, welche man in „Volt-Ampères“ oder „Watt“ ausdrückt (S. 554). Mit einer Pferdekraft kann man (nach deutscher Berechnung derselben = 75 mkg) 736 Watt leisten, nach englischer Berechnung (550 Fußpfund = 76,041 mkg) 746 Watt. Statt der Pferdekraft wird den Berechnungen oft auch das „Kilowatt“ = 1000 Watt, zu Grunde gelegt, in England wird eine Kilowatt-Stunde: „Board of Trade Unit“ genannt. Bei einer Potentialdifferenz von 4 Volt wird also z. B. eine Pferdekraft $\frac{736}{4} = 184$ Ampère leisten, also theoretisch

¹⁾ Bei wachsender Stromdichte oder Verminderung der Concentration können nach Dr. W. Vorhörs auch andere primär elektrolytische Vorgänge neben dem beabsichtigten eingeleitet werden, die man vielfach irrig als secundär bezeichnet hat.

184 \times 1,3236 g Chlor = 243,5 g in der Stunde liefern. Dies wird in 24 Stunden 5844 g, in 300 Arbeitstagen 1753 kg Chlor ausmachen. Man darf aber nicht übersehen, daß hier elektrische Pferdekkräfte verstanden werden, d. h. die an den Polklemmen der Dynamomaschine gelieferte Leistung, welche bei großen Maschinen 7 bis 10 Proc. geringer als die der an der Motorenwelle gebremsten oder etwa 15 Proc. geringer als die der im Dampfzylinder indicirten Pferdekkräfte ist; für diese kann man nur eine Leistung von 630 Volt-Ampère annehmen. Bei Berechnung nach Kilowatt fällt jede Zweideutigkeit weg.

Bei kleinen Maschinen fallen alle diese Verhältnisse viel ungünstiger aus. Hier braucht schon von vornherein die Dampfmaschine für die indicirte Pferdekraft viel mehr Kohlen als bei großen, mit guten Expansionsvorrichtungen und Condensation wirkenden Dampfmaschinen; während die besten Maschinen der letzten Art (Triplex-Expansion) mit 0,8 kg guter Kohle pro Pferdekraftstunde auskommen, werden kleine Hochdruckmaschinen 2 kg und mehr brauchen. Die großen Maschinen erleiden weniger Verlust zwischen dem Dampfzylinder und der Welle, und ebenso ist der Wirkungsgrad der großen Dynamos höher als der der kleinen. Namentlich aber ist der Verlust an Stromarbeit groß bei Dynamos von niedriger Spannung. Man wendet deshalb stets Dynamos von höherer Spannung an, und schaltet dann mehrere Bäder hintereinander, so daß z. B. eine Dynamo von 50 V wirksamer Spannung 10 Bäder mit je 5 V Potentialdifferenz bedient.

Ueber die Ausnutzung der Energie bei der Umwandlung in elektrischen Strom spricht Duincke (Chem.-Ztg. 1893, S. 654). Bei den allerbesten Dampfmaschinen, die nur 5½ kg Dampf pro Pferdestunde brauchen, erleidet man doch im Kessel einen Verlust von 16 Proc., in der Dampfmaschine einen solchen von 82 Proc., und am Dynamo noch von 8 Proc. der zugeführten Energie. Immerhin ist dies noch heute die einzig mögliche (?) Quelle von Elektrizität. Die trockene Gasbatterie von Mond und Langer (mit verdünnter Schwefelsäure getränkte Gypsplatten, auf denen beiderseits mit Platinschwarz bestrichene Platinfolie liegt, während auf der einen Seite Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff entlang streicht) hat es nicht zu praktischer Bedeutung gebracht. [Ob die Batterie von Borchers (Zeitschr. f. Elektrotechn. und Elektrochem. 1894; Ber. über Jahresversamml., S. 24; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 26) oder andere der Art dazu im Stande sein werden, muß natürlich erst die Zukunft lehren. Zur Zeit ist ohne alle Frage Wasserkraft, mit directer Kuppelung der Dynamos auf die Turbinen, die billigste Quelle von Elektrizität.]

Specielle wissenschaftliche Untersuchungen über die Elektrolyse von Chloriden.

Die älteren Untersuchungen in der erwähnten Richtung können heute nur noch sehr wenig Interesse beanspruchen, und seien deshalb nur pro memoria citirt: Lidoff und Tschriomiroff (Chem. Centralbl. 1882, 13, 747); Raudin und Bidet (Bull. Soc. Chim. 1883, 40, 2); Surisch (Chem. Znd. 1888, S. 100).

Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 722) giebt zu, daß die endothermische Reaction: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (welche für 58,5 NaCl 53060 W.=E. verlangt) durch Electricität bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden kann, und daß sowohl hierin ein Vortheil der Elektrolyse liege, wie auch darin, daß man bei der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit größere Temperatur-Intervalle ausnützen kann, als bei der directen Anwendung von Wärme. Aber verglichen mit unseren mechanischen Kräften sind die Molecularkräfte sehr groß und braucht man daher sehr große Maschinen, um verhältnißmäßig wenig Arbeit zu leisten. Man braucht einen Strom von 1000 Ampère Tag und Nacht drei Jahre lang, um 1000 kg Wasserstoff oder sein Aequivalent durch Elektrolyse zu erzeugen. [Das bedeutet aber doch 35,5 Tonnen Chlor oder 100 Tonnen Chlorkalk!] Auch braucht man, trotzdem die Uebertragung von mechanischer Kraft in Electricität heute sehr vollkommen von statten geht (etwa 90 Proc.), doch viel mehr Electricität als theoretisch nöthig, um die Widerstände zu überwinden u. s. w. Wenn man die Kosten einer Pferdekraftstunde = $\frac{1}{4}$ d. ($\frac{2}{3}$ Pfg.) rechnet und annimmt, daß 20 Proc. bei der Umwandlung von mechanischer Kraft im elektrischen Strome und wieder 50 Proc. bei der Umwandlung dieses Stromes in Moleculararbeit verloren geht, so kommt Hurter auf die Summe von 4 Pfd. Strl. (= 80 Mk.) als Kosten der Zersetzung von 1000 kg Salz in Chlor und eine Lösung von Natrium, während der Leblanc-Proceß sämmtliche Producte von einer Tonne Salz für 6 Pfd. Strl. verkauft (?).

Ein anderer Uebelstand ist nach Hurter der große Verlust durch Widerstände in porösen Diaphragmen, welche auf 0,01 und sogar auf 0,1 Ohm wachsen können. Um bei einem Widerstande von 0,01 Ohm 1000 Ampère durch das Bad zu senden, müssen wir nach dem Ohm'schen Gesetz 12 Volt Spannung anwenden, wenn wir die Polarisation $v = 2$ Volt annehmen, nach der Formel: $A = \frac{V-v}{\Omega}$; das heißt, wir verlieren 85 Proc. der Maschinenkraft durch den Widerstand des Diaphragmas.

Ferner sind die gebildeten Producte ebenfalls Leiter; der Strom geht auch durch das Natrium und eine andere Zersetzung tritt ein, bei der Sauerstoff entsteht. Nach Hurter biete die Trennung der Reactionsproducte bei dem elektrolytischen Verfahren „beinahe unüberwindbare Schwierigkeiten“ [welche aber von der Praxis schon kurz darauf vollständig überwunden worden sind!] so daß für die Darstellung von billigen Stoffen die Elektrolyse als Fabrikoperation „praktisch nicht durchführbar“ sei.

Hurter's Prämissen sind, wie aus dem allgemeinen Theile dieses Capitels erhellt, principiell richtig; aber sie führten ihn durch Einschaltung von willkürlichen Annahmen zu einem ganzen falschen Endschlusse, vor allem durch den Irrthum, daß man bei porösen Diaphragmen eine Potentialdifferenz von 12 Volt anwenden, also 85 Proc. der Maschinenkraft nur zur Ueberwindung von Widerständen und der Polarisation verbrauchen müsse. Es ist heute allgemein bekannt, daß man bei einigermaßen rationell eingerichteten Diaphragmen auch im Großbetriebe bei richtiger Stromdichte mit höchstens 4 Volt Klemmenspannung bei wässerigen Lösungen von Chlornatrium auskommt.

Ein neuer Aufsatz Furter's in Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 428, enthält wenig für die Praxis Brauchbares und seine Schlüsse wurden in der Discussion über seinen Vortrag stark angegriffen.

Eine längere Reihe von Versuchen über die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von wässerigen Chloridlösungen wurde in Hempel's Laboratorium von Fogh ausgeführt (Dissertation, Dresden 1889). Die Mehrzahl seiner Resultate waren aus den allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Stromes, aus der Aenderung des Leitungswiderstandes durch Temperatur und Concentration und so weiter a priori voranzusehen, so z. B. daß die Elektrolyse bei 60° besser als bei 15° oder gar bei — 16°, und besser in concentrirten als in verdünnten Lösungen vor sich geht, sowie daß es besser ist, die Elektroden näher an einander, als in größerer Entfernung zu halten. Was die secundären Reactionen betrifft, so zeigte sich im Verhältniß zum Wasserstoff immer viel weniger Chlor, als der Theorie entspricht, daneben auch Sauerstoff, in Folge der Bildung von Hypochlorit, das zum Theil unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Bei höherer Temperatur verschwindet das Hypochlorit und geht in Chlorat über. Stellt man die Anode unter die Kathode, so daß das Chlor durch die kaustische Lösung aufsteigen muß, so entweicht gar kein Chlor. Bei Anwendung eines Diaphragmas wird anfangs reines Chlor entwickelt, dem sich aber allmählig immer mehr Sauerstoff beimengt, indem Aetzlauge in den Anodenraum hinein diffundirt und Hypochlorit entsteht, das dann durch die Elektrolyse in Metall, Sauerstoff und Chlor zerfällt. — Wenn man ohne Diaphragma so arbeitet, daß das Chlor sofort mit dem Aetzalkali zu Hypochlorit zusammentritt, so kann man dies nur bis zu einem sehr geringen Grade thun; man kommt bald an eine Grenze, bei der kein weiteres Hypochlorit mehr entsteht; dieser Maximalwerth erhält sich lange constant, um dann sehr allmählig wieder abzunehmen. Diese Abnahme geschieht sehr unregelmäßig und muß daher von der elektrolytischen Zersetzung unabhängig sein, wird vielmehr vermuthlich durch den nascirenden Wasserstoff verursacht. Dagegen kann man nach und nach die Gesamtmenge des KCl oder NaCl in Chlorat überführen; so lange noch Chlorid vorhanden ist, wird kein Chlorat elektrolytisch zersetzt. Ein Theil des Chlorats wird jedoch durch nascirenden Wasserstoff reducirt; die Anwendung des Verfahrens in der Industrie ist daher nur bei billiger Stromquelle möglich [was übrigens schon vor der Veröffentlichung von Fogh durch Gall und Montclair im Großen durchgeführt worden war; s. später].

Fogh unterscheidet bei der Elektrolyse einer wässerigen Chlornatriumlösung ohne Diaphragma bei 10 bis 15° folgende Stadien:

- A. Anfangsproceß. 1. Elektrolytische Zerlegung von NaCl in Na und Cl.
2. Zerlegung von Wasser durch das Metall: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$.
3. Reaction des Chlors auf das Hydroxyd; Bildung von Hypochlorit.
- B. Hauptproceß. 4. Gemeinsame elektrolytische Zerlegung von Chlorid und Hypochlorit nach dem molecularen Verhältniß 15 : 1. Wiederholung der Vorgänge 2. und 3. 5. Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat und Chlorid.
- C. Nebenproceß. Reduction von Hypochlorit und Chlorat durch nascirenden Wasserstoff.

Setzt man die Elektrolyse nach Beendigung des Hauptprocesses fort, so beginnt die Zerlegung von Chlorat. Um 2 Mol. Chlorat zu erzeugen, muß man eine Strommenge anwenden, welche 16 Mol. Cl aus Chloridlösungen entwickeln kann; da nun 2 Mol. Chlorat nur 12 Mol. Chlorid entsprechen, so verwerthet der Hauptproceß nur $\frac{12}{16} = 75$ Proc. für die Bildung von Chlorat. Bei Abwesenheit eines Diaphragmas wird jedoch ein großer Theil des Chlorats (bei seinen Versuchen $\frac{2}{3}$) durch den nasquirenden Wasserstoff zerlegt, und somit nur 25 Proc. des Stromes verwerthet. [Vgl. jedoch die Untersuchungen von Dettel im 29. Capitel.]

Bei der Elektrolyse von Chlorcalcium und Chlormagnesium mit Diaphragma kann das gebildete unlösliche Hydroxyd nicht in den Anodenraum zurückgelangen; secundäre Reactionen sind dadurch ausgeschlossen, und man kann fast die Gesamtmenge des Stromes chemisch verwerthen. Man kann dies mit einer Klemmenspannung von 2,7 V thun, und kann dann mit einer Pferdekraft (= 630 V-A) in einer Stunde 303 g Chlor, 315,8 g Kalkhydrat und 8,5 g Wasserstoff darstellen. In dem Fogh die Verwerthung des letzteren als Brennstoff voraussetzt [was in der Praxis bisher allerdings noch nirgends ausgeführt werden konnte] und eine Pferdekraftsstunde = 627840 Calorien ansetzt, kommt er für die elektrische Erzeugung von 71 g Chlor und 74 g Kalkhydrat auf einen Verbrauch von 78817 Calorien, gegenüber 82806 Calorien für die Erzeugung der entsprechenden Menge von Chlorkalk aus Kochsalz, Schwefelsäure, Braunkstein und Kalkstein. [Diese Berechnung hat keinen großen Werth.]

Nourrison (Compt. rend. 1894, **113**, 189) stellte Rechnungen und Beobachtungen über die kleinste elektromotorische Kraft an, die zur Elektrolyse von gelösten Alkalisalzen nöthig ist. Seine Rechnungen gründen sich auf das oben S. 559 f. entwickelte Princip: Division des Unterschiedes in den Wärmetönungen der Ausgangs- und Endproducte durch eine Constante (für die er 23,2 annimmt) unter Berücksichtigung von Helmholtz's neueren Untersuchungen. Bei Chlor-natrium zieht er von jenem Unterschiede (53 Cal.) auch noch 6 Cal. für secundäre Bildung von Chlor und Sauerstoffverbindungen ab, und gelangt daher zu einer Minimalspannung von 2,02 V. [Dettel (s. u.) hat jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß jener Abzug durchaus unzulässig ist, und daß man daher die früher berechnete Zahl 2,30 V beibehalten müsse.] Für Spaltung von Natriumsulfat berechnet Nourrison jene Größe auf 2,15 V. Für alle alkalischen Salze der Oxy Säuren sei jenes Minimum eine Constante. Die Rechnungen werden ergänzt durch experimentelle Beobachtungen der Minimalspannungen, von denen folgende hier angeführt sein mögen:

K, Cl	2,00 Volt	K ₂ , SO ₄	2,4 Volt	K, NO ₃	2,32 Volt
Na, Cl	2,02 „	Na ₂ , SO ₄	2,4 „	Na, NO ₃	2,36 „
Ca, Cl ₂	1,95 „	(NH ₄) ₂ , SO ₄	2,29 „	Ca, (NO ₃) ₂	2,28 „
Ba, Cl ₂	1,94 „			Ba, (NO ₃) ₂	2,37 „
NH ₄ , Cl	1,83 „				

[Nach Dettel a. a. O. müssen diese niedrigen Resultate bei den Chloriden auf Instrumentenfehler zurückgeführt werden.]

Auch Le Blanc (Compt. rend. 118, 411) hat experimentelle Untersuchungen über das Minimum der Zersetzungstension angestellt und findet sogar noch etwas niedrigere Resultate, nämlich für K, Cl 1,96 V, für Na, Cl 1,98, für Ca, Cl₂ 1,89, für K₂, SO₄ 2,21, für Na₂, SO₄ 2,21 zc.

Berthelot (ibid. p. 412) erwähnt, daß die von Mourrison und Le Blanc gefundenen Werthe sich aus einem von ihm 1882 publicirten Aufsatze ableiten lassen; die Berechnung führte ihn z. B. für K₂, SO₄ auf $\frac{15,7 + 34,5}{23,2} = 2,16$, die Beobachtung auf 2,20 V.

Dettel (Chem.-Ztg. 1894, S. 69) corrigirt Mourrison's Rechnung (s. o.); da seine weiteren Ausführungen von Interesse sind, so sei hier etwas ausführlicher darauf eingegangen. Benutzt man Elektroden mit rauher Oberfläche, so kann man oft die Zersetzungsspannung direct messen, d. h. diejenige Spannung, unterhalb deren keine Elektrolyse eintritt. An rauhen Elektrodenflächen verdichtet sich eine genügende Menge von flüssigen oder gasförmigen Reaktionsproducten, um die Versuchszelle für sehr kurze Zeit zu einem Accumulator zu machen. Man unterbricht nach einiger Zeit die Stromzuführung und legt ein Instrument von hohem Widerstand an, an dessen Nadelausschlag man die Spannung direct ablesen kann. Während ein minimaler (Polarisations-) Strom durch das Instrument fließt, spielen sich in der Versuchszelle dieselben Reactionen, wie früher beim primären Strome, aber im umgekehrten Sinne ab, und man beobachtet die Zersetzungsspannung so lange direct, als die beiden Elektroden noch mit den Reaktionsproducten beladen sind; nach deren Verbrauch sinkt die Spannung. Die Zeitdauer, während derer der Polarisationsstrom die volle Zersetzungsspannung aufweist, ist von der Größe der Elektroden abhängig. Bei Kochsalzelektrolysen unter Benutzung von Schwarzblech bezw. Retortenkohle als Elektroden und einer Thonzelle als Diaphragma fand Dettel mit dem Siemens'schen Torsionsgalvanometer, bei Stromstärken von 3 bis 60 A, die Zersetzungsspannung zu 2,25 bis 2,28 V, also sehr nahe der oben berechneten Zahl von 2,30. Die von Mourrison beobachteten 2 V dürften wohl auf Fehler der Instrumente zurückzuführen sein.

In dem Diaphragma, z. B. der Thonzelle, treffen die in der Anodenkammer entstehende Lösung von Chlor in Salzlauge und die in der Kathodenkammer gebildete Lösung von Natriatron auf einander und bilden Natriumhypochlorit. In der Kathodenkammer wird dieses durch die reducirende Kraft des Stromes rasch in Chlornatrium zurückverwandelt; in der Anodenkammer wird es theils zu Natriumchlorat oxydirt, theils elektrolytisch zersetzt in der Weise, daß das Natrium zur Kathode wandert und dort in NaOH und H₂ übergeht, während unterchlorige Säure und Sauerstoff an der Anode auftreten. Ebenso wird auch ein Theil des tertiär gebildeten chlorsauren Salzes wieder elektrolytisch zersetzt unter Auftreten von H, NaOH, HClO₃ und O; ein anderer Theil wandert in die Kathodenkammer und wird dort zu Chlornatrium reducirt.

Die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Chlors ist demnach auf rein chemische Wechselwirkung zwischen Chlor und Alkali zurückzuführen, und ihre Menge steht in directem Verhältniß zu der Geschwindigkeit, mit der die beiden

Laugen durch die Membran (des Diaphragmas) hindurch diffundiren. Unter sonst gleichen Verhältnissen steigt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Verschiedenheit der Lösungen und der Durchlässigkeit der Membran. Hiermit stimmt es überein, daß um so mehr Hypochlorit entsteht, je mehr freies Alkalkali in der Kathodenlange enthalten ist, und wenn recht poröse Membranen verwendet werden.

Für eine directe Drydation des Alkalichlorids zu Hypochlorit und Chlorat durch den elektrischen Strom liegen noch keine sicheren Beobachtungen vor.

Es steht fest, daß bei der Elektrolyse der Alkalichloride dem Chlor auch Sauerstoff beigemischt ist, was meist auf die secundäre Zersetzung des Hypochlorits zurückgeführt wird. Die geringe Menge des letzteren genügt jedoch nicht zur Erklärung der oft nicht unbeträchtlichen Sauerstoffmenge. Man kann diese auf einen anderen Vorgang zurückführen. Das Alkalkali in der Kathodenkammer wird ebenfalls vom Strome zersetzt, und zwar in Alkalimetall, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Metall regenerirt natürlich sofort das zersetzte Molekel Alkalkali, so daß der Erfolg der der Wasserzersetzung ist.

In welchem Verhältnisse sich die Stromleitung und damit die Zersetzung zwischen Alkalkali und Alkalichlorid theilt, hängt von der Concentration und Alkalinität der Laugen ab. Zwei Momente begünstigen die Stromleitung durch das Alkalkali: erstens leitet es bei gleicher Concentration besser als das Chlorid, zweitens ist seine Zersetzungsspannung geringer als die des Chlorids, nämlich gleich der des Wassers = 1,5 V.

Der durch die Wasserzersetzung absorbirte Stromantheil ist natürlich verloren, und die Ausbeute sinkt also mit dem Wachsen des Sauerstoffgehaltes neben dem Chlor. Noch weit ungünstiger wird jedenfalls die Stromausbeute bei der Elektrolyse von Alkalisulfaten ausfallen, denn hier sind beide Endproducte gute Leiter, und der Strom wird mithin gleichzeitig drei Substanzen zersetzen: das ursprüngliche Salz, die Schwefelsäure und das Alkalkali.

Mit Obigem stimmt es, daß nach Fogh (vgl. Inauguraldissertation, S. 564) das aus Chlorcalcium und Chlormagnesium abgetrennte Chlor sauerstofffrei und sehr rein ist. Hier betheiligen sich die an der Kathode abgetrennten, schwerlöslichen oder unlöslichen Hydroxyde nicht an der Stromleitung, in Folge wovon kein Sauerstoff auftritt.

Im Gegensatz zu der öfters ausgesprochenen Meinung, daß bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen zuweilen schon Wasser primär mit zersetzt werde, weist Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. II, 805) nach, daß dies nicht der Fall ist. Er zeigte durch Versuche, daß stets einige Zeit nach Stromschluß vergeht, ehe Wasserstoff an einer Quecksilberelektrode sichtbar wird, während in Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung momentan beginnt, was die primäre Ausscheidung von Alkalimetall und Bildung von Amalgam unzweifelhaft beweist. Die zur Elektrolyse nöthige elektromotorische Kraft wird von den secundären Vorgängen beeinflusst und kann unter Umständen von diesen allein bedingt sein. Wenn das Resultat der secundären Prozesse in mehreren Fällen dasselbe ist, wie bei der Elektrolyse der Alkalisalze, so wird die elektromotorische Kraft gleich groß, unabhängig von der Natur der Salze. Alle bisher bekannten Thatsachen sprechen

dafür, daß das Wasser für sich allein, wie auch bei Gegenwart von Elektrolyten, nur in äußerst geringem Maße an der Elektrizitätsleitung und der Zersetzung theilhaftig ist.

(Die Acten über diesen Gegenstand sind wohl noch nicht geschlossen. Nach W. Borchers ist bei geringer Concentration der Salzlösung und hoher Stromdichte eine primäre Wasserzersetzung durchaus nicht ausgeschlossen.)

Kosten der Elektrolyse.

Croß und Bevan machen bei Gelegenheit einer Besprechung vom elektrolytischen Verfahren (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 963) folgende Berechnung, der ich meine Bemerkungen in [] beifüge. Zunächst kommt es auf die Kosten der Kraft an. Bei großen Maschinen bester Construction, sagen wir zwei zu 1200 Pferdestärken = 2400 Pfst., kann man 2½ Pfd. Kohlen pro Pferdekraftstunde ansetzen [dies ist = 1,13 kg, was in der That jedenfalls ausreichen sollte]. Man hat dann pro 24 Stunden aufzuwenden:

	Pfd.	Strl.	Sh.	D.
Kohlen, $2400 \times 2\frac{1}{2} \times 24$ Pfd. = 64 Tonnen zu 10 Sh.	32	—	—	—
Arbeit, 2 Schichten zu 8 Mann, zu 5 Sh.	4	—	—	—
Abnutzung, 10 Proc. für 300 Tage				
auf Maschinen	10000	Pfd.	Strl.	
„ Kessel	7000	„	„	
	17000	Pfd.	Strl.	5 14 —
Öel, Putzmaterial etc.	1	—	—	—
				42 14 —

Dies würde, mit 24×2400 dividirt, 0,18 D. (= 1,53 Pfg.) pro Pferdekraftstunde bedeuten, doch nehmen Croß und Bevan zur Sicherheit 0,25 D. (= 2,125 Pfg.) dafür an. [In Deutschland wird dies bei mittleren Kohlenpreisen in den kohlenreichen Industriebezirken ebenfalls ausreichen; es entspricht 150 Mk. pro Pferdekraft für 24 stündigen Betrieb.]

Mit Obigem stimmt ein Anschlag von Hopkinson, wonach man eine Kilowattstunde für 0,33 D. herstellen könne, was fast genau 0,25 D. pro Pferdekraftstunde entspricht. [Ewinburne (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 455) giebt sogar 0,25 D. als Kosten einer Kilowattstunde einschließlich Zinsen und Amortisation.]

Die obigen 2400 Pferdekraften kann man, nach Umwandlung in Strom und an den Volklemmen der Elektrolysatoren abgeliefert, gleichwerthig mit 2000 Pferdekraften rechnen, was 17 Proc. Verlust für Umwandlung und Leitungsverlust entspricht. Dies entspricht $2000 \times 746 = 1492000$ Watt. [In Deutschland würde man nur $2000 \times 736 = 1472000$ Watt rechnen.]

Sehr viel kommt nun darauf an, mit was für einer Spannung man arbeiten kann. Bei dem Greenwood- oder dem Le Sueur-Verfahren kann man nach Croß und Bevan Angaben mit 4½ Volt Potentialdifferenz arbeiten [bei anderen Verfahren kommt man notorisch mit noch weniger aus, kann also

Obiges wohl acceptiren]. Dividiren wir also obige 1492000 Watt durch $4\frac{1}{2} V$, so kommen wir auf eine Stromstärke von 331555 Ampere = 7957320 Ampèrestunden im Tage.

Eine Ampèrestunde macht der Theorie nach 0,00292 Pfd. [1,324 g; oben S. 557 ist 1,3236 g gerechnet] Chlor pro Stunde; Obiges entspricht also $7957320 \times 0,00292 = 23235$ Pfd. [oder 10539,3 kg] Chlor in 24 Stunden. Nehmen wir eine praktische Ausbeute von 80 Proc. der Theorie [was man allerdings als Minimum thun darf], so kommt man für eine Stromstärke von 331555 A auf 18588 Pfd. [= 8431 kg] Chlor, entsprechend 22,43 englischen Tonnen [22,79 metr. Tonnen] 37proc. Chlorkalk in 24 Stunden.

Jede Ampèrestunde giebt theoretisch 0,0033 Pfd. NaOH [= 1,497 g; oben = 1,4956]. Eine ähnliche Berechnung wie die obige giebt uns 9,378 Tonnen kaustische Soda oder 12,426 Tonnen calcinirte Soda in 24 Stunden.

Die Kosten dieser Mengen von Producten berechnen Croß und Devan wie folgt:

	Pfd.	Strl.	Sh.	D.
18 Tonnen Salz zu 12 Sh.	10	16	—	
12 „ Kalk zu 12 Sh.	7	4	—	
Kraft, $2400 \times 24 = 57600$ Pferdekraftstunden zu $\frac{1}{4}$ D.	60	—	—	
Arbeit	10	—	—	
Fässer und Verpackung	18	—	—	
Abnutzung, 10 Proc. für 300 Tage:				
Elektrolytischer Apparat	12000	Pfd.	Strl.	
Dynamomaschinen	8000	" "		
Tröge, Pumpen, Gebäude	10000	" "		
	30000	Pfd.	Strl.	10 — —
Aufsicht	1	—	—	
Generalkosten	4	—	—	
				121 — —

Für die Erneuerung von Diaphragmen und Anoden beim Le Sueur= Verfahren (s. d.) rechnen sie 30 Pfd. Strl.; für Erzeugung der Kohlenäure bei demselben Verfahren 2 Pfd. Strl., wodurch die Gesamtkosten bei calcinirter Soda auf 153 Pfd. Strl. kommen. Bei Aegnatron kommen noch die Kosten für Verdampfung hinzu, die sie auf 1 Pfd. Strl. pro Tonne (also etwas über 9 Pfd. Strl.) rechnen. Uebrigens wird das Aegnatron bei vielen Processen stark kochsalzhaltig und daher etwas weniger werthvoll sein. [Das kann vermieden werden.]

[Zu dieser Kostenberechnung müssen einige Bemerkungen gemacht werden. Sie gilt im Großen und Ganzen für alle elektrolytischen Soda= und Chlor= verfahren, bei denen die Potentialdifferenz nicht erheblich größer oder kleiner als 4,5 V ist, und hat deshalb allgemeineres Interesse. Man muß anerkennen, daß die meisten der Zahlen keineswegs zu niedrig gegriffen sind. Mit den besten Triplex=Expansionsmaschinen braucht man doch entschieden weniger als 1,13 kg pro Pferdekraftstunde; man sollte mit 0,8 kg auskommen. Dabei haben ja

außerdem Croß und Bevan die von ihnen herausgerechnete Zahl von 0,18 D. noch auf 0,25 D., also um 40 Proc. erhöht. Bei Wasserkraft kommt man natürlich auf erheblich geringere Zahlen. In der Schweiz z. B. kann man bei Wasserkraft als Selbstkosten 1 Centime (0,8 Pfg.) pro Pferdekraftstunde in Form von Strom (735 Watt), also schon mit den Umwandlungsverlusten in elektrische Energie rechnen¹⁾. Am Niagara-fall berechnet man 18 Dollar = 75 Mark jährlich pro elektrische Pferdekraft, d. h. etwa 1 Pfennig pro Stunde. Auch die Klemmenspannung von $4\frac{1}{2}$ V ist höher als nöthig; theoretisch braucht man nur 2 V zur Elektrolyse selbst (S. 567), und $2\frac{1}{2}$ V für Widerstand und Polarisation ist entschieden mehr, als bei guten Diaphragmen zc. gebraucht wird; 2 V ist dafür jedenfalls genügend. Uebrigens stellen auch Croß und Bevan jene $4\frac{1}{2}$ V als ein Maximum hin. Die Abnutzung der Anoden wird, ebenfalls bei guter Beschaffenheit derselben und richtiger, vom Chlor nicht angreifbarer Verbindung mit der Stromleitung eine viel geringere sein, als nach sechs bis acht Wochen. Ob die Greenwood'schen Diaphragmen sich ewig halten, wie der Erfinder meint, ist sehr zweifelhaft. Daß die häufige Erneuerung der Diaphragmen bei Le Sueur's und ähnlichen Verfahren ein äußerst schwacher Punkt ist, der selbst durch die dafür gerechneten 30 Pfd. Strl. nicht compensirt werden wird, scheint unzweifelhaft. Auf gute Anoden und Diaphragmen kommt in der That fast alles bei der Elektrolyse von Chloriden an. Bei dem Le Sueur'schen Verfahren ist auch die Umwandlung in Bicarbonat und Wiederverwandlung desselben in calcinirte Soda sehr irrationell, und gewiß mit 2 Pfd. Strl. für 12 Tonnen nicht entfernt zu bezahlen. Andererseits ist auch die Umwandlung einer sehr großen Menge von Chlornatrium, nebst etwas Natriumchlorat zc. enthaltenden 10proc. Natriumcarbonatlauge in käufliches Natriumcarbonat viel umständlicher und kostspieliger, als meist angenommen wird. Auch sind die Kosten für Erwärmung der Bäder nicht verrechnet. Immerhin kann man sagen, daß obige Kostenberechnung im Ganzen erheblich zu hoch greift, also bei einem guten Verfahren günstiger gearbeitet werden kann.]

Den Werth der gewonnenen Producte beziffern Croß und Bevan wie folgt:

	Pfd. Strl.	Sch.	D.
22,43 Tonnen Chlorfalk zu Pfd. Strl. 7. 10. —	168	4	6
9,378 „ kaustische Soda zu Pfd. Strl. 12	112	10	9
	280	15	3
oder aber:			
22,43 Tonnen Chlorfalk zu Pfd. Strl. 7. 10. —	168	4	6
12,426 „ calcinirte Soda zu Pfd. Strl. 5. 15. —	71	9	—
	239	13	6

[Diese Berechnung beruht auf damaligen, heute durchaus veränderten Tagespreisen und hat keinen großen Werth, außer daß sie zeigt, wie unrationell die

¹⁾ Obiges ist die mir gegebene Auskunft einer ersten schweizerischen Autorität im Gebiete der praktischen Elektrotechnik. Es macht bei 300 Arbeitstagen 72 Frcs. = 58 Mk. pro elektr. Pferdekraft-Stunde im Jahre aus.

Verfahren sind, welche die Soda nicht im kauftischen Zustande, sondern als calcinirt erhalten.]

Einen weiteren Anschlag über die Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage für Soda und Chlor giebt Häußermann (Zeitschr. f. Electrochemie 1895, S. 21), unter Zugrundelegung einer Production von täglich 5000 kg Natronhydrat und der entsprechenden Menge von Chlorkalk durch Elektrolyse von wässriger Salzlösung; die motorische Kraft soll dabei durch Dampf erzeugt werden, bei continuirlichem Betriebe, das Jahr zu 350 Arbeitstagen gerechnet [NB. man sollte, wegen der Reparaturen und Reinigungen, eher 300 rechnen!] ¹⁾.

1. Energiebedarf. 1 Ampère liefert bei 80 Proc. Nutzeffect in 24 Stunden 28,56 g NaOH und 25,2 g Cl, also braucht man in 24 Stunden für 1 kg NaOH 35 Ampère. In den Bädern braucht man eine Spannung von 3,5 Volt [NB. eher 4!], also für 1 kg 122,5 V.-A., für 5000 kg NaOH 612,5 Kilowatt = 832 elektr. P.S. Hierbei erhält man gleichzeitig 4410 kg Cl, die praktisch ca. 12500 kg 35 proc. Chlorkalk liefern [NB. dies ist zu günstig; 11000 kg wird der Wahrheit näher kommen]. Die 832 elektrischen P.S. entsprechen 915 Maschinen-P.S.; für andere Motoren kommen noch 85 P.S. hinzu, also insgesamt 1000 P.S. Bei Maschinen modernster Construction erfordert 1 P.S.-Stunde 0,8 kg Steinkohlen, also im Ganzen in 24 Stunden 19200 kg, zu 1,2 Mk. = 230,4 Mk. [NB. Bei so hohen Kohlenpreisen wird man selten an elektrolytische Sodafabrikation denken können.] Für Heizung und Bedienung der Maschine, Schmiere, Reparaturen, Amortisation u. kann man nach praktischen Erfahrungen bei mittleren Kohlenpreisen den gleichen Betrag wie für die Kohlen ansetzen, zusammen also 460,8 Mk.

2. Salz. Bei 10 Proc. Verlust braucht man 8000 kg Steinsalz, à 1,50 Mk. [NB. Dieser Preis ist ebenfalls viel zu hoch, um elektrolytische Sodafabrikation rentabel zu machen.] = 120 Mk. Gesättigte Soole ist allerdings billiger [und wird meist allein in Betracht gezogen werden!].

3. Eindampfen der Laugen und Schmelzen. Die Laugen enthalten pro Liter 80 g NaOH, wie sie von den Bädern kommen, abgesehen von dem NaCl, also hat man in 24 Stunden ca. 63 cbm aufzuarbeiten. Man muß zuerst auf 1,45 specif. Gew. eindampfen, wobei das auch in heißer concentrirter Lauge schwer lösliche Kochsalz ziemlich vollständig ausfällt. Hierzu wird man Vacuum-Apparate benutzen (vergl. Bd. II, S. 657), am besten solche mit continuirlicher Salzabführung (Neumann und Esser, Deutsch. Pat. Nr. 75521). Dabei kann man mit 1 kg Kohle 20 kg Wasser abdampfen, und da 50 cbm Wasser zu entfernen sind, so braucht man 2500 kg Kohlen = 30 Mk. Zum schließlichen Concentriren und Schmelzen der kauftischen Soda braucht man (nach Bd. II, S. 698) nochmals 5000 kg = 60 Mk.

4. Gebrannter Kalk für den Chlorkalk zu 60 kg pro 100 Chlorkalk = 7500 kg. Bei einem Preise von 1,50 Mk. pro 100 kg macht dies 112,50 Mk.

¹⁾ Die mit NB. bezeichneten Annahmen sind solche, welche mir allzu günstig oder das Gegentheil für praktische Verhältnisse scheinen.

5. Verpackung. Die Trommeln für 5000 kg kaustische Soda kosten pro Tonne 12 Mk., zusammen 60 Mk. Die Holzfässer für 12500 kg Chlorkalk zu 17 Mk. = 212,50 Mk.

6. Arbeitslohn. Diesen schätzt Häußermann auf Grund von im Original gegebenen Betrachtungen auf 182,50 Mk.

7. Reparaturen. Willkürlich geschätzt auf 175 Mk., einschließlich Ersatz der Anoden und Diaphragmen.

8. Amortisation. 12000 qm Gebäude angenommen zu 360000 Mk., dazu 40000 Mk. für Brunnenschacht, Schornstein, Zaun, also 400000 Mk.; dies mit 5 Proc. amortisiert macht pro Tag 57,15 Mk. Die (10 Proc.) Amortisation der Kraftanlage ist schon in den Betriebskosten einbegriffen. Die übrige Apparatur: Bäder, Verdampfapparate, Chlorkalkkammern, Werkstätten kann man auf 600000 Mk. anschlagen, also bei 10 Proc. täglich 171,42 Mk.; zusammen 228,57 Mk.

Zusammenstellung der Kosten für 5000 kg kaustische Soda und 12500 kg Chlorkalk:

1. Energiebedarf	460,80 Mk.
2. Salz	120,— "
3. Kohlen	90,— "
4. Kalk	112,50 "
5. Verpackung	212,50 "
6. Arbeitslöhne	182,50 "
7. Reparaturen	175,— "
8. Amortisation	228,58 "
	<hr/>
	1581,88 Mk.

Hierzu kommen noch Generalkosten (Gehälter, Bureaukosten, Provisionen, Versicherung, Krankenkasse, Steuern zc.), anzuschlagen auf 25 Proc. (oder mehr) der Gesehungskosten.

[Wenn man dies ausrechnet, so kommt man im Ganzen auf 1978 oder rund 2000 Mk. Dies würde bei den Marktpreisen von 1895 noch einen recht erheblichen Gewinn lassen. Allerdings werden diese Preise, vor allem derjenige des Chlorkalks, voraussichtlich bedeutend weichen müssen, sobald die, doch nie auf die Dauer haltbaren „Conventionen“ versagen; aber dafür hat Häußermann auch bei manchen seiner Annahmen, wie zum Theil durch NB. angedeutet, viel zu hoch gegriffen, und wird man eben sicher große Anlagen nur unter viel günstigeren Bedingungen als den hier angefügten Werthen für Energie und Salz herstellen.]

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Specielle Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Soda und Chlor.

I. Verfahren zur Darstellung von Chlor und Alkali ohne vorherige Ausscheidung von Alkalimetall.

Als der Erste, der versuchte die Elektrolyse zur Sodafabrikation zu verwenden, wird gewöhnlich William Cooke genannt, dessen englisches Patent (Nr. 13620) vom 3. Mai 1851 datirt. Es ist jedoch übersehen worden, daß dieses Patent „als Mittheilung“ genommen worden ist, woraus man schließen muß, daß der ungenannte Erfinder jedenfalls ein Aenderer, vermuthlich ein Ausländer war.

Cooke beschreibt als „Verbesserungen in der Fabrikation von Natron und dessen Carbonat“ Folgendes: Ein großer Behälter, 11 Fuß auf 6 Fuß auf 3 Fuß, ist durch poröse Scheidewände in drei Abtheilungen getheilt. Die mittlere Abtheilung enthält Kupferplatten, und die beiden äußeren große Stücke Eisen (Schottische Roheisen-Masseln), alle durch reine Oberflächen verbunden. Jede Kupferplatte ist durch einen Kupferstreifen mit der nächsten Eisenmasse verbunden. Die mittlere Abtheilung wird mit reinem Wasser, die beiden äußeren, das Eisen enthaltenden, werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Der Behälter ist mit einem luftdicht schließenden Deckel versehen, mit Abzugsrohr für den Wasserstoff. Wenn die Temperatur über 21° gehalten wird, so ist die Zersetzung des Salzes in sieben Tagen beendigt. In der mittleren Abtheilung findet sich das Natrium in Lösung, und zwar 40 Pfd. pro Cubikfuß mit „ein wenig Salz“; sie wird zur Trockne eingedampft und die trockene Masse, noch heiß, eine oder zwei Stunden umgerührt, wobei sie aus der Luft mit großer Gier Kohlensäure anzieht, stark anschwillt und sich schließlich in reines Carbonat umwandelt.

Schon die letztere Beschreibung zeigt, daß der Erfinder nur allenfalls einen Laboratoriumsversuch im kleinsten Maßstabe gemacht hatte — vielleicht auch nicht einmal einen solchen. Noch mehr geht dies aus seiner Behauptung hervor, daß man mit der oben beschriebenen rohen Batterie in sieben Tagen eine Tonne = 2240 Pfd. kohlen-saures Natron machen könne, und dazu 2489 Pfd. Kochsalz brauche, wozu man 1161 Pfd. Eisen brauche (das sich in den äußeren Abtheilungen in Eisenchlorid umsetzt). Diese Zahlen entsprechen nämlich fast genau den chemischen Aequivalenten, sind also nur auf dem Papier ausgerechnet.

Bald darauf (Engl. Pat. Nr. 13755, vom 25. September 1851) beschreibt Charles Watt, neben vielen anderen Dingen, die Elektrolyse von Kochsalz. Er geht schon einen Schritt weiter als Cooke, indem er die Elektrizitätsquelle nicht in die Zersetzungszelle selbst, sondern nach außen, in eine Daniell'sche Batterie von sechs Zellen verlegt. Das Zersetzungsgefäß wird durch poröse

Wände in zwei oder mehr Abtheilungen zerlegt, die alle mit einer starken Salzlösung gefüllt sind und in denen sich die Elektroden befinden; bewegliche Deckel dienen zur Sammlung und Abführung der erzeugten Gase. Das eine davon ist Chlorgas; den Wasserstoff soll man als Heizquelle brauchen. Man soll bei einer Temperatur von nicht unter 49° arbeiten und erhält dabei kaustische Alkalien; wenn man ihre Carbonate darstellen will, so leitet man Kohlenäure ein. Wenn man Hypochlorite oder chlorsaure Salze machen will, so wendet man Gefäße mit Dampfmantel an, welche zwei Elektroden über einander enthalten, die untere zur Entwicklung von Chlor, die obere zum Freimachen des Alkalis. Eine warme Lösung des Chlorids, zu der man eine gewisse Menge freies Alkali oder Erdenalkali gesetzt hat, wird in das Gefäß gegeben und die Verbindung mit der Batterie hergestellt. Wenn man ein Hypochlorit machen will, so hält man die Temperatur zwischen 37 und 49° ; die Lösung kann man als Bleichbad brauchen. Will man chlorsaures Salz machen, so arbeitet man bei höherer Temperatur. Der sich entwickelnde Wasserstoff wird besonders aufgefangen.

Stanley nimmt nochmals, am 5. April 1853 (Nr. 811), ein Patent, das demjenigen von Cooke ganz ähnlich ist; auch hier soll das Chlor in Eisenchlorid übergehen.

Dickson (Engl. Pat. Nr. 2044 und 2265, 1862) will nach höchst consusen Patentbeschreibungen, Kochsalz, Kelp, rohes Natriumnitrat, Soda mit Salmiak vom Ammoniakfodaproceß, Leblanc-Kohsoda u. in erhitzten Zellen aus Gußeisen mit Kohlen-Anoden zersetzen. Das zweite seiner Patente enthält den Zusatz, daß man die Zersetzung durch Salpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Eisen- oder Kupferchlorid, Eisen- oder Kupferoxyd unterstützen solle; oder durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff in gewisse glühende Chloride; oder durch galvanische Zersetzung von geschmolzenem Kochsalz. Dieses Sammelsurium bedarf keiner Kritik.

Figerald und Mollooy (Engl. Pat. Nr. 1376, 1872) patentiren wieder die Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorcalcium, alkalischen Nitraten und Sulfaten, Chlorcalcium oder Salzsäure, zur Darstellung von freiem Chlor, von Hypochloriten, von chlorsauren Salzen u. Sie machen dabei eine Menge von Angaben über die anzuwendenden Bäder, Diaphragmen und Anoden.

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (6, 1141) zu findende Angabe, daß dieses Verfahren an Seeplätzen, z. B. St. Lawrence bei Margate, in großem Maßstabe und mit Erfolg auf Meerwasser (!) angewendet werde, war natürlich ganz irrig.

Faure (Engl. Pat. Nr. 1742, vom Jahre 1872) kommt auf Cooke's Princip wieder zurück, diesmal mit dem Strome von thermoelektrischen Batterien. Er verwendet gußeiserne Anoden mit Kohlenstufen und ein poröses Diaphragma von Leinwand. In die negative Zelle kann man Eisenoxyd bringen. Die Producte sind Natrium und Eisenchlorid, deren Lösungen in besonderen Leitungen abfließen.

Loutin (Engl. Pat. Nr. 473, 1875) patentirt die Verwendung von Dynamomaschinen für Zersetzung von Chloralkalien, neben allen möglichen anderen Elektrolysen. (Da im Titel des Patentees nur Essigsäure und Ameisensäure er-

wähnt sind, so wäre es von vornherein für alle anderen Fälle ungünstig gewesen.)

Versuche zur Elektrolyse von Kochsalz wurden 1879 von Wastjuk und Glukoff angestellt (Deutsch. Pat. Nr. 10039; Engl. Pat. Nr. 4985, 1880). Sie verwenden einen geschlossenen elliptischen Trog, mit poröser Querwand; zur Rechten ist die aus Platin oder Kohle bestehende Anode, zur Linken die eiserne Kathode; beide Abtheilungen sind mit Kochsalzlösung gefüllt. Der zur Rechten eintretende Strom macht Chlor frei, das zum Theil auf das Wasser einwirkt, so daß Salzsäure und Sauerstoff entstehen. Die Gase werden durch Wasser von der Salzsäure befreit; Chlor und Sauerstoff gehen fort, um für eine Gasbatterie zu dienen. Zur Linken entsteht Na, und daraus mit Wasser sofort NaOH und H; der Wasserstoff geht ebenfalls in die Gasbatterie. Die Kochsalzlösung wird aus einem höher liegenden Behälter beiden Abtheilungen gleichmäßig zugeführt; der dabei entstehende Druck bewirkt schnellere Entfernung der Gase und vermindert die Polarisation. Die Speisung mit Kochsalzlösung und der Abzug der Aetznatronlösung werden so regulirt, daß man mit Silbernitrat in der letzteren nur eine schwache Trübung bekommt. [Eine so vollständige Zersetzung ist in der Praxis sicher ganz unmöglich!] Aus der Aetznatronlauge soll man entweder festes Aetznatron oder durch Carbonisiren gewöhnliche Soda herstellen. Der durch die Gasbatterie erzeugte Strom soll Salzlösung in einem zweiten Troge elektrolysiren.

V. Wollheim (Deutsch. Pat. Nr. 16126, von 1881) will in den beiden durch ein Diaphragma getrennten Abtheilungen des Zersetzungsgefäßes verschiedene Flüssigkeiten anwenden; in der Kathodenzelle Aetznatron oder Aetzkali, in der Anodenzelle Chlornatrium, Carnallit u. dergl. Man führt die sich fortwährend anreichernde kaustische Lauge continuirlich am Boden des ersteren ab, und die Chloridlösung ebenso continuirlich oben im letzteren zu.

Spence und Watt (Engl. Pat. Nr. 1630, 1882) wenden in beiden Zellen, die durch ein Gyps-Diaphragma getrennt sind, Elektroden von Retortenkohle an. Sie wollen den an der Kathode abgegebenen Wasserstoff zum Betriebe einer Gasmaschine verwenden, durch die die Dynamomaschine bewegt wird, und glauben dadurch ökonomisch arbeiten zu können. Natürlich haben sie selbst nicht angenommen, daß sie auf dem erwähnten Wege den gesammten Kraftbedarf für die Dynamomaschine ersparen könnten, da sie ja sonst ein perpetuum mobile haben würden!

Geisenberger (Engl. Pat. Nr. 3104, 1883) elektrolysirt Chlorzinklösung.

Mit großer Naivität patentiren Richardson und Grey noch 1884 (Engl. Pat. Nr. 4417) ganz einfach die Elektrolyse von Chlornatrium, als ob noch Niemand vor ihnen auf diesen Gedanken gekommen sei, und ohne irgend welchen technisch-brauchbaren Apparat dafür anzugeben.

Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 30222; Engl. Pat. Nr. 6736, 1884) beschäftigt sich besonders mit Anwendung des durch die Polarisation entstehenden Schadens, wozu er an der Kathode depolarisirende Substanzen oder eine fortwährende Circulation der Flüssigkeiten anwendet. Als Anode verwendet man

eine durch Chlor nicht angreifbare Substanz, wie Kohle oder Braunkohle; und läßt die Chloridlösung fortwährend zu- und abfließen, wodurch das erzeugte Chlor weggeführt wird; je nach der Schnelligkeit des Fließens ist die Lauge mehr oder weniger mit Chlor gesättigt. Um an der Kathode die Abscheidung von Wasserstoff zu verhüten, wird diese, welche aus irgend einem guten Leiter bestehen kann, mit einer die Polarisation verhindernden, nämlich durch den Wasserstoff reducibaren Substanz überzogen. (Sein Verfahren war besonders zur Darstellung von chlorhaltigen Salzlauge für Goldextraction bestimmt.)

Nach einem späteren Patente (Nr. 80735) verwendet Höpfner zur Beseitigung der Polarisation an der Kathode Kupferchloridlösung. Diese wird durch den Strom zu Kupferchlorür reducirt, das durch Kochsalz oder Salzsäure in Lösung gehalten wird; später wird es in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft wieder zu Chlorid oxydirt und dann von Neuem in den elektrolytischen Proceß eingeführt. Dies gestattet mit einer und derselben elektrischen Pferdekraft weit mehr Chlor als sonst zu erzeugen.

Phillips (1885) bringt in einem Holztroge ein poröses Thongefäß 10 cm vom Boden an. Dieses Gefäß ist mit einem dreifach durchbohrten Deckel geschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein, mit einer Druckluftleitung communicirendes Glasrohr auf den Boden des Gefäßes; die zweite enthält ein Gasabfuhrrohr, die dritte dient für eine Kohlen-Anode; die Kathode sollte aus platinirtem Kupfer bestehen. Der Trog und die Thonzelle sind zur Hälfte mit Salzlösung gefüllt und der Strom einer Gramme'schen Maschine wird durchgeleitet, wobei das Chlor aus der Thonzelle durch die Druckluft schnell entfernt wird. Phillips giebt zu, daß man die Salzlösung auf diesem Wege nicht vollständig in Aetzlauge überführen könne.

Trickett und Noad patentiren wiederum (Engl. Pat. Nr. 7754, 1888) die elektrolytische Zersetzung von Chlornatrium, mit Verwendung des Chlors zur Verbindung mit dem an der Anode befindlichen Metalle, das dort in Form von Dyd angewendet und aus dem Chlorid durch Röhren regenerirt wird. Zu der klaren, kauftischen Lauge soll man Calciumcarbonat setzen, welches Kohlensäure abgiebt und zugleich Spuren von Metallen u. dergl. niederschlägt. Das ist die einzige Neuigkeit bei diesem Patente!

Greenwood (Engl. Pat. Nr. 14239, 1888) verwendet einen großen Trog, in dem sich eine Anzahl von Kohlenelektroden in ringförmiger Gruppierung befinden, die mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine communiciren. Im Centrum befindet sich eine poröse Zelle, die ebenfalls Kohle als Anoden enthält. Das äußere Gefäß wird mit concentrirter Kochsalzlösung, das innere mit Wasser gespeist; im äußeren erhält man eine Aetzlauge, im inneren eine Lösung von Chlor und Wasser.

Weitere englische Patente desselben Erfinders (Nr. 18990, 1890 und Nr. 2134, 1891) beschreiben folgenden Apparat. Das Bad besteht aus Eisen oder aus Kohle mit einer äußeren Bekleidung von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer; dies ist die Kathode. Als Anode dient ein mit Kohle bekleideter Metallcylinder. In passender Entfernung zwischen beiden befindet sich ein Diaphragma, bestehend aus einer Anzahl von V-förmigen Porzellan- oder Glaströgen, die

in einander gesteckt sind; die Zwischenräume sind mit Asbest oder Specksteinmehl ausgefüllt. Dieses Diaphragma soll weniger elektrischen Widerstand als die sonst üblichen geben, und soll die Diffusion von Chlor aus dem Anodenraum in das

Fig. 192.

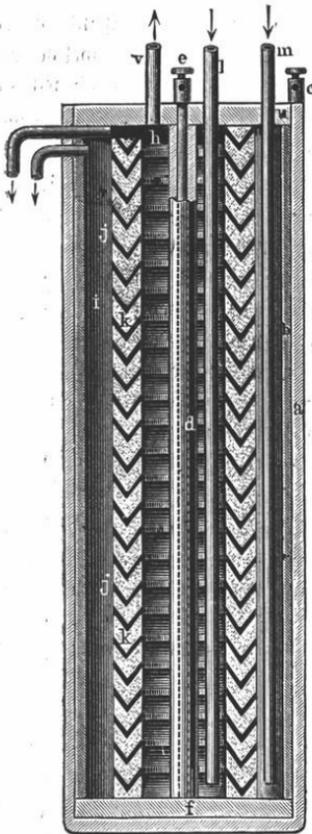
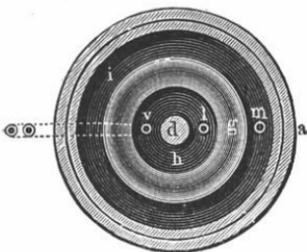


Fig. 193.



Legnatron im Kathodenraum verhüten. Eine Zahl solcher Bäder ist hinter einander geschaltet; die Salzlösung fließt aus einem höheren Behälter durch sie alle hindurch, dann in besondere Gefäße, aus denen sie in den Behälter zurückkehrt und so fort, bis sie genügend zersetzt ist. Die Bäder sind mit Porzellandekeln versehen, durch die das Chlorgasrohr hindurchgeht. Bei einer anderen Anordnung hat das Bad längliche Form, und wird durch parallele Platten, welche die Pole vorstellen, und Diaphragmen in Anoden- und Kathodenkammern getheilt; hier sind die Kathoden nicht mit Kohle überzogen. — Die bei der Elektrolyse erhaltene Lauge enthält neben dem Legnatron noch viel unzersetztes Salz, von dem sie durch Eindampfen und Ausfuggen befreit wird.

Das Verfahren von Greenwood ist für Deutschland von dem Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited patentirt worden (Nr. 62912); wir geben hieraus noch folgende Einzelheiten. In Fig. 192 u. 193 ist ein Längs- und Querschnitt eines Zerfugungsgefäßes gezeigt, wie sie treppenförmig über einander stehen (eine perspectivische Ansicht des Apparates findet sich in „Industries“ 12, 210 und der Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 217). *a* ist die Außenwand des Kathodenraumes, *b* dessen Bekleidung mit Kohle (die bei Eisen fortfallen kann), *c* die negative Polklemme; *d* der Anodencylinder von Metallkohle mit der positiven Polklemme *e*. Die Metallkohle wird hergestellt, indem man die mit einander zu vereinigenen Flächen zweier Kohlenplatten elektrolytisch verkupfert, dann verzinkt, die Platten in eine Gußform so aufstellt, daß die zu vereinigenen Flächen einander zugekehrt sind, aber noch einen freien Raum dazwischen

lassen, den man mit Zetternmetall vergießt. Man macht die Kohle unporös, indem man sie mit Bleisuperoxyd einreibt und glättet. Die Anode *d* ist von der Kathode *a* durch eine Schieferplatte *f* isolirt. Zwischen *d* und *a* ist das Dia-

phragma *g* angebracht, gebildet aus den V-förmigen Porcellantrögen *j* mit den Asbest- oder Specksteinlagen *k*. Dadurch entsteht ein Anoden-(Chlor-)raum *h* und ein Kathoden-(Natron-)raum *i*, die von unten her durch die Röhre *l* und *m* mit Kochsalzlösung gefüllt werden. *n* ist ein Porcellandekel, *v* das Auslaßrohr für Chlorgas.

Im Großen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 217) scheint die oben erwähnte Anordnung viereckiger Gefäße angewendet worden zu sein, welche durch die beschriebenen Diaphragmen in 10 Anoden- und 10 Kathodenabtheilungen getheilt sind; die Kathoden sind Gußeisenplatten. Die Anoden und Kathoden jedes Bades sind parallel, und fünf solche Bädergruppen terrassenförmig hinter einander geschaltet. Bei einer Stromdichte von 100 bis 110 Ampère auf 1 qm werden 4,4 Volt an elektromotorischer Kraft verbraucht. Die Salzlösung fließt vom obersten der Gefäße bis zum untersten, wird durch eine Ebonitpumpe wieder aufgepumpt und dies wird wiederholt, bis das Maximum der nutzbringenden Elektrolyse erreicht ist, was nach Greenwood eintritt, wenn die Lauge auf 2,21 Proc. NaOH 10,76 Proc. unzersetztes NaCl enthält. Der Sachverständige Preece berechnet hierbei, bei einem Preise von $\frac{1}{4}$ d. für die Kilowattstunde, die Kosten der Zerlegung auf 68 Mk. pro Tonne Salz, unter Voraussetzung billiger Kohle und von Triplex-Expansionsmaschinen (vgl. S. 568 ff.).

Rahnsen (Deutsch. Pat. Nr. 53395, Engl. Pat. Nr. 11699, 1890) will, um die Reaction des Chlors auf das Wasser der Lösung zu verhüten, die Elektrolyse bei 0 bis 7° vornehmen. Man muß unlösliche Elektroden anwenden, als Anode Kohle. Die Spannung betrage 20 bis 30 Proc. über der theoretischen, die Stromdichte an der Anode nicht unter 0,25 Ampère auf das Quadratdecimeter.

Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2296, 1890) wollen die Bewegung der Flüssigkeit und die Polarisation der Kathode durch den sich dort entwickelnden Wasserstoff dadurch verhüten, daß sie die Kathode mit Kupferoxyd überziehen, welches sich dabei zu Kupfer reducirt, das man leicht wieder oxydiren kann. Für die Fabrication von kaustischen Alkalien legt man die Elektroden horizontal, die Kathode unten, die Anode oben. Das schwere Natrium bleibt am Boden; das Chlor entweicht oben. Will man Hypochlorit machen, so legt man die Elektroden umgekehrt; dann trifft das Chlor beim Aufsteigen das Natrium und verbindet sich damit. Für kleinere Verhältnisse kann man auch senkrecht stehende Elektroden mit porösen Diaphragmen, und eine Zink-Anode statt der Kohle anwenden; das Ganze wird dann als galvanische Batterie wirken und kann als solche ausgenutzt werden.

In einem späteren Patente (Nr. 19704, 1891) will Richardson die Depolarisation dadurch ausführen, daß er die Kathode aus einem sich fortbewegenden breiten Bande construirt, bei dessen Eintritt in den Elektrolyten das Kupferoxyd aufgebracht, und beim Austritt nach Reduction zu Kupfer wieder entfernt wird. Statt die Kathode selbst beweglich zu machen, kann man den Depolarisator an ihr vorbeibewegen.

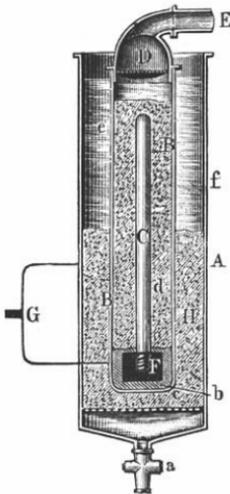
Ein weiteres Patent von Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2297, 1890) will die theuren und gebrechlichen porösen Diaphragmen, welche großen elektrischen Widerstand bieten, durch nichtporöse Scheidewände ersetzen,

welche die bei der Elektrolyse entstehenden Körper auffangen und sämmtlich nach der Oberfläche führen, indem der Wasserstoff das Natrium mitnimmt. Bei einer ihrer Constructionen ist z. B. jede Elektrode mit einer Art Trichter bedeckt; von der Spitze des einen wird immer Chlor, von der des anderen Wasserstoff und Natrium abgezogen.

Ein weiteres Patent von Holland (Nr. 5525, 1893) enthält nichts wesentlich Neues.

Die Verfahren von Holland und Richardson wurden in der Papierfabrik zu Snodland in Kent im Großen ausgeführt und darüber bei Gelegenheit der Gründung einer Actiengesellschaft in deren Prospect von Fachmännern Berichte abgestattet, die theilweise mehr als sonderbar sind. Ein Herr Leith hebt als einen der Vortheile des Verfahrens hervor, daß ja die meisten Fabrikanten überschüssige Dampfkraft hätten, womit sie eine Dynamomaschine so zu sagen kostenlos treiben könnten!

Fig. 194.



Aus dem Berichte eines der (allerdings ernsthafter zu nehmenden) Elektriker geht hervor, daß man Anfangs mit eisernen Kathoden die hohe Spannung von 6 V brauchte, die jeden Sachverständigen hätte von diesem Verfahren abschrecken müssen; neun Monate später war man mit den Patent-Kupferoxyd-Kathoden allerdings auf 3,8 V herabgekommen, was aber jedes vernünftige Verfahren auch mit Eisenkathoden annähernd erreicht! Die Anoden aus Retortengraphit werden von den Experten als besonderer Vorzug gepriesen, als ob diese dem Verfahren eigenthümlich wären! Die aufgestellten Kostenberechnungen geben unsinnig hohen Gewinn an. 1894 war eine Fabrik zu St. Helens in Errichtung begriffen, die wöchentlich 50 bis 60 Tonnen Salz zersetzen sollte.

Cutten (Deutsch. Pat. Nr. 69461) will die Wiedervereinigung von Chlor und Natron einfach dadurch hindern, daß er das Chlor oben durch eine

Pumpe absaugt, während die Natrium-lauge durch ihre eigene Schwere auf den Boden sinken soll [?]. Salzlösung wird unter der Anode fortwährend eingeleitet und oben abgeleitet. Sein Apparat ist in Fig. 194 gezeigt. Der eiserne Behälter A bildet die Kathode mit der Leitung von G her. Die Anode C wird von einem Klotz F von Retortenkohle aufgenommen, der von isolirendem Material b umgeben ist und sich am Boden des Thon-Diaphragmas B befindet. Das Diaphragma ist nur in seinem mittleren Theile d porös, darüber und darunter (bei c und e) glasirt und nicht porös. Zwischen B und dem Boden von A ist Raum für die Ansammlung von Natrium-lauge gelassen, welche das Diaphragma nicht berührt. Der obere Theil der Innenseite von A ist mit Firniß oder anderem Isolirstoff f überzogen; dadurch soll die Bildung von Natrium auf die Kathodenfläche unter f beschränkt und die Salzlösung oben möglichst frei von Natrium gehalten werden. Der Hahn a dient zum Abziehen der Natrium-lauge aus C, der Deckel D mit Rohr E zur Verbindung mit der Chlorpumpe.

Le Sueur (Engl. Pat. Nr. 5983, 1891) beschreibt folgenden Apparat. Ein großer Behälter ist zur Hälfte mit der zu elektrolysirenden Lösung gefüllt. Eine, zwei oder mehr cylindrische Glocken sind darin, mit dem Boden nach oben, etwas schief angebracht, so daß eine Kante etwas höher kommt. Der obere Theil der Glocken enthält eine große positive Elektrode aus Gaskohle, die man leicht darin heben oder senken kann. Die Mündung der Glocke ist mit einem Diaphragma aus Pergamentpapier u. dergl. bedeckt, und unmittelbar darunter befindet sich die negative Elektrode aus Drahtnetz. Das Natriatron bildet sich also in dem großen Behälter; der Wasserstoff entweicht mit Leichtigkeit von der Unterseite der Glocken, in Folge von deren Neigung, und Chlor wird aus ihrem Obertheile gewonnen. Die Patentbeschreibung enthält ausführliche Beschreibungen und Zeichnungen für die Verschlüsse, die elektrischen Verbindungen, welche jede Glocke unabhängig von der anderen zu behandeln gestatten, die Anbringung der Diaphragmen, die Wegführung der Gase u. s. w.

Nach einem weiteren englischen Patente (Nr. 15 050, 1891) will Le Sueur den Uebelstand der Diffusion oder des Leckens aus dem Anoden- in den Kathodenraum dadurch verringern, daß er die Lösung im Anodenraum durchweg in derselben chemischen Beschaffenheit erhält, zu welchem Zwecke er ihr Salzsäure zusetzt, um das herüber diffundirende Natriatron zu neutralisiren.

Das Verfahren von Le Sueur wird von Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 963) folgendermaßen beschrieben. Der Apparat besteht aus einem eisernen Behälter mit geneigtem Boden, auf dem die Kathode aufruhet. Diese besteht aus einem mit mehreren Stücken Eisendrahtnetz gefüllten Eisenringe, in dessen Oberseite einige kleine Löcher zum Entweichen des Wasserstoffs gebohrt sind; auch die Neigung des Bodens dient zu diesem Zwecke. Das Diaphragma ruht auf der Kathode; es besteht aus einem Bogen gewöhnlichen Pergamentpapiers und einem doppelten Bogen Asbestpapier, mit coagulirtem Blutalbumin zusammengeklebt. Nachdem das Diaphragma eingebracht ist, wird das innere Thongefäß darauf gesetzt und bewirkt durch sein Gewicht eine wasserdichte Verbindung; vorher war schon die Anode hineingebracht worden. Diese besteht aus Stücken von Retortenkohle, in einer Bleimasse eingelagert, wodurch elektrischer Contact erreicht wird. Durch Porcellanverschlüsse wird es erreicht, daß man jeden Elektrolysator (von denen ein Trog sechs bis zwölf enthält) von den anderen zur Ausschaltung isoliren kann.

Wenn der Apparat in Ordnung ist, läßt man gesättigte Salzlösung in das äußere Gefäß laufen, bis sie eben über die Oberkante [des inneren?] reicht. Die Anodenabtheilung wird mit ebensolcher Lösung bis etwa $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Niveau derjenigen in der Kathodenabtheilung gefüllt; dies geschieht, damit keine Lösung von außen nach innen gelangt, was schlimmer als das Gegentheil ist. Die Diaphragmen werden alle 48 Stunden erneuert, und zu diesem Zwecke werden alle inneren Gefäße in dem Troge gleichzeitig emporgehoben. [Diese häufige Erneuerung der Diaphragmen muß als ein schwerer Nachtheil des Le Sueur'schen Verfahrens bezeichnet werden!] So wie die Anodenkohle sich abnutzt, wird sie mittelst einer Schraube den Kathoden wieder möglichst genähert. Nach sechs

bis acht Wochen muß eine Anode ganz erneuert werden; man nimmt dazu die Zellen aus einander und schmilzt das Blei heraus.

Wenn die Elektrolyse lange genug gedauert hat, um eine Lösung von 10 Proc. NaOH herzustellen, wird sie abgelassen und das Natron als Bicarbonat ausgefällt. [Auch dieser Theil des Processes kann durchaus nicht als ökonomisch richtig gebilligt werden!]

Croß und Bevan discutiren auch die Kosten des Verfahrens. Wir geben dies an einer anderen Stelle (S. 568) wieder und erwähnen hier nur, daß nach ihrer Angabe das Verfahren damals (Nov. 1892) zu Rumford Falls in Nordamerika im Maßstabe von drei Tonnen Chlorkalk täglich in Ausführung war, sowie, daß eine kleine Versuchsanlage damals in London functionirte. — Ein äußerst schwacher Punkt bei diesem Verfahren ist die sehr geringe Dauer der Diaphragmen; auch die Umwandlung in Bicarbonat ist sehr irrationell. Später (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 453) führt Croß an, daß das Le Sueur-Verfahren seit zwei Jahren regelmäßig im Betriebe sei, 85 Proc. Nutzeffect gebe und die Schwierigkeiten mit den Anoden und Diaphragmen bis auf ein geringes Maß reducirt seien.

Einen sinnreich construirten Apparat beschreibt Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 60 755). Die Anoden bestehen aus Retortenkohle, von der eine größere Anzahl von gleich langen Stücken b^3 (Fig. 195 a. f. S.) in einer Bleiplatte gefaßt sind, welche in eine Glocke B aus gebranntem Thon eingehängt ist, die mittelst entsprechender Oeffnungen in ihrer Oberseite über drei in der Bleiplatte e^3 befestigte, hier aus Bleirohrstutzen bestehende Bolzen c, d und e geschoben ist; auswechselbare Stücke g sind zwischen der Oberseite der Glocke und an den Bolzen befestigte Erweiterungen f eingeschoben. Nach Abnutzung der Elektrode ersetzt man die Stücke g durch andere, wodurch die Elektrode tiefer in die Glocke eingesenkt wird. Der Stutzen e dient zugleich zur Ableitung des Chlors mittelst des Bleirohres h . In den Stutzen d ist der zur positiven Polklemme führende Leiter j mit Blei u. dergl. eingegossen. Der Stutzen e dient zur Aufnahme des einen Schenkels eines Hebers. Die Stutzen sind in den Oeffnungen der Glocke mit asphaltirtem Asbest u. dergl. eingedichtet. Die Kathode t_1 besteht aus mehreren Metallgeflecht-Lagen, gefaßt in dem Metallringe s_1 , der durch den Leiter u mit der negativen Polklemme in Verbindung steht. Die Kathode t_1 befindet sich in geneigter Lage, an einer Seite auf dem Boden des Troges, an der anderen auf dem Blocke x ruhend. Auf den Ring s_1 wird ein Diaphragma r_2 aus Asbest oder Pergamentpapier gelegt und dann die Glocke B aufgesetzt. Der Glockenrand paßt möglichst dicht auf s_1 ; auch wirken die Wasserstoffbläschen mit verdichtend, indem sie das Diaphragma gegen den Glockenrand pressen. Das Diaphragma liegt in einigem Abstände von der Anode, wodurch es vom Chlor weniger angegriffen wird. — Die Glocke wird mittelst des Hebers mit so viel Salzlösung gefüllt, daß die Flüssigkeit darin höher als im Troge A steht; dieser Ueberdruck verhindert das Diaphragma, sich unter dem Drucke der Wasserstoffbläschen in die Glocke hineinzustülpen; auch dient er zur selbstthätigen Unterbrechung des Stromes. Der Gläschenkel l eines Hebers geht durch den Stutzen e bis etwas unterhalb der Anode, während der äußere

Bleischentel m in das Gefäß n taucht, das mit Salzlösung bis zur Höhe des Flüssigkeitsstandes in der Glocke gefüllt ist. In n taucht das Gewicht a_1 , aufgehängt an dem Hebel r , der mittelst Drehzapfens s in einem Träger t gelagert, den Anker eines Hufeisenmagneten p bildet, mit dessen metallnem Träger o der Leiter j verbunden ist. Einer der Schenkel des Magneten p enthält eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung q , in welche ein am Ankertheil des Hebels r be-

Fig. 195.

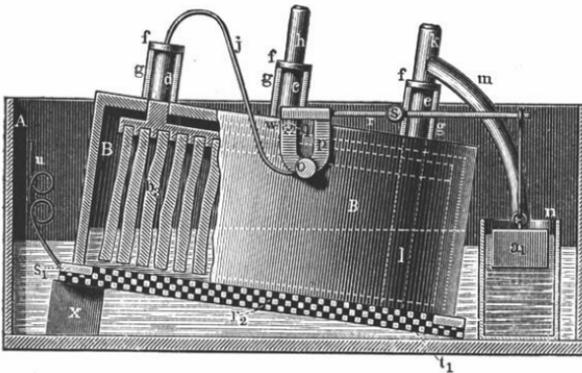
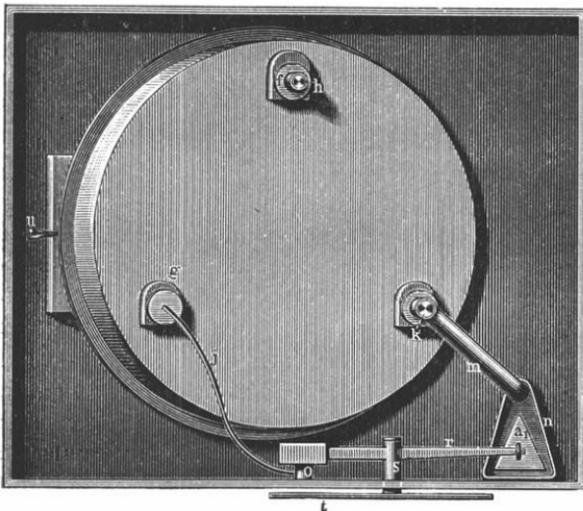


Fig. 196.



festigter Stift w taucht; der Hebel r ist leitend mit der betreffenden Polklemme durch den Zapfen s verbunden. So lange der Flüssigkeitsstand in n nicht wesentlich verändert wird, bleibt das Gewicht ohne Wirkung und der Stromkreis geschlossen; sinkt aber die Flüssigkeit in der Glocke, z. B. durch Lockerung der Diaphragmendichtung oder Zerreißen des Diaphragmas, so tritt der Heber in Wirkung, saugt Flüssigkeit aus n in die Glocke, und das Gewicht zieht nun um so stärker am Hebel r , je mehr es entblößt wird; schließlich reißt es den Anker ab, und

hebt den Stift *w* aus dem Quecksilber, wodurch der Stromkreis unterbrochen wird. Um die Ansammlung von Chlorgas im Heber *l m* zu verhüten, ist dieser am Treffpunkt beider Schenkel nach oben zu einem bleiernen Stutzen *k* verlängert, der an eine Gasableitungsröhre angeschlossen ist.

Kellner (Engl. Pat. Nr. 5547, 1891) beschreibt einen einer Filterpresse ähnlichen Apparat, nämlich eine Anzahl von Rahmen mit dazwischen liegenden porösen Diaphragmen. Die auf einander folgenden Rahmen bilden abwechselnd Anoden- und Kathodenzellen, mit Abflüssen nach entgegengesetzten Seiten. Sie werden alle durch einen gemeinsamen Canal im Boden gespeist, bis zu dem die Diaphragmen nicht reichen. Die Elektroden sind Kohlenstäbe, die in der Art montirt und elektrisch verbunden sind, daß man sie einzeln entfernen kann, ohne die Arbeit unterbrechen zu müssen. Durch den einen der Seitencanäle wird immer Natronlauge, durch den anderen Chlor und chlorirte Lauge entfernt.

Einen ähnlichen filterpressenartigen Apparat beschreibt Guthrie (Engl. Pat. Nr. 24 276, 1893).

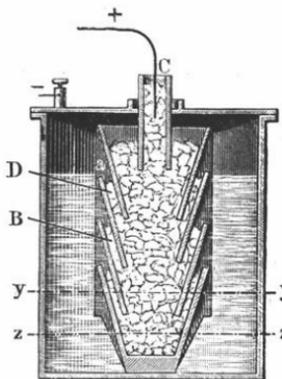
Kellner (Engl. Pat. Nr. 9346, 1892) beschreibt ferner einen eisernen Kathodentrog, an dessen einer Seite Scheidewände angegossen sind, die nicht ganz bis an die andere Seite reichen. In den Zwischenräumen befinden sich Rahmen aus Glas oder Steinzeug u. dergl., welche die Anoden und Diaphragmen enthalten. Der ganze Raum zwischen den Diaphragmen ist mit gepulverter Kohle gefüllt, in welche Kohlenstäbe oder Platten als Anoden eingesetzt sind. Die Diaphragmen bestehen aus Schiefer oder Glas mit Durchbohrungen, so angeordnet, daß die Pöcher in dem einen Diaphragma auf die festen Stellen in dem nächsten treffen.

Blackman (Deutsch. Pat. Nr. 69 087) will den Unterschied in der Dichte zwischen dem Elektrolyten und dem Product der Elektrolyse zur Trennung beider benutzen. Die Elektrolyse erfolgt in einem schnell rotirenden Gefäße, in dessen Mitteltheil ein Auslaß für das Chlor und ein anderer für den Wasserstoff angebracht ist. Das Natrium trennt sich an der Kathode von der Salzlösung [?], bildet eine ringförmige Schicht an der Außenseite und tropft durch eine kleine Oeffnung in einen Trog. Die eisernen Gefäße dienen als Kathode, die Anoden bestehen aus Kohle.

Craney (Engl. Pat. Nr. 16 822, 1892; 9295 u. 9297, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 71 674) verwendet einen hölzernen Trog mit dicht schließendem Deckel, dessen ganzer Boden mit einer unzerstörbaren, porösen Substanz, wie gemahlener Schiefer oder Glas, bedeckt ist. Scheidewände, die als Kathoden dienen, theilen den Trog in Abtheilungen in der Art, daß die Flüssigkeit immer über die eine hinweg und unter der nächsten durchfließen muß. Die Anoden bestehen aus Kohle und sind in nicht porösen Steinzeugglocken eingeschlossen, die unten offen sind und in die poröse Substanz hineinragen, indem sie auf dem Boden des Troges mit ihren ausgezackten Ranten aufruhem. Auch kann man Anoden anwenden, bestehend aus offenen Röhren von Porcellan, Steinzeug oder Glas, unten geschlossen durch ein poröses Diaphragma, gefüllt mit comprimierter, gepulverter Kohle. Der Elektrolyt circulirt durch das poröse Material auf dem Boden des Troges.

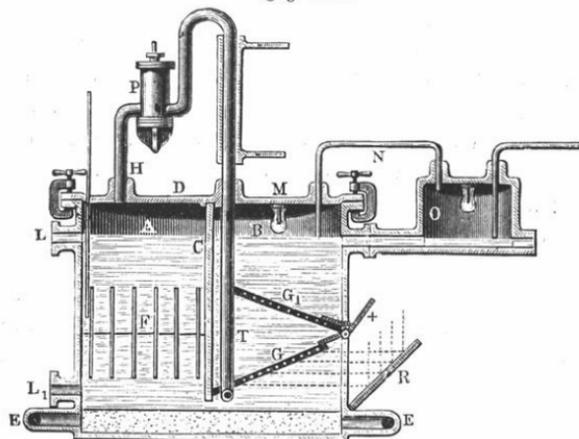
Craney beschreibt als beste Form seines Apparates die Fig. 197 gezeigte. Die Anodenzone *B* besteht aus kegelförmigen Theilen, mit äußeren Rippen, so daß beim Zueinanderlegen Vorsprünge *a*, entstehen. Der Obertheil *C* ragt über die Lösung heraus. Man kann auch die Zelle *B* aus einem einzigen Rohre mit schief nach außen und oben gebohrten Oeffnungen herstellen. Craney's englische Patente Nr. 11 105, 11 106, 11 107, 11 108, 17 127 von 1893 beschreiben wieder andere Formen von elektrolytischen Zellen. Immer wieder andere Formen enthalten die deutschen Patente Nr. 73 637, 75 917, 77 349, 78 539, 79 658 und die englischen Patente Nr. 6426, 9761 und 9949 von 1894.

Fig. 197.



Koubertie, Lapeyre und Grenier (Deutsch. Pat. Nr. 67 754) stellen neben Natriumchlorid Salzsäure auf folgendem Wege dar. Ein mit Glas ausgekleideter Bottich ist durch eine Scheidewand *C* (Fig. 198) in zwei Zellen *A* und *B* getheilt, welche bis zur Unterkante von *C* mit gepulvertem Kochsalz gefüllt sind; zwei Röhren *E* führen bei den Zellen unten gefättigte Kochsalzlösung zu. *A* enthält die negativen Elektroden *F*, bestehend aus senkrechten, rechteckigen, mit einander verbundenen Platten. *B* enthält die schräg gestellten, positiven Elektroden *G G'*, bestehend aus ver-

Fig. 198.



silbertem Metall, Blei, versilbertem Glas oder Kohle. *A* ist oben luftdicht verschlossen; der Wasserstoff wird aus *H* mittelst der Pumpe *P* ausgepumpt und in die positive Zelle *B* gepumpt, wo das Druckrohr *T* in ein gelochtes Querrohr übergeht, aus dem die Wasserstoffblasen aufsteigen, den schrägen Elektroden *G G'* folgen und sich mit dem hier

frei werdenden Chlor zu Salzsäure verbinden, die seitlich durch *K* abfließt. Am negativen Pol wird das gebildete Natrium durch den Wasserstoff hochgerissen und fließt seitlich durch *L* ab; die Zelle *A* kann durch *L'* ganz entleert werden. Man kann auch Kochsalzlösung oben ein- und die Natriumlaugen unten ausfließen lassen. Das Patent enthält noch die Beschreibung anderer Formen des Apparates für denselben Zweck.

Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 75 033) beschreibt einen Apparat, bestehend aus einer Wanne von geringer Tiefe, mit Querkammern an den beiden Enden

und parallelen Reihen von Anoden- und Kathodenzellen in der Mitte, die in zwei über einander liegende Räume getheilt sind, und zwar so, daß immer der linke obere Raum mit dem rechten unteren elektrisch gleichwerthig ist und umgekehrt. Die Flüssigkeit circulirt in systematischer Weise mit Hilfe einer Pumpe; Chlor und Wasserstoff werden im Maße ihres Freiwerdens abgefaugt. Die Natronlösung wird nur im Bedarfsfalle mit Salz angereichert, die gechlorte Flüssigkeit dagegen durch beständige Zufuhr von Salz bei unveränderter Dichte erhalten. Die Arbeit vollzieht sich continuirlich im Kreislauf, und die Ausbeute an Chlor und Natron ist angeblich fast quantitativ.

Faure's Apparat (Deutsch. Pat. Nr. 70 727) besteht aus porösen Ziegelsteinmauern mit nicht porösen Auffügen. Parallel zu diesen Mauern stehen die gleichfalls aus porösen Ziegeln gefertigten Diaphragmen. Je zwei Elemente sind durch eine Scheidewand aus Lehm, Kohle, Bitumen und Geröll getrennt, die durch starke Erhitzung in einem Ofen zu einer nicht porösen leitenden Elektrode umgewandelt ist. Die Elemente stehen auf einem wasserdichten, nicht leitenden Grundgemäuer aus mit bituminösem Lehm verschmierten Fliesen. Auf beiden Seiten der Elektroden ist Koks aufgeschüttet, der sie vor der zerstörenden Wirkung des Chlors und Aegnatrons schützt, wobei er selbst allmählig angegriffen wird. Auch kann man die Kathoden durch ange kittete Gußeisenplatten schützen. Um beim Betriebe an der Anode nicht zu viel unterchlorige Säure neben Chlor zu erhalten, führt man zuerst Natriumsulfatlösung oder Schwefelsäure ein und setzt dieser Lösung während der Elektrolyse allmählig Alkalichlorid zu. Die Schwefelsäure concentrirt sich in den mit Koks gefüllten Anodenkammern, bildet mit dem Chlornatrium Salzsäure und diese macht aus dem Hypochlorit alles Chlor frei. Die Salzlösung wird vor dem Eintritt auf 20 bis 30° erwärmt und erhitzt sich durch die Elektrolyse im Bade selbst auf 60°, was die Entwicklung des Chlors befördert und die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit erhöht. Die Vase bestehen aus Chlor, Sauerstoff und Kohlenensäure (vom Koks). Man läßt sie durch glühenden Koks streichen, um die CO_2 in CO umzuwandeln, welche bei der Verwendung des Chlors zu Chlorkalk keinen Schaden stiftet.

Der Apparat der Union Chemical Company in New York (Engl. Pat. Nr. 23 436, 1893) enthält, wie gewöhnlich, einen als Kathode dienenden Eisentrog. Die Anoden bestehen aus Retortenkohle, mit oben in ihren Enden eingebohrten Löchern, durch die mit Paraffin überzogene oder durch Glasröhren geschützte Kohlenstifte gehen, welche zur elektrischen Verbindung dienen. Die Anoden stehen senkrecht auf einer isolirten Basis, die am Boden des Troges auf Drahtnetz ruht; bedeckt sind sie mit einer Steingeuglocke zum Auffammeln des Chlors, das man durch einen Exhaustor absaugen kann.

Blackmore (Engl. Pat. Nr. 23 913, 1893) bringt drei Tröge an, zwei (anfänglich) Wasser enthaltend, und der dritte, dazwischen liegende, tiefer aufgestellte und eine geringere Flüssigkeitstiefe enthaltend, mit Salzlösung beschickt; dieser ist von den Wassertrögen, welche die Elektroden enthalten, durch poröse oder „dialytische“ Diaphragmen getrennt, so daß der Elektrolyt nicht in die höher liegenden Wassertröge gelangen kann, die später auch eine schwache Lösung des Elektrolyten enthalten.

Hargreaves und Bird (Deutsch. Pat. Nr. 76047; Engl. Pat. Nr. 18871, 1892; Nr. 5197 u. 18173, 1893) wenden Zellen mit horizontalem porösem Diaphragma (beschrieben in dem speciell darüber handelnden 30. Capitel) an, die auf der Kathodenseite nur so viel Flüssigkeit enthalten, als durch das Diaphragma dringt oder als Dampf oder Sprühregen zum Abwaschen des Kations eingeführt wird. Die Anoden bestehen aus Kohle. Die Kochsalzlösung wird dem über dem Kathodenraume liegenden, aus Steinzeug construirten Anodenraume an einer Seite zugeführt, an der anderen abgeführt; das Chlor wird oben weggeführt. Dabei fließt die Lösung über das Diaphragma hinweg und giebt an der Unterseite desselben Natrium ab. Der untere (Kathoden-)raum besteht aus einem gußeisernen Troge, mit Dampfleitung und Abflußrohr für die hier gebildete Lauge. Der hier zugeführte Dampf spült das Natrium fortwährend von dem Diaphragma ab, und die dabei entstehende Erhitzung befördert den Proceß. Statt Dampf kann man auch einen Sprühregen von Wasser anwenden; auch feuchte Luft oder feuchte Kohlensäure, z. B. von einer Heißluftmaschine; in diesem Falle erhält man natürlich Carbonat oder Bicarbonat. Um Polarisation zu verhüten, kann man die Kathode mit Metalloxyden oder mit einer katalytischen Substanz, wie Platin, in Verbindung mit Sauerstoff oder einer Sauerstoff abgebenden Substanz, bedecken. Eine billigere Construction des Apparates beschreibt ihr neues Patent Nr. 83527.

Jorgensen's Apparat (Engl. Pat. Nr. 5721, 1894) ist U-förmig, mit einem porösen Diaphragma in der unteren Biegung, und Elektroden, die sich in den Schenkeln bis unten hin ausdehnen.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Deutsch. Pat. Nr. 73651) führen den Elektrolyten zwischen den Elektroden zu, und zwar so, daß er sich in einer Ebene, welche mindestens so groß ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei Ströme vertheilt und an den äußeren Seiten der Elektroden abgeleitet wird. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem in der Art zugeführt werden, daß die Theilung in zwei Ströme erst beim Austritt in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von vorn herein in zwei Rohrsystemen für jede Elektrode besonders; letzteres am besten dann, wenn man die abgeleitete Flüssigkeit ohne Abscheidung der Trennungsproducte nochmals in die Elektrodenkammer einführen will. In beiden Fällen entstehen zwei getrennte Flüssigkeitsströme, die sich von einander weg auf die Elektroden zu bewegen. Bei Fig. 199 fließt z. B. die Flüssigkeit aus einem höheren Behälter, also unter Druck, durch die zwischen den Elektroden senkrecht über einander angeordneten Röhrchen r_1, r_2, \dots, r_n , die auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zelle ein, und dann durch die an den äußeren Seiten der Elektroden angeordneten Rohre R_1 und R_2 ab, die der Länge nach mit vielen kleinen Löchern versehen sind. Von da gelangt sie in zwei Behälter, wird daraus in höher stehende Reservoirs geschafft und wieder auf die ursprüngliche Concentration gebracht. Fig. 200 zeigt eine ähnliche Einrichtung mit ausgehöhlten Trögen, die der Länge nach mit kleinen Löchern versehen sind; Fig. 201 die Einrichtung, bei der gleich von vorn herein zwei verschiedene Rohrsysteme vorhanden sind. Die Röhrchen werden stets möglichst

dicht über einander angeordnet, und können die Zwischenräume durch osmotische Schichten ausgefüllt werden. Am besten läßt man den Elektrolyten durch stufenweise über einander angeordnete Zeretzungskammern fließen.

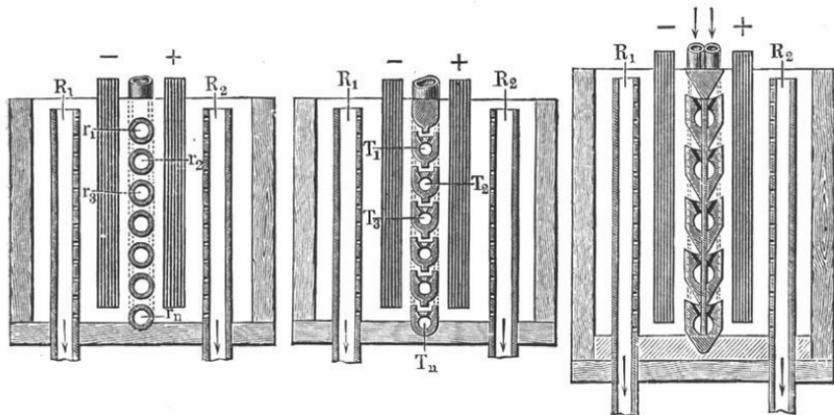
Die Sociéte Outhenin Chalandre, Fils et Cie. (Deutsch. Pat. Nr. 73964) patentirt einen Apparat, bei dem die eisernen Kathoden wagrecht in die Scheidewand gegen die Anodenkammer hineinragen. Die Kathodenkammer wird mit Wasser gespeist, um zu vermeiden, daß die Aetzlaug mit überschlüssigem Kochsalz gemischt bleibe. Die Patentbeschreibung giebt ganz ins Einzelne gehende Vorschriften über die Construction des Apparates.

Hurter, Auer und Muspratt (Engl. Pat. Nr. 19791, 1893) bringen die Anode in einer Glocke an, unter deren unterem Rande in einer gewissen Entfernung Platten aus nicht leitendem Material befestigt sind, welche allseitig über diesen Rand hervorragen und den am Boden des äußeren Kathodengefäßes sich entwickelnden Wasserstoff verhindern, in die Anodenkammer einzudringen. [Nach der Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Electrochemie 1894, S. 301, hat Jablonschhoff

Fig. 199.

Fig. 200.

Fig. 201.



schon zehn Jahre früher ein Gefäß von genau derselben Construction zur Zeretzung geschmolzener Salze vorgeschlagen.]

Drake (Engl. Pat. Nr. 11644, 1894) umgiebt einen in einem Eisengefäße stehenden porösen Tiegel mit amalgamirtem Kupferdrahtnetz, welches als Kathode dient. Die Salzlösung kommt in den Tiegel, und Wasser in den äußeren Raum.

Carmichael (Engl. Pat. Nr. 8061, 1894) beschreibet eine Menge von Bedingungen für Electrolyse, die er in nicht weniger als 30 Patentanprüchen formulirt.

Roberts (Engl. Pat. Nr. 20111, 1892 und 13358, 1894) arbeitet in einem Eisengefäß als Kathode; die Kohleanode befindet sich in einem mit festem Kochsalz gefüllten, porösen Thongefäße; ein langes Rohr führt immer neues Kochsalz zu. Außen befindet sich in einem Sack aus Drahtnetz oder Asbest ein gallertartiges Diaphragma, bestehend aus Kohlenpulver, Wasserglaslösung von 25 bis 30° B. und 2 bis 4 Proc. Aetzatron, welches letztere die Coagulirung der Kieselsäure durch Verunreinigungen der Kohle verhindern soll.

Gall und Montclair (Franz. Pat. Nr. 240 697) beschreiben folgenden elektrolytischen Apparat. In einem Troge liegen horizontale poröse Röhren, die von einem Ende zum anderen reichen. Die Anoden befinden sich innerhalb und die Kathoden außerhalb dieser Röhren, wodurch der Strom besser vertheilt wird. Die Flüssigkeit tritt in ein Ende des Rohres von unten ein und die Gase steigen in einer Art Glocke auf, welche durch den oberen Theil des Rohres gebildet wird. Oder aber es wird ein geschlossener Cylinder als negative Abtheilung angewendet, in dem die porösen Röhren vertical angebracht sind.

Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 81 893) will durch Anwendung poröser Elektroden mit nur einer activen Oberfläche („Elektrofilter“) es erreichen, daß aus dem zwischen ihnen unter Druck befindlichen Elektrolyten die Ionen in die äußeren Abtheilungen wandern, wo sich Natrium und Salzsäure ansammeln soll, mit Aufwendung von nur 1 Volt Potentialdifferenz. [?]

Thofehrn (Deutsch. Pat. Nr. 81 792) richtet den Apparat so ein, daß die bei der Elektrolyse auftretenden Gase (Cl und H) zum Theil gemeinschaftlich (um Salzsäure zu fabriciren), zum Theil gesondert aufgefangen werden. Zu diesem Zwecke wird zwischen die über einander angeordneten Elektroden ein Schirm eingesetzt, der einen Theil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase auffängt und nach außen ableitet. Je nach der Breite dieses Schirmes, der zum Auswechseln eingerichtet ist, wird mehr oder weniger Gas abgefangen werden.

Solvay (Deutsch. Pat. Nr. 80 663) arbeitet ohne Trennung der beiden bei der Elektrolyse entstehenden Gase, Chlor und Wasserstoff. Die Gegenwart von Wasserstoff beeinträchtigt die Absorption des Chlors durch Kalk nicht, wenn man einen continuirlich arbeitenden, mechanischen Chlorirungsapparat (S. 411 ff.) anwendet, wobei die Explosionsgefahr sehr gering ist. Er zieht eine geneigt gelagerte rotirende Trommel mit schraubensförmigen Rippen auf der Innenwand vor. Das Gasgemisch wird weniger explosiv gemacht, indem man ihm das von einer früheren Operation herrührende reine Wasserstoffgas beimengt; man kann dann sogar auch gewöhnliche Chloralkalkammern anwenden. Für die Fabrication von Hypochloriten auf nassem Wege kann man das Gemisch aus Cl und H unmittelbar verwenden. Der Vortheil ist der, daß bei der Construction des elektrolytischen Apparates die Gasdichtigkeit außerhalb der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann.

Straub (Deutsch. Pat. Nr. 73 662) will die Lösungen im Bade selbst durch die Elektroden erwärmen und abkühlen. Zu diesem Zwecke werden entweder die Elektrodenplatten zu geschlossenen Rahmen verbunden, deren Innenraum mit dem Elektrolyten gefüllt wird und die dann in kochendes oder kaltes Wasser eingetaucht werden; oder die Elektroden werden hohl angefertigt und das Temperaturmittel in ihnen circuliren lassen.

Gautier (Engl. Pat. Nr. 10 032, 1894) will die Elektroden so weit abkühlen, als dies für Hervorbringung der passendsten Temperatur an der Zelle nöthig ist, indem er die zu elektrolysirende Flüssigkeit vermittelst Röhren durch die Anode fließen läßt, während die Kathode sich umdreht und durch Wassercirculation gekühlt wird (vgl. Hansen's Patent, S. 578).

Darstellung von Natriumsulfat neben Chlor. Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 2310, 1889) bringen in den Anodenraum eine halb gesättigte Kochsalzlösung, in den Kathodenraum eine Eisenvitriollösung. Beim Durchgange des Stroms bekommt man an der Anode Chlor, an der Kathode metallisches Eisen und Natriumsulfat.

Verwerthung von rohem Bisulfat durch Elektrolyse. Darling (Engl. Pat. Nr. 12316, 1895) bringt eine Lösung von Bisulfat in die zwei äußeren Zellen eines dreitheiligen Troges, in dessen innerster Zelle sich eine Kochsalzlösung befindet. Bei der Elektrolyse der letzteren dringt das Natrium durch die porösen Scheidewände in die äußeren Zellen und verwandelt dort das Bisulfat in normales Sulfat; aus der Mittelzelle wird das Chlor wie gewöhnlich weggeführt.

Weitere Behandlung der elektrolytisch erhaltenen Natrium-
laugen.

Die Trennung des bei der Elektrolyse erhaltenen Natriums von unzersetzten Kochsalz will Kellner (Engl. Pat. Nr. 9347, 1892) in folgender Weise vornehmen. Man führt die Lösung durch ein Rohr in einen „Niedererschlagungsapparat“, in dem sie abgedampft wird, um das Chlornatrium auskristallisiren zu lassen. Der so erhaltene Brei wird in einen Verdrängungsapparat gebracht, versehen mit einem falschen, mit Drahtgeflecht bedeckten Boden. Man setzt ein Quantum Kochsalzlösung zu, das erfahrungsgemäß der Menge der mechanisch zurückgehaltenen Natrium-
lauge entspricht; die verdrängte kaustische Lauge geht in ein anderes Gefäß, wird wieder abgedampft und die von dem ausgeschiedenen Salze zurückgehaltene Natrium-
lauge wieder verdrängt, bis der nöthige Stärkegrad erreicht ist.

Browne und Guthrie (Engl. Pat. Nr. 8907, 1893) wollen die kaustischen Laugen von der Elektrolyse von Kochsalz mit Natriumbicarbonat von der Ammoniumsodafabrikation vermischen, das durch Erhitzen von Ammoniak einen Theil seiner Kohlensäure abgegeben hat; man wählt solche Verhältnisse beider Substanzen, daß geradeauf Na_2CO_3 entsteht, setzt 2 Proc. Natriumsulfat und ein wenig Chloralkali zur Oxydation etwaiger färbender Substanzen zu, bringt die Lösung auf 26 Proc. Na_2CO_3 , läßt abklären und bringt dann zur Krystallisation.

Häußermann (vgl. oben S. 571) stellt es mit Recht als selbstverständlich hin, daß die Laugen von der Elektrolyse des Kochsalzes in Vacuumpfannen eingedampft werden, am besten solchen, die auf automatische Entfernung des sich ausscheidenden NaCl eingerichtet sind; die auf 1,45 concentrirte Flüssigkeit wird dann in den gewöhnlichen Schmelzkesseln zu fester kaustischer Soda verarbeitet.

Solvay u. Comp. (Engl. Pat. Nr. 14987, 1894) fällen das Kochsalz aus der elektrolytischen Lösung durch Zusatz einer Natrium-
lauge vom specif. Gew. 1,385. Da der entstehende Brei sehr schwer filtrirbar ist, so wird er in einem mit Dampfmantel und falschem Siebboden auf 100° erwärmt (was wesentlich ist) und die kaustische Lauge durch von oben her eingeführte Kochsalzlösung mechanisch verdrängt.

II. Beförderung der Elektrolyse von Chlornatrium durch Umwandlung des gebildeten Natriumchlorids in Natriumcarbonat oder andere Natriumverbindungen.

Die Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlornatrium geht schon darum nicht ungehindert bis zur völligen Spaltung in Natriumchlorid und Chlor, weil der Strom auch auf das entstehende Natriumchlorid zerlegend einwirkt. Allerdings ist die Wärmetönung bei der Entstehung von Natriumhydroxyd (in Lösung) aus Na, H und O 112,1, gegenüber nur 96,2 für Na, Cl (in Lösung), und die von Hermitte und Dubosc in ihrem Patente Nr. 66 089 aufgestellte Behauptung des Gegentheils ist hinfällig, da sie unrichtigerweise nur die Wärmetönung bei der Bildung von Natriumoxyd aus Na_2O ($= \frac{155,2}{2}$) in Anschlag bringen. Es ist also nicht richtig, wie sie es hinstellen, daß ein Strom, dessen elektromotorische Kraft zur Zersetzung von NaCl hinreicht, auch das Product zerlegen müsse, da man es eben nicht mit Na_2O , sondern mit NaOH zu thun hat. Aber immerhin wird man den Strom nicht so reguliren können, daß nur NaCl, aber nicht auch NaOH zerlegt wird, und schon aus diesem Grunde kann man den Bestrebungen, das NaOH möglichst rasch aus dem Bereiche der elektrolytischen Kraft zu entfernen, die theoretische Berechtigung nicht versagen.

Die Mehrzahl der hierher gehörigen Vorschläge richtet sich dahin, das Natriumchlorid durch Zufuhr von Kohlenensäure in kohlen-saures oder doppeltkohlen-saures zu verwandeln, welches in der concentrirten Kochsalzlösung unlöslich ist und dadurch der Wirkung des Stromes entzogen wird. Man kann jedoch, wie wir sehen werden, das Ziel auch auf anderem Wege zu erreichen suchen.

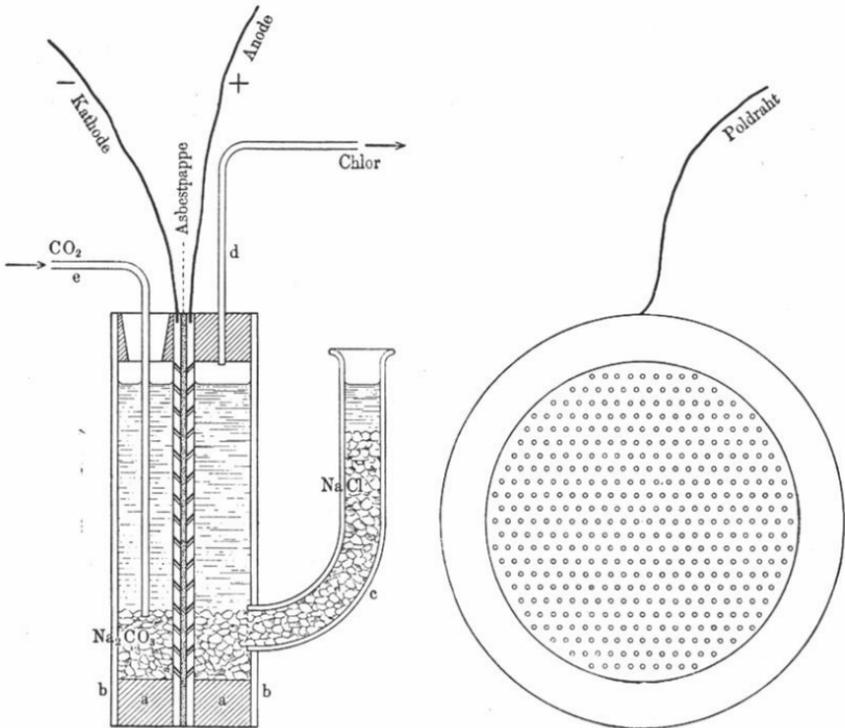
W. Hempel (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 2475) veröffentlichte Untersuchungen, ausgehend von der notorischen Thatsache, daß die Zerlegung der Metallchloride in leicht lösliche Verbindungen nie irgend vollständig durchgeführt werden kann, weil die durch den elektrischen Strom gebildeten Producte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben, immer wieder zerlegt werden. Anders verhält es sich, wenn dabei schwer lösliche Körper entstehen. Dies war schon früher für die Darstellung von Kaliumchlorat ausgenutzt worden (Hempel führt auch Natriumchlorat an, jedoch paßt es auf dieses, wegen seiner Leichtlöslichkeit, nicht), und Hempel versuchte nun die Schwerlöslichkeit des Natriumcarbonats und Bicarbonats in einer gesättigten Kochsalzlösung zu demselben Zwecke auszunutzen.

Zu diesem Zwecke construirte Hempel, ähnlich wie es das schon früher eingereichte (ihm aber damals nothwendigerweise noch unbekannt), unten zu besprechende Patent von Marx thut, einen Apparat, in den während des Processes Kohlen-säure eingeleitet wird, und giebt an, daß man die Arbeit so leiten könne, daß sich einerseits Chlor, andererseits krystallisirte Soda bilde. (Aus seiner Beschreibung geht aber nicht hervor, daß er sich von letzterem überzeugt habe; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß bei seinem Verfahren vorwiegend Natriumbicarbonat entstehen, und eine entsprechend größere Menge von Kohlen-säure verbraucht werden

wird, was Marx schon von vorn herein in Aussicht nimmt.) Er hebt mit Recht hervor, daß die von Marx patentirten „flüssigen Diaphragmen“ eine sehr mangelhafte Wirkung haben werden. Er fand, daß Thonzellen sich zu schnell verstopften, Pergamentpapier und thierische Haut den chemischen Einwirkungen nicht zu widerstehen vermochten. Asbest, in Form von gewöhnlicher Asbestpappe, wurde nach einigen Tagen so weich, daß er unbrauchbar wurde. Aber dieses Material zeigte sich als ausgezeichnet brauchbar, wenn man es so verwendete, daß eine Deformation desselben nicht stattfinden konnte. Fig. 202 und 203 zeigt die Anordnung des Apparates, dessen sich Hempel im Laboratorium

Fig. 202.

Fig. 203.



bediente, den man aber nach seiner Ansicht im Großen ebenfalls leicht ausführen kann, da das Kathodengefäß aus Eisen construirt werden kann.

Als Kathode dient ein durchlöcheretes Eisenblech, als Anode eine durchlöcherete, dünne Kohlenzscheibe. Die Löcher sind etwa 4 mm weit und schief nach oben gebohrt, so daß Gasblasen leicht nach oben entweichen können. Beide Elektroden sind kreisförmig, der Rand ist etwa 3 cm breit undurchlocht, um an der so gebildeten Ringfläche die Abdichtung zu ermöglichen (Fig. 203). Als Diaphragma dient eine Scheibe aus gewöhnlicher Asbestpappe, welche direct zwischen die Eisen- und Kohlenplatte geklemmt wird. Diese Anordnung bietet einerseits den großen Vortheil, daß die Elektroden einander auf weniger als 1 mm Entfernung ge-

nähert werden können, der elektrische Widerstand der Flüssigkeit daher fast verschwindend klein wird, daß andererseits die Asbestpappe eine so vollkommene Unterstüßung erhält, daß ein Durchreißen durch den Flüssigkeitsdruck nicht mehr vorkommt. Nachdem der Apparat acht Tage und Nächte in ununterbrochener Thätigkeit gewesen war, erwies sich das Diaphragma noch völlig brauchbar.

Mitteltst zweier weiten Porcellanringe (*a*) und Glascheibe (*b*) sind auf beiden Seiten der Elektroden Kammern gebildet. Das Ganze wird durch Schraubzwingen zusammen gehalten, welche in der Zeichnung weggelassen sind. Die Abdichtung zwischen Glas, Porcellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe. In die Glascheibe, welche die Anodenkammer begrenzt, ist unten ein Loch gebohrt, in welches mittelst eines Gummiringes eine gut hineinpassende, gebogene weite Glasröhre (*c*) gesteckt ist. Ein schwaches Glasrohr (*d*), welches in ein Loch des Porcellanringes der Anodenkammer paßt, führt das gebildete Chlor ab. Der Porcellanring der Kathodenkammer hat oben eine weite Oeffnung, welche einerseits die Einführung eines Rohres zum Einleiten der Kohlensäure (*e*), andererseits das Herausnehmen der ausgeschiedenen krystallisirten Soda gestattet.

Führt man nur durch das Rohr *c* der Anodenkammer, so oft als nöthig, frisches Kochsalz in Stücken zu, und ersetzt man das mit der Soda abgesehene Wasser, so arbeitet der Apparat continuirlich, es scheidet sich ganz reine Soda und fast chemisch reines Chlor ab. Obgleich der Proceß der Zersetzung in der Siedhitze besser geht, so ist es doch zweckmäßig, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, weil die Löslichkeit der Soda sonst eine zu große ist.

Der Apparat braucht eine Spannung von 3,2 Volt zur Zersetzung des Kochsalzes und 2,5 Volt zur Ueberwindung des Polarisationsstromes, welchen die in der mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung stehende Kohlenplatte mit der mit Soda gesättigten Kochsalzlösung stehenden Eisenplatte hervorruft. Die Gesamtspannung war demnach 5,7 Volt. Der Polarisationsstrom hatte nur eine ganz wenig geringere Spannung, wenn man beide Elektroden aus Kohle machte. Bei einer Stromstärke von 1,73 Ampère, die mit gewöhnlichen Bunsenelementen erzeugt waren, wurden 0,930 g Chlor pro Stunde abgeschieden. Eine Pferdestärke zu 680 Volt-Ampère gerechnet, würde der Apparat, mit Dynamomaschinen betrieben, 64,5 g Chlor und 259,8 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ pro Pferdestärke und Stunde abgeschieden haben.

Das Chlor wurde durch Auffangen in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods bestimmt, die angegebene Sodamenge ist dem Chlor äquivalent berechnet.

Hempel's Arbeit trifft mit den übrigen in diesem Abschnitte erwähnten der Vorwurf, daß man es für ökonomisch sinnwidrig halten muß, das viel werthvollere Natrium unter Aufwendung von Kosten für Kohlensäureerzeugung (die auch bei Anwendung von Kalkofengas u. dergl. vorhanden sind) in ein viel weniger werthvolles Product (Krystallsoda oder rohes Bicarbonat) umzuwandeln. Auch ist die von ihm angenommene Versuchsanordnung nicht ohne Weiteres auf die Praxis zu übertragen, da die Anodenkammer nicht aus Eisen bestehen kann, und bei der seitlichen Disposition, wie er sie annimmt, eine technische Construction aus einem

anderen Materiale kaum denkbar ist. Dies geht aber sehr gut an, wenn man in einem eisernen Troge, der die Kathodenkammer bildet, zwei solcher Combinationen von Eisen- und Thonplatten, wie sie Hempel zeigt, in die Mitte setzt, mit dem Thon nach innen und dem Eisen nach außen, wo dann der centrale Raum als Anodenkammer dient. Die von Hempel gewählte Anordnung des Diaphragmas aus Asbest, mit minimaler Entfernung der Elektroden, scheint sehr zweckmäßig und auf den Großbetrieb übertragbar. Die in seinen Versuchen angewendete Klemmenspannung war allerdings übermäßig groß und würde den Betrieb ganz unlohnend erscheinen lassen; doch würde sich gerade dieses Verhältniß im Großen jedenfalls ganz anders stellen.

Marx (Deutsch. Pat. Nr. 46 318, 48 757 und 57 670) will ebenfalls die Elektrolyse von Kochsalz durch Absättigung des gebildeten Natriumcarbonats mit Kohlensäure, welche die weitere Wirkung des Stromes auf das Natron ausschließt, befördern. Ein anderes von ihm besonders hervorgehobenes Princip ist dies, die Anoden- und Kathodenkammer durch eine Flüssigkeitsschicht von einander zu trennen, welche durch ein Gitter oder Geflecht vor zu raschem Vermischen mit der anderen Lösung getrennt werden soll; dies soll den elektrischen Widerstand erheblich vermindern. Seitlich gelochte Träger enthalten das Kochsalz, das sich allmählig auflöst und die Flüssigkeit immer auf gleichem Concentrationsgrade hält. In die Kathodenkammer wird durch ein vielfach durchlöcherteres Rohr Kohlensäure eingeführt, und zwar in solcher Menge, daß das Natron als Bicarbonat ausfällt und durch eine Transportschnecke und Becherwerk herausgeschafft wird. Die als Trennungsschicht (Flüssigkeits-Diaphragma) benutzte Flüssigkeit ist eine Salzlösung mit darin suspendirtem Kalk, der das Uebertreten von Kohlensäure in den Anodenraum hindern soll. Das Natriumbicarbonat soll nach der üblichen Methode zersetzt werden, oder besser durch schnelles Vermischen mit nicht carbonisirter kauftischer Lauge in gewöhnliche Soda umgesetzt werden, die sich nicht sofort löst und durch Ausschleudern der Mutterlauge getrennt wird [muß ein ganz unreines Product abgeben!]; oder es wird durch aufgeschlemmte Magnesia in ein Doppelsalz verwandelt, das später durch Kochen und Abdampfen zersetzt wird.

Marx beschreibt weiterhin ein Gefäß mit zwei inneren, osmotisch wirkenden Scheidewänden; in dieser Osmosekammer sollen sich das hinein diffundirende Chlor und Natriumhypochlorit vereinigen, das als Bleichlösung verwendet wird und nach der Benutzung in Chlorid verwandelt, wieder in die Anodenkammer zurückgeführt wird. Auch chlorsaures Salz kann man auf diesem Wege gleich in fester Form in der Osmosekammer gewinnen.

In seinem letzten Patente (Nr. 57 670; Engl. Pat. Nr. 6266, 1890 und 3738, 1891) beschreibt Marx eine eigenthümliche Anordnung des Zersezungsgefäßes, bei der alle Diaphragmen dadurch wegfallen, daß die Elektroden über einander angeordnet sind, wobei über und unter jeder Elektrode sich ein elektrolytisch nicht wirksamer Raum befindet, und wobei eine Elektrode der unteren Reihe immer unmittelbar unter dem Zwischenraume zweier Elektroden der oberen Reihe liegt und umgekehrt.

Die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden werden mit einem chemisch unwirksamen Isolirmittel so weit ausgefüllt, daß die Flüssigkeit nur in

der nöthigen Schichtdicke die Elektroden seitlich bespülen kann. Da diese Anordnung immerhin etwas Eigenthümliches zeigt, so sei sie durch Fig. 204 u. 205 veranschaulicht. *a* sind die unteren Elektroden, welche kammartig mit einander verbunden sind und dadurch gleichzeitig als elektrisches Gefäß dienen; sie sind durch Isolirstreifen *b* so getrennt, daß die Lösung noch fließen kann, aber eine elektrolytische Wirkung zwischen den darüber hängenden Elektroden *c* in den Ver-

Fig. 204.

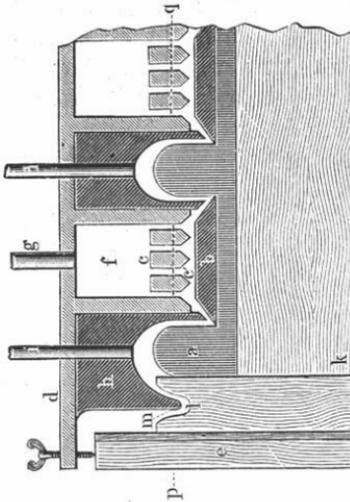
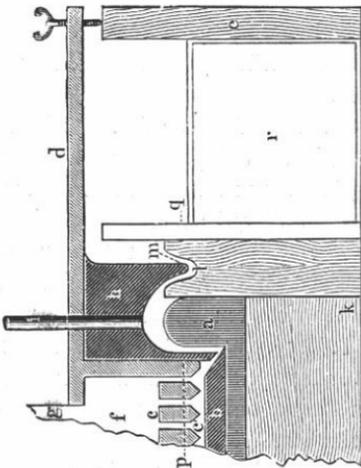
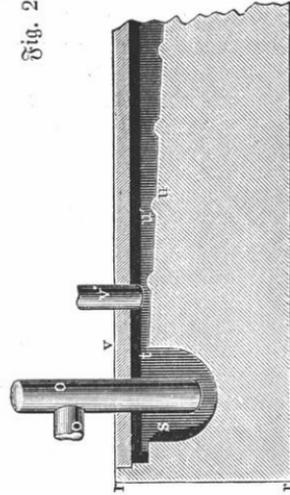
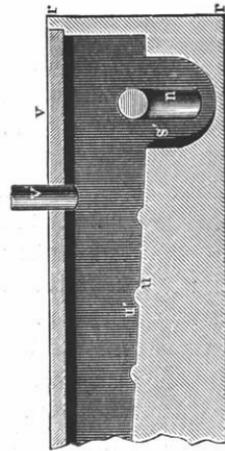


Fig. 205.



bindungsstellen *a'* nicht stattfinden kann. Die oberen Elektroden *c'* ruhen mittelst der Vorsprünge *d* auf Trägern *e*, welche ihr Einstellen gestatten. Sie bestehen aus einzelnen Stäben, deren Zwischenräume *e'* mit einer gemeinschaftlichen Kammer *f* in Verbindung stehen, welche Abzugsöffnungen *g* nach außen besitzt. Auch die Isolirschiht *h* zwischen den oberen Elektroden hat Abzugsöffnungen *i*. Die Elektroden *a* mit den Isolirwänden *b* ruhen in einem Rahmen, der eine ringsum

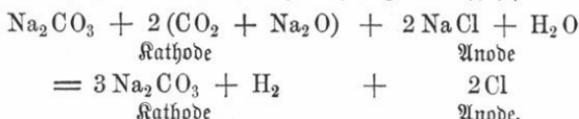
laufende Rinne l hat; diese ist mit Wasser gefüllt und dient als hydraulischer Verschluss für die in dem Rahmen m befestigte obere Elektrodenabtheilung efh . Die Elektroden a sind so angeordnet, daß die zu elektrolysierende Flüssigkeit hinein herlaufen und schließlich austreten muß, wobei die Isolirwände b von der bis zur punktierten Linie pq reichenden Flüssigkeit überspült werden. Der beim Schließen des Stromes an den Kathoden entwickelte Wasserstoff wird durch i , das an den Anoden c auftretende und in der Kammer f sich sammelnde Chlor durch g weggeführt, letzteres am besten mit Hilfe einer Saugvorrichtung. Diese, in Verbindung damit, daß das Chlor, wie man sieht, nur eine ganz dünne Flüssigkeitsschicht zu durchstreichen hat, bewirkt, daß es sehr wenig Gelegenheit hat, wieder absorbiert zu werden. Die Vorsprünge h' der Isolirmasse verhindern, auch ohne Diaphragma, eine Vermischung der sich bei a und c entwickelnden Gase. Trotz der beschriebenen Einrichtung findet noch immer eine geringe Vereinigung von Chlor und Alkalihydrat statt, welche Verlust an chemischer Substanz und in Folge der Polarisation Mehrverbrauch an Strom nach sich zieht. Um diesen Mißständen entgegen zu wirken, ist seitlich an den Zersetzungsgesamten ein Apparat r geschlossen, von dem Fig. 205 einen Schnitt senkrecht zur Ebene des Papiers giebt. Die elektrolysierte Flüssigkeit läuft durch das Rohr o in das oben und unten offene Standrohr o' , von da in den Trog s und aus diesem durch Ueberlauf bei t über die schiefe Ebene u in den Trog s' , von dem sie durch das Rohr n' nach dem nächsten Elektrolyseapparat (aus dem letzteren derselben nach der Verbrauchsstelle) fließt. Die schiefe Ebene u ist von den Querrippen u' unterbrochen, welche die Flüssigkeit stauen und gut mischen. Oben ist der Apparat durch den Deckel v verschlossen, durchbrochen von den Stützen v' und v'' zur Einleitung von Kohlensäure, welche durch die hydraulischen Verschlüsse bei s und s' am Entweichen verhütet wird. Die Kohlensäure verwandelt das Alkali in Carbonat und erzeugt aus dem Hypochlorit frei unterchlorige Säure. Beim Einfließen in den nächsten Elektrolyseapparat schreitet die Zersetzung des Chlorids weiter vor, während die freie unterchlorige Säure durch das sich neu bildende Alkali in Hypochlorit übergeht. Die aus dem letzten Apparate austretende Lauge wird mit mehr Kohlensäure behandelt, um das Alkali auszufällen, auf den ursprünglichen Salzgehalt gebracht und aufs neue der Elektrolyse unterworfen. — Will man eine bleichende Lösung darstellen, so wird das Chlor nicht mehr abgeseugt, wodurch die Bildung von Hypochlorit befördert wird, das bei der folgenden Behandlung mit Kohlensäure reichlich unterchlorige Säure giebt; nach Ausführung der Bleiche wird diese in dem elektrolytischen Bade immer von neuem wieder erzeugt.

Craney (Engl. Pat. Nr. 9979, 1894) beschreibt ebenfalls einen Apparat zur Elektrolyse von Kochsalzlösung unter Einleiten von Kohlensäure.

Spilker und Löwe (Deutsch. Pat. Nr. 47592) wollen „fast völlig chlorfreie“ Alkalisalze und freies Chlor erhalten, indem sie in dem durch ein Eisengefäß gebildeten Kathodenraum das Alkali fortwährend dadurch zunehmen lassen, daß sie in dem, durch ein poröses Thongefäß mitten darin gebildeten Anodenraum die Flüssigkeit durch Kalk oder Magnesiumhydrat alkalisch halten. Etwas später patentiren sie (zusammen mit Knöfler, Nr. 49637) folgenden

Apparat. Als negative Elektroden dienen eiserne, verbleite Gefäße *K* (Fig. 206), in welchen poröse Thonzellen *D* mit den Anoden *A* hängen. Eine treppenförmige Aufstellung der Bäder wird durch die Ueberlaufrohre *r* ermöglicht, durch die auch die aus den Anodenzellen kommenden Gasrohre *u* gehen. Die hydraulischen Verschlüsse bei *k* und *d* bilden einen gasdichten Abschluß der Zellen nach oben. Durch den Anodenraumdeckel *o* tritt die darin gasdicht eingefittete Anode *A* so weit heraus, daß sie von außen an die Stromleitung angeschlossen werden kann.

Später fanden Spilker und Löwe (Pat. Nr. 55 172), daß es besser ist, wenn nur der Anodenraum Natrium enthält, dagegen der Kathodenraum eine „neutrale oder schwachsaure“ heisse Lösung enthält, wozu am besten Kohlenäure dient. Enthält also der Anodenraum Chlornatrium und der Kathodenraum Natriumcarbonat, so findet die Zersetzung nach folgender typischen Gleichung statt:



Der Anodenraum verliert also unter Chlorentwicklung durch Osmose sein Natrium, welches im Kathodenraum unter Entwicklung von Wasserstoff mit dem Sesquicarbonat neutrales Carbonat giebt. Beim Anfang der Zersetzung nimmt

Fig. 206.

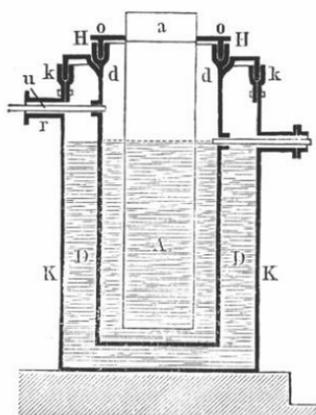
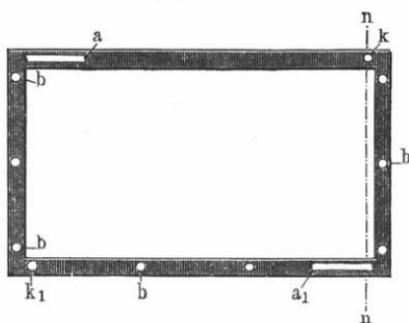


Fig. 207.



der Anodenraum an Volum ab, und der Kathodenraum an Volum zu. Bei bestimmtem Konzentrationsverhältnisse, nämlich wenn die Concentration des Car-

bonats zu der des Chlorids im Verhältniß der Äquivalente steht, nimmt bei der Elektrolyse die Concentration des Kathodenraumes an Carbonat nicht mehr zu, sondern nur das Volum, genau entsprechend der verwendeten Stromstärke, also z. B. wenn im Kathodenraum eine Lösung von 15,5 Proc. Na_2CO_3 , im Anodenraum eine solche von 18 Proc. NaCl vorhanden ist. Fabrikmäßig soll dies so ausgeführt werden, daß eine Reihe von Bädern treppenförmig aufgestellt wird, wobei Anoden- mit Anodenräumen, Kathoden- mit Kathodenräumen verbunden sind. In den Kathodenraum des obersten Bades leitet man beständig einen Strom Kohlenäure ein und läßt in den Anodenraum desselben beständig

frische Chloridlösung eintreten, während aus dem untersten Bade ununterbrochen fertige Carbonatlösung ausfließt, die man auf Krystrallsoda verarbeitet, und aus dem Kathodenraum daselbst Chlorgas entweicht.

Das Patent Nr. 47592 wird später von den Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall in folgender Weise erweitert (Nr. 64671). Versucht man als Anodenflüssigkeit Chlorkalium, das durch Erdalkalien alkalisch gemacht ist, als Kathodenflüssigkeit Kalilauge, so werden die Pergamentpapier-Diaphragmen bald schadhast durch das Hypochlorit. Setzt man dagegen zu der Anodenflüssigkeit gleich neben dem Chlorkalium etwa 2 Proc. Chorcacium oder Chlormagnesium, so entsteht bald auf dem Pergament ein fest anhaftender, gleichmäßiger Belag aus Kalk oder Magnesia und Chloriden, bezw. Calciumoxychlorid, der die Wirkung des Hypochlorids aufhebt. Ist der Belag 8 mm stark geworden, so beschränkt man die Zufuhr von Kalk zur Anodenlauge um etwa 20 Proc., worauf der Belag dieselbe Stärke behält. Er bildet dann ein neues, poröses, den elektrischen Widerstand wenig erhöhendes Diaphragma. Die Zellen werden in folgender Art gebildet. Eiserne Rahmen von 1 cm Dicke mit Ausschnitten *a, k, b* (Fig. 207) stellen die Begrenzung einer Kathodenzelle vor. Auf diese werden gelochte, mit denselben Ausschnitten versehene Bleche so gelegt, daß die freien Flächen der Rahmen bedeckt werden; darauf kommen ein oder mehrere Pergamentblätter, dann ein entsprechend ausgeschnittener, oben offener Anodenrahmen von 6 cm Dicke, wieder Pergament, gelochtes Blech, Kathodenrahmen, gelochtes Blech etc. Durch die Löcher *b* gehen eiserne Stangen mit Schraubengewinden an den Enden zum Zusammenpressen des ganzen Apparates. Die Löcher *ak* bilden vier Canäle zum Zu- und Abfluß der Anoden- und Kathodenlaugen. Die gelochten Bleche dienen als Kathoden, die Rahmen, auf die sie gepreßt werden, gleichzeitig zur Stromzuleitung, so daß der ganze Apparat aus geschlossenen Kathodenzellen und oben offenen Anodenzellen besteht. In diese Oeffnungen werden die Anoden eingesetzt, und zwar, wenn dort Gase entwickelt werden (also hier Chlor!), luftdicht. Die Lochung der Bleche hat den Zweck, die Laugen circuliren und den Wasserstoff entweichen zu lassen.

Auch Figgerald (Engl. Pat. Nr. 9799, 1892) will zu dem Elektrolyten in der Anodenabtheilung ein unlösliches basisches Oxyd, wie Kalk (allenfalls Magnesia oder Zink) setzen, um das Chlor zu binden und die Verwendung von „Kithanode“ als Anode zu ermöglichen (s. Cap. 30).

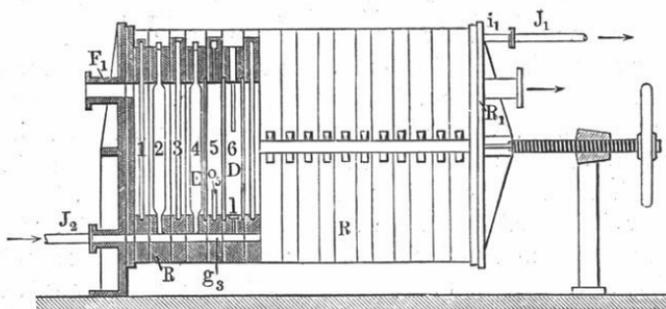
Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 14199, 1888) wollen ohne poröse Zellen oder Zwischenwände arbeiten. Während der Elektrolyse tritt Kohlen säure unter Druck in die Flüssigkeit, wodurch das anfangs gebildete Hypochlorit sich unter Bildung von Alkalicarbonat zersetzt und Chlor frei wird, das man von der Kohlen säure leicht trennen kann [?].

Ein späteres englisches Patent von Parker (Nr. 23733, 1892) führt doch wieder poröse Diaphragmen ein. Man soll den Elektrolyten erhitzen, um die Absorption von Chlor zu verhindern. Die Kohlen säure soll in Form von Bicarbonat in die Kathodenabtheilung eingeführt werden. Die Anoden soll man darstellen durch Mischung von Anthracit (oder Koks aus Anthracit) mit Graphit und Pech und Compression mit oder ohne Anwendung von Hitze; im ersteren

Falle unter Einbettung in Graphit, um eine Haut desselben an der Oberfläche zu erzeugen.

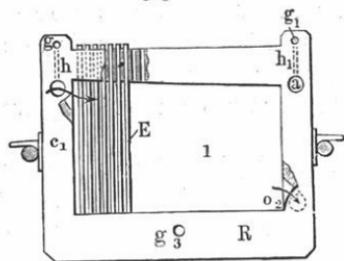
Kellner (Engl. Pat. Nr. 20713, 1891) beschreibt folgenden Apparat. Eine erhitzte, gesättigte Chlornatriumlösung circulirt in zwei gesonderten, schnellen Strömen durch einen elektrolytischen Apparat. Der eine dieser Ströme, welcher an den Anoden vorbeischießt, enthält einen Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Natriumsulfat und wird nach Verlassen des Apparates durch ein mit festem Chlornatrium gefülltes Gefäß geführt, indem er sich damit wieder sättigen kann, ehe er zu den Anoden zurückkehrt. Der andere, bei den Kathoden vorbeischießende Strom wird nach Verlassen des Apparates gleichzeitig einer Kühlung, der Be-

Fig. 208.



rührung mit festem Kochsalz und der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt, wodurch das Natron in kohlensaures verwandelt und niedergeschlagen wird, worauf

Fig. 209.



die Lösung wieder zu den Kathodenzellen zurückkehrt. Die Elektrolyse wird ausgeführt in einer Reihe von Rahmen *R* (Fig. 208 und 209; vgl. S. 585), in denen die Elektroden angebracht sind, und die durch Diaphragmen von einander getrennt sind; in ihrem oberen Theile besitzen sie Canäle *gg1*, die durch die Passagen *hh1* mit den Canälen *o..* und *a* verbunden sind, durch welche die Elektrolyten circuliren, wobei die sich entwickelnden Gase durch *g* und *g1* getrennt entweichen können. Die Diaphragmen *D* bestehen aus einem durchlässigen Gewebe oder aus porösem Thon, dessen Poren mit einer Gallerte gefüllt sind, der etwas Chlornatrium beigemischt ist. Dies soll eine schädliche mechanische Diffusion von einer Zelle in die andere vermeiden, und dabei die Circulation der Zonen befördern. Die Elektroden werden hergestellt durch Mischung von gepulverter Retortenkohle, mit verdickter Lösung von Holzcellulose in Chlorzink, die man zu einem Teige knetet, formt, wäscht und in einer Muffel erhitzt, worauf man sie mit einem Kohlenwasserstoff (Mineralöl) trinkt und mehrmals erhitzt. Man kann auch Elektroden anwenden, deren Poren mit Bleisuperoxyd gefüllt sind, das man entweder erhält, indem man die Elektroden mit einem Gemisch von Bleiglätte und Ammonium-

sulfat überzieht, oder indem man sie in einer gesättigten Lösung von Bleiacetat kocht und darauf das Blei auf elektrolytischem Wege in Superoxyd überführt.

Hermite und Duboscé (Deutsch. Pat. Nr. 66 089), in der irrigen Annahme, daß zur Zersetzung des Chlornatriums mehr Molecularkraft als zu derjenigen von Natrium gehört (vergl. S. 592), wollen das erzeugte Natriumoxyd sofort nach seiner Entstehung in eine Natriumverbindung eintreten lassen, deren Verbindungswärme höher als diejenige des NaCl ist, da dann bei constanter elektromotorischer Kraft die neue Verbindung durch den Strom nicht mehr beeinflusst werde, und das Chlornatrium der einzige Elektrolyt bleibe. Zu diesem Zwecke soll man dem Bade gelatinöse Thonerde zusetzen, welche sich mit dem entstehenden Natron sofort zu Natriumaluminat verbindet. Dieses wird dann mit Kohlensäure zersetzt und die frei werdende Thonerde wieder wie oben verwendet.

Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 4920, 1893) wollen das bei der Elektrolyse entstehende Alkalkali in Form von Seife der weiteren Wirkung entziehen, um die Elektrolyse sonst dadurch nicht zu hemmen. Zu diesem Zwecke setzen sie eine Fettsäure (Oelsäure oder Stearinsäure) oder ein Neutralfett zu; die dabei entstehende Seife steigt wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes auf dem Elektrolyten in die Höhe und wird dort entfernt, um entweder als Seife verbraucht oder durch Kohlensäure in Soda und freie Fettsäure verwandelt zu werden.

Sechszwanzigstes Capitel.

III. Elektrolyse unter Abcheidung von Alkalimetall durch Quecksilber-Kathoden.

Eine besondere Gruppe von elektrolytischen Soda- und Chlorverfahren, welche in den letzten Jahren sehr große Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, geht davon aus, die secundäre Reaction: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ nicht an der Kathode selbst geschehen zu lassen, sondern das entstehende Natrium dadurch vor der Wirkung des Wassers zu schützen, daß es sofort bei der Bildung durch Quecksilber aufgenommen wird (ein Kunstgriff, den schon Davy zur Darstellung der Alkalimetalle anwendete); das Quecksilberamalgam wird dann an anderer Stelle zersetzt. Auf diesem Wege vermeidet man den Uebelstand, sehr kochsalzreiche Laugen von Natrium zu erzeugen (S. 556).

Elektrolyse von Chlornatrium mit Anwendung einer Quecksilber-Kathode, welche das Natrium aufnehmen soll, wird von Nolf in dem englischen Patent Nr. 4349, 1882 beschrieben, das aber nicht über den vorläufigen Schutz hinauskam.

Eine Quecksilber-Kathode wird dann wieder in dem englischen Patent Nr. 3957, 1888 von Hermite gebraucht, bei dem er noch nicht auf die Ge-

winnung von freiem Chlor abzielt, sondern zu bleichendes Zeug oder Garn in einen Trog bringt, auf dessen Boden sich eine Schicht Quecksilber befindet, die mit dem negativen Pole einer Stromleitung verbunden ist, während Anoden von Platin oder Kohle den positiven Strom hineinleiten. Als Elektrolyt dienen

Chloride der Alkalien oder alkalischen Erden (nach Pat. Nr. 3956, 1888, auch Sulfate oder Alkalkalien, wobei sich an der Anode Ozon entwickelt). Das an der Kathode entstehende Alkalimetall wird vom Quecksilber aufgenommen und bei Unterbrechung des Stromes oder Kurzschluß vom Wasser zerlegt. — In dieser Form war das Verfahren augenscheinlich noch ganz unbrauchbar.

Nach einem späteren Patente von Hermite und Dubosc (Deutsch. Pat. Nr. 67851) arbeiten sie ebenfalls ohne poröse Zwischenwand und verwenden eine bewegliche Quecksilber-Kathode. Diese nimmt das Natrium (oder Kalium) als Amalgam auf und man entzieht es sofort der zer-

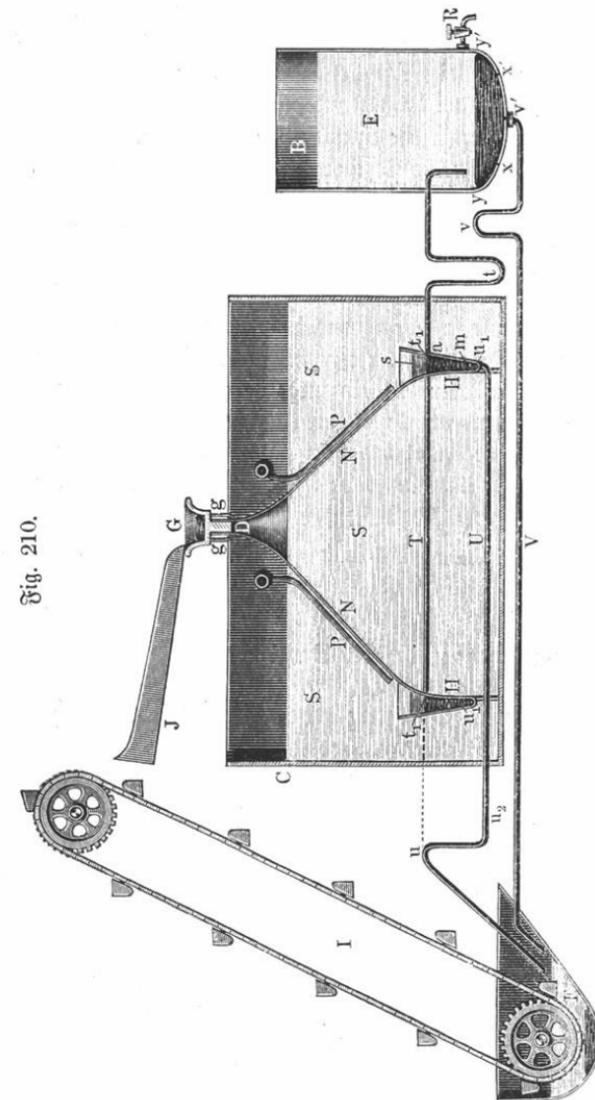
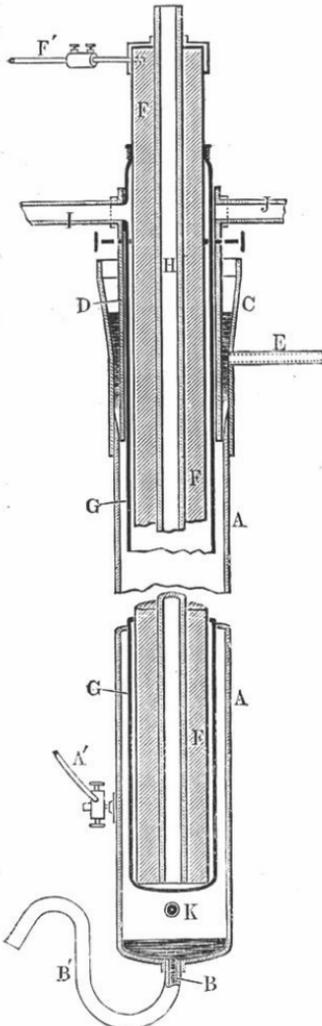


Fig. 210.

setzenden Wirkung des Wassers durch Schwefelkohlenstoff, worauf es in einem besonderen Gefäße durch Wasser in Natron und Quecksilber zerlegt wird. Fig. 210 giebt den von ihnen benutzten Apparat wieder. Die Lösung des Alkalichlorids kommt in den Trog C, in dessen Mitte sich eine conische Kathode NN aus amalgamirtem Kupfer befindet, auf die Quecksilber aus dem Gefäße G in dünnem

Strome herabfließt; *PP* sind die aus zwei parallelen Platten von Platin bestehenden Anoden. Das Amalgam, dessen Gehalt an Alkalimetall von der Stromstärke und der Geschwindigkeit des Ablaufens abhängt, sammelt sich in der Rinne *HH*, die durch das Rohr *u* nach dem äußeren Gefäße *F* führt; ein an der Seite der Rinne *HH* angebrachtes Ueberlaufrohr *t* hält das Amalgam immer auf gleichem Niveau. Eine auf diesem schwimmende Schicht Schwefelkohlenstoff *S* verhindert die Verih-

Fig. 211.



zung des Amalgams mit der wässrigen Flüssigkeit. Wenn man den Strom wirken und zugleich fließen läßt, so kommt das Amalgam in *HH* an, wo eine Art Saigerung stattfindet, so daß das leichtere Amalgam immer an der Oberfläche bleibt und durch *t* nach dem mit Wasser gefüllten Gefäße *E* abfließt, wobei die Krüpfung von *t* bewirkt, daß nur Amalgam durchfließt. Das nicht in Amalgam umgewandelte Quecksilber sinkt auf den Boden von *HH* und gelangt durch *u* nach *F*, wohin auch das in *E* durch die Zersetzung des Amalgams mit Wasser entstandene Quecksilber durch *V* gelangt. Aus *F* wird das Quecksilber durch ein Becherwerk *I* wieder nach *G* zurückgeführt.

Atkins und Applegarth (Deutsch. Pat. Nr. 64 409) wollen über die Kathode in folgender Weise ununterbrochen Quecksilber fließen lassen. Ein innen amalgamirter Metallcylinder *A* (Fig. 211) ist unten mit einem Abflußrohre *B* versehen, das in einen Hahn oder einen Heber *B'* endet. Oben ist *A* erweitert und nimmt das untere Ende eines zweiten Cylinders *D* auf; doch bleibt dazwischen ein schmaler, ringförmiger Raum, durch den Quecksilber aus dem Rohre *E* auf die amalgamirte Innenfläche von *A* gelangt und verhältnißmäßig langsam abwärts fließt, bis es durch *B* abläuft. *A* bildet eine Kathodenkammer, mit der elektrischen Leitung *A'*, und ist mit Chlornatriumlösung gefüllt. In der Mitte befindet sich die Anode *F* aus Kohle, umgeben von dem unten geschlossenen Schlauch

G, der aus dichtem Hautgewebe besteht und zur besseren Erhaltung mit Natrium-silicat behandelt ist. Die Leitung *F'* führt von der Anode zur Dynamomaschine. Die Anode besteht aus einem Rohre *H*, auf das Kohlenringe gezogen sind. Die Chlornatriumlösung wird durch *H* nach dem Boden von *G* geleitet und beim allmähigen Aufsteigen um die äußere Fläche von *F* herum elektrolysiert. Der größte

Theil des Natriums tritt durch die Seitenwände des Schlauchrohres hindurch an die Kathode *A*; die übrig bleibende Lösung zieht oben durch *I* mit dem Chlorgase ab und kann nach Verstärkung wieder benutzt werden. Die Natriumlösung im Cylinder *A* kann durch das Rohr *J* mit dem Wasserstoff abgehen; dabei wird an dem entgegengesetzten Ende des Kathodencylinders Wasser durch *K* eingelassen, um die Stelle der abgezogenen Natriumlösung einzunehmen. Statt des Hansschlauches kann man auch ein Diaphragma von gewöhnlichem, porösem Material nehmen. Die Kathode kann, um den Niedergang des Quecksilbers zu verzögern, mit Rippen versehen werden. Das Patent beschreibt auch noch andere Vorrichtungen, um das Quecksilber in dünner Schicht über die Kathode fließen zu lassen.

Greenwood (Engl. Pat. Nr. 5999, 1891) fabricirt Natriumamalgam in demselben Apparate, wie er in seinen früheren Patenten beschrieben ist (S. 576), versieht aber die Kathodenzelle mit einer Quecksilberzuleitung.

Das wichtigste der Quecksilber-Verfahren ist das folgende. Castner (Engl. Pat. Nr. 16 046, 1892; Deutsch. Pat. Nr. 73 964) wendet eine sich bewegende Masse Quecksilber zwischen der Anoden- und Kathodenkammer an, in der Art,

Fig. 212.

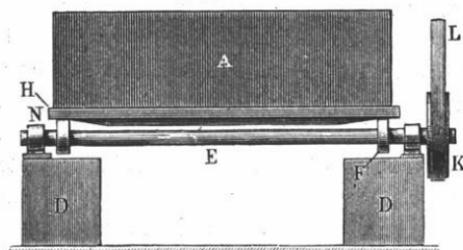
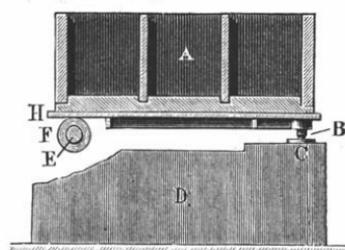


Fig. 213.



daß der Strom von der Anode durch das Quecksilber hindurch zur Kathode gehen muß, wobei das reducirte Natrium sich gleich im Quecksilber auflöst. Dies soll die Polarisation aufheben und continuirliche Elektrolyse mit großer Stromdichte gestatten. Wenn man zugleich in der Kathodenabtheilung Wasser anwendet, so erhält man Natrium. Das Quecksilber muß gleich anfangs etwas Natrium enthalten und dieser Gehalt muß stets in richtiger Weise erhalten bleiben. Nach dem englischen Patente Nr. 10 584, 1893 (Deutsch. Pat. 77 064) macht man den Proceß selbstwirkend, indem man die in zwei Abtheilungen getheilte Zelle auf mechanischem Wege ein wenig hin und her schaukeln läßt, so daß das Quecksilber das eine Mal in der Abtheilung ist, wo es das sich bildende Natrium als Amalgam aufnimmt, das andere Mal aber in der anderen Abtheilung, wo das Natrium als NaOH extrahirt wird. Die Tiefe der Quecksilberschicht beträgt $\frac{1}{8}$ Zoll (= 3 mm); man braucht also nur das vordere Ende der Zelle immer je 3 mm über und unter die horizontale Ebene zu bewegen. Fig. 212 und 213 zeigt die Einrichtung. *A* ist der Zersetzungstrog mit drei Abtheilungen, dessen hinteres Ende von einstellbaren Schneiden *B* getragen wird. Diese sitzen auf Metallplatten *C*, und diese auf einem Gestell *D*. Das vordere Ende von *A* ruht auf Excentern *F*, die auf einer Welle *E* sitzen. Diese Excenter legen sich

gegen die Metallplatte *H* und dadurch auf den Boden der Zelle. Die Welle *E* ruht in den Lagern *NN* und wird durch *K*, *L* angetrieben.

Im *Chemical Trade Journal* 1894, 15, 211 finden sich folgende, von *Castner* selbst herrührende Angaben über sein Verfahren. Die Wiederverbindung der Spaltungsproducte zu Hypochlorit ist ausgeschlossen; die Kohlenanoden halten sich deshalb vollständig; das poröse Diaphragma fällt fort, und die Lösung von Natrium ist völlig rein und frei von Chlornatrium. Die Fabrik in *Oldbury* enthält 30 Zellen in zwei parallelen Reihen von je 15 Zellen. Der Strom kommt von einer *Crompton*-Dynamomaschine, mit 60 *V* und 1100 *A*, wovon 550 zu jeder Zellenreihe gehen. Von je 15 Zellen sind immer 14 in Gebrauch und eine in Reserve für Störungen. Damals (Ende September) war die Anlage seit dem 14. August im Betriebe; die durch genaue Controlvorrichtungen festgestellten Ergebnisse einer Zellenreihe für eine Woche (vom 18. bis 24. Septbr.) sind im einzelnen angeführt und zeigen für den Tagesdurchschnitt 571 *A* und 55,1 *V*, mit einem Ausbringen von 3080 Pfd. Natriumlösung vom specif. Gew. 1,204 = 560,1 Pfd. NaOH , oder 88,5 Proc. Nutzeffect. Jede Zelle hat also täglich 40 Pfd. NaOH (= 18,12 kg) mit Aufwendung von 3,01 elektrischen Pferdekraften oder 3,55 indicirten Pferdekraften gegeben; alle 28 Zellen können also 1120 Pfd. (= 507 kg) Natrium und 930 Pfd. (= 421 kg) Chlor liefern.

Eine Analyse des fertigen Natriums zeigte 97,58 Proc. NaOH , 2,37 Proc. Na_2CO_3 , 0,05 Proc. NaCl = 78,30 Proc. „*Liverpool test*“.

Bei diesen Angaben ist freilich zu bemerken, daß sie denn doch nur für eine sehr kurze Periode gelten, und daß über den Verlust an Quecksilber u. s. w. nichts gesagt ist.

Nach zuverlässigen Privatnachrichten soll das *Castner'sche* Verfahren in der That sehr gut gehen und mit nur 4 *V* Spannung arbeiten, wobei man eine so gut wie absolut reine 20 procentige Lösung von Natrium bekommt.

Einige weitere Angaben von *Castner* selbst finden sich in dem *Engineering and Mining Journal*, Sept. 22, 1894, p. 270. Die Zellen sind in drei Abtheilungen getheilt; die beiden äußeren enthalten die Chlornatriumlösung und die Kohlenanoden, die mittlere die Natriumlösung und eine Eisenkathode. Die Salzlösung circulirt fortwährend durch die beiden äußeren Abtheilungen und geht dann in Gefäße, wo sie zum Ersatz des durch Elektrolyse verschwundenen Salzes wieder mit frischem Salze gesättigt wird. Das hier entstehende Chlor entweicht aus jeder Zelle in ein großes Hauptrohr, während das Natriumamalgam durch das Schaukeln der Zelle in die Mittelabtheilung übersießt, wo es jetzt als Anode dient, während der Strom zur Kathode geht, wobei das Natrium als Natrium in Lösung geht. Die im Natrium aufgespeicherte Energie unterstützt hierbei den elektrolytischen Proceß. Jede Stunde wird eine bestimmte Menge Wasser in die mittlere Abtheilung eingelassen, in der Art, daß dadurch eine entsprechende Menge Natriumlösung in ein mit allen Zellen verbundenes Sammelrohr zum Ueberfließen gebracht wird. Alle Zellen sind hiernach mit vier Hauptleitungen verbunden: für Speisung mit gesättigter Salzlösung, für den Ausfluß der elektrolytischen Salzlösung in die Sättigungsgefäße, für Abführung des Chlors und für

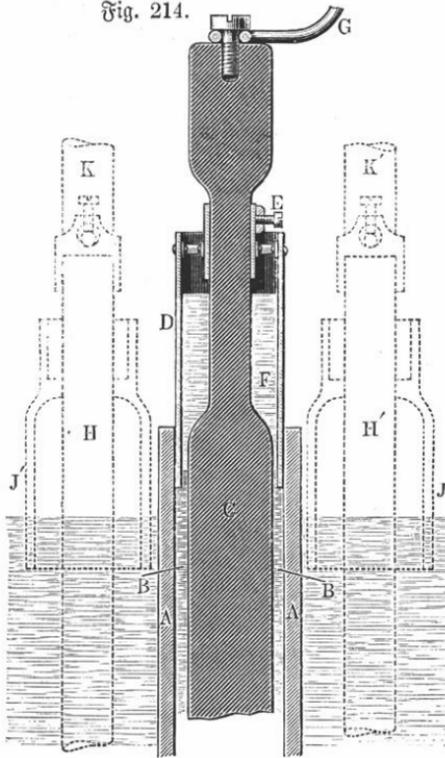
Abführung der Natriumlösung. Sie sind in Serie geschaltet und jede derselben kann nach Belieben ein- und ausgeschaltet werden. Der hohe elektrische Effect von 88 bis 90 Proc. erklärt sich namentlich daraus, daß das Natrium aus dem Quecksilber durch Elektrolyse unmittelbar nach seiner Bildung entfernt wird, so daß das circulirende Quecksilber selten mehr als 0,02 Proc. Natrium enthält. Hypochlorite entstehen gar nicht; der kleine Verlust an elektrischer Energie rührt nicht von Verbindung des Chlors mit Natrium, sondern von Wiederbindung mit Natrium her. In Folge der Abwesenheit der Hypochlorite ist die Abnutzung der Kohlenanoden, die übrigens durch einen besonderen Proceß erhalten werden, fast unmerklich. Man kann mit Hülfe jenes Processes sogar gewöhnliche comprimirt Kohle statt Retortengraphit verwenden. Die niedrige Zersetzungsspannung (4 Volt bei 550 Ampère) erklärt sich durch die Nichtanhäufung von Natrium im Quecksilber, und durch die fast zur Berührung gesteigerte Annäherung der Elektroden. Jede Zelle, 6 Fuß lang, 3 Fuß breit und 6 Zoll tief, zersetzt täglich $56\frac{1}{2}$ Pfd. Salz und producirt $38\frac{1}{2}$ Pfd. Natrium und $34\frac{1}{2}$ Pfd. Chlor in 24 Stunden, mit Aufwendung von $3\frac{1}{2}$ indicirten Pferdestärken. Die Natriumlösung enthält 20 Proc. NaOH und giebt durch directe Eindampfung eine kaustische Soda von $99\frac{1}{2}$ Proc. Das Chlorgas enthält 95 bis 97 Proc. Cl und 3 bis 5 Proc. H. Die Wirkung der Zellen ist automatisch und braucht fast gar keine Aufsicht; ihre Construction ist so einfach, daß eine Zelle von zwei Mann in weniger als zwei Stunden ausgeschaltet, gereinigt, auseinander genommen, wieder zusammengesetzt und wieder in Thätigkeit gesetzt werden kann. Bei einem Wirkungsgrade von 88 Proc. kommt man auf folgende Zahlenwerthe:

Jede Zelle zersetzt stündlich	1058 g Salz
„ „ producirt „	724 „ Natrium
„ „ „ „	642 „ Chlor <i>1690</i>
„ „ zersetzt täglich	$56\frac{1}{2}$ Pfd. Salz
„ „ producirt „	$38\frac{1}{2}$ „ Natrium
„ „ „ „	$34\frac{1}{2}$ „ Chlor
Wirkliche elektrische Pferdestärken pro Zelle .	3
„ indicirte „ „ „	$3\frac{1}{2}$
Salz zersetzt pro Ampère-Stunde	1,92 g
„ „ „ Watt-Stunde	0,48 „
„ „ „ indicirte Pferdest. pro Stde.	295 „
Natrium producirt pro indicirte Pferdestärke pro Stunde	209 „
Chlor producirt pro indicirte Pferdestärke pro Stunde	183 „
Salz zersetzt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden.	16,00 Pfd.
Natrium producirt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden	11,00 „
Chlor producirt pro indicirte Pferdestärke pro 24 Stunden.	9,80 „

Der 31. Alkali Report für 1894, S. 66 beschreibt dieses Verfahren ohne wesentliche Zusätze zum Obigen. Der Erfinder behauptet, daß der Verlust an Quecksilber nur 5 Proc. pro Jahr betrage.

Sinding-Larsen (Engl. Pat. Nr. 13 499, 1894) beschreibt einen Apparat, bestehend aus einem größeren, am Boden mit Quecksilber bedeckten Behälter, der als Kathode dient; eine Glocke hängt in diesen hinein, in der die Anode aus Kohle und ein Chlorabführungsrohr angebracht sind. Wenn man das an der Kathode entstehende Natriumamalgam als solches gewinnen will, so wird das Quecksilber außerhalb der Glocke mit Petroleum bedeckt. Die Kochsalz-

Fig. 214.



lösung steigt durch ein Rohr unterhalb der Glocke im Centrum der Kathodenzelle auf, das bis an die Oberfläche des Quecksilbers reicht; die Flüssigkeit fließt dann oben seitlich aus der Glocke ab. Ein anderes englisches Patent (Nr. 14 910, 1894) erwähnt außerdem, daß die mit Quecksilber in Berührung stehenden Wände amalgamirt sind, damit keine Flüssigkeit ihren Weg dazwischen findet, und daß man die Anoden rotiren läßt, um das Anhaften von Gasblasen an ihrer activen Seite zu verhindern. (Vgl. auch sein amerikanisches Patent Nr. 525 555; in Zeitschr. f. Elektro-technik u. Elektrochemie 1894, S. 430 u. 483 und die deutschen Patente Nr. 78 906 u. 83 529).

Kellner (Deutsch. Pat. Nr. 70 007; Engl. Pat. Nr. 17 169, 1892) bildet die Kathode aus einer senkrechten, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den

Strom leitende Scheidewände von dem den Elektrolyten haltenden Anodenraume getrennt ist; über der Quecksilberschicht fließt während der Elektrolyse Wasser hinweg, während die entstehenden Gase aus dem Anodenraume entweichen. Das Quecksilber nimmt das Natrium auf und giebt es immer an das Wasser ab, mit dem es NaOH und H bildet. Als brauchbar und im Großbetriebe haltbar wird folgende Vorrichtung (Fig. 214) angegeben. Die Scheidewände *A*, welche das Quecksilber vom Anodenraume trennen und gleichzeitig halten, können aus porösem Thon, aus mit Gelatine getränkter, auf einer gelochten Schieferplatte liegender Asbestpappe, oder aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Kohle bestehen,

welche letztere vorher in concentrirte Natronlauge oder kochendes Wasser getaucht werden. Um von dem Quecksilber *B* möglichst wenig anzuwenden zu müssen, ist

Fig. 215.

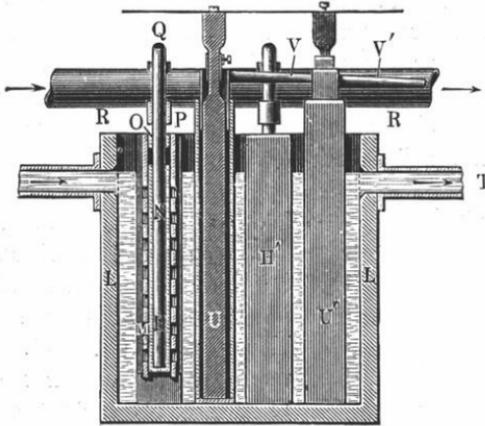
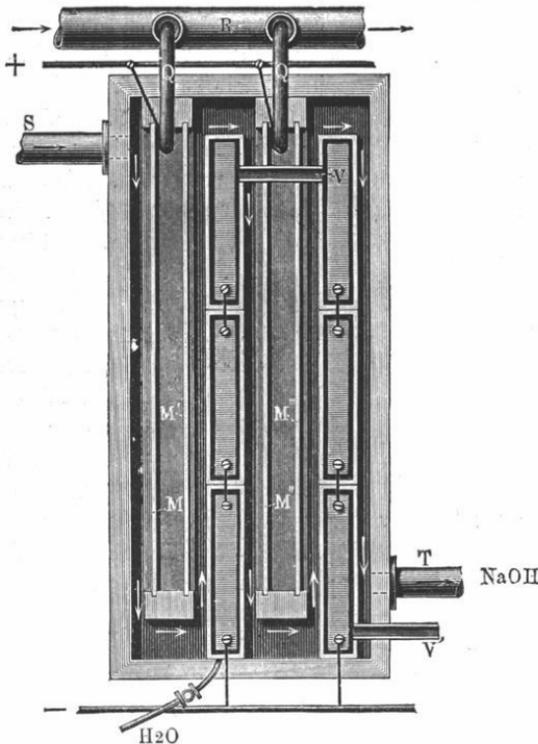


Fig. 216.



wird, die bei *O* mit Asphalt in die Rahmen eingegossen und bei *P* mit der positiven Stromleitung verbunden sind. Dies geschieht durch einen alle Kohlen-

ein Verdrängungskörper *C* aus Gußeisen angeordnet, der das Quecksilber in dünner Schicht, und zugleich das Reactionsgefäß *D* in bestimmter Höhe hält. Das letztere besteht aus einem oben und unten offenen Rahmen, der in das Quecksilber so tief eintaucht, wie es die Stellung der Schraube *E* bedingt und in dessen Innenraum *F* man das Wasser bringt. Das Quecksilber wird entweder direct oder durch *C* mit der negativen Polklemme *G* verbunden. Die Anoden *HH'* bestehen aus beliebigem, widerstandsfähigem Material; sie werden durch die glockenförmigen Rahmen *JJ'* getragen und das Gas durch *KK'* abgeführt.

Fig. 215 zeigt im Schnitt, Fig. 216 in der Draufsicht den in der Fabrikpraxis verwendeten Apparat. *L* ist ein hölzerner, wasserdichter Trog; *HH'* die Anoden, bestehend aus einem Rahmen, in den die Platten *MM'* eingefügt sind, bestehend aus Schiefer (auch Porcellan oder Steingut) mit großen Löchern; der Raum dazwischen ist mit Kohlenpulver gefüllt, in das der Strom durch die Kohlenstäbe *N* geleitet

stäbe verbindenden Bleistreifen; da die leitende Verbindung zwischen beiden durch das Chlor schnell leidet, so läßt man einen Theil der Kohlenstäbe zwischen *O* und *P* der Luft frei ausgesetzt, und verhindert dadurch das Eindringen von feuchtem Chlor zwischen Kohle und Blei. An jeder Anode befindet sich ein Gasrohr *Q* für das Chlor, das zur Hauptleitung *R* führt. Bei *S* tritt der Elektrolyt ein, durchströmt in der Richtung der Pfeile die Irrgänge zwischen Anoden und Kathoden und verläßt bei *T* den Apparat, um eventuell in einen anderen einzutreten. *U* ist die beschriebene Kathode, *V* die Verbindung des Reaktionsgefäßes mit der nächsten Kathode. Als Scheidewände dienen Thonzellen. Das dort entstehende Natrium bildet mit dem auf dem Quecksilber schwimmenden Wasser eine Aetzlauge, die durch *V* nach den Reaktionsgefäßen der nächsten Kathodenreihe *U'* gelangt, um bei *V'* als hochconcentrirte Lösung in beinahe chemisch-reinem Zustande auszutreten. Auf diesem Wege könne man Lösungen mit bis 57 Proc. Gehalt an NaOH darstellen. Wenn man die Reaktionsgefäße abdichtet und das Wasser fortläßt, so kann man Natrium, Kalium, Aluminium zc. in gediegenem Zustande gewinnen.

Weiter (Deutsch. Pat. Nr. 73 224, 80 212 u. 80 300) will Kellner die bei den secundären Vorgängen der Elektrolyse frei werdende Wärmearbeit zur Verminderung der primären Zerlegungsenergie dadurch nutzbar machen, daß er das Kathoden-Quecksilber aus der Zersetzungszelle in einer anderen Zelle als Anode anwendet (ganz wie Castner, vgl. S. 605), mit Einschaltung einer dritten Elektrode, wodurch die in Electricität umgewandelte Wärme in die Zersetzungszelle zurückgeführt wird, so daß dort weniger Hauptstrom erforderlich ist. Der „Zersetzungsräum“ enthält demnach eine passende Anode und als Kathode Quecksilber, das gleichzeitig als Anode im „Bildungsraume“ fungirt und dort einer dritten Elektrode gegenüber steht. Um den Verlust an Wärmearbeit zu vermeiden, der durch die Reaction des Na auf H_2O eintreten würde und gleichzeitig die Polarisation durch den dabei auftretenden Wasserstoff zu verhüten, setzt man dem Wasser im „Bildungsraume“ Natriumnitrat zu, und erhält dadurch neben dem Natrium noch Ammoniak, das beim Eindampfen der Lösung leicht zu gewinnen ist.

In dem englischen Patente Nr. 13 722, 1893 ist Obiges folgendermaßen beschrieben. Kochsalzlösung wird in ein geschlossenes Gefäß gepumpt, das horizontale Reihen von Kohlen- oder Platinplatten als Anoden enthält, während Quecksilber auf dem Boden des Gefäßes als Kathode dient. Oben entweicht Chlor, unten entsteht Natriumamalgam, das aus dem in der Mitte gesenkten Boden des Gefäßes in ein Trichterrohr fließt, welches es auf den geneigten Boden eines zweiten Gefäßes führt, das aus einem erhöhten Gefäße mit Natriumnitratlösung gespeist wird. Der geneigte Boden besteht aus gewelltem Eisenblech, bedeckt mit einem vergoldeten, versilberten oder platinirten Drahtnetz, das als Elektrode dient, während das Amalgam die andere Elektrode bildet; die durch dieses Paar entwickelte elektrische Energie wird durch Zurückführung in die erste Zelle ausgenutzt. Das Natriumamalgam zersetzt die Natriumnitratlösung unter Bildung von Aetznatron und Ammoniak; das natriumfreie Quecksilber fließt am tieferen Ende des Bodens ab, durch eine Kühlröhre, und wird durch eine Druckpumpe in das Zersetzungsgefäß nahe an der Peripherie des vertieften Mittel-

theiles eingeführt, wo es durch einen dafür angelegten Canal in einen spiralförmigen Lauf geführt wird und bei dieser kreisenden Bewegung wieder von Neuem Natrium aufnimmt. Eine wichtige Bedingung ist die, daß die Oberfläche der Kohlenanoden größer als die der Quecksilber-Kathode sein muß.

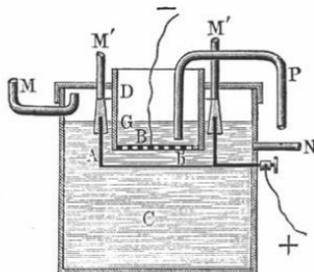
Wieder eine andere Construction beschreibt Kellner's englisches Patent Nr. 24 274, 1893. Hier taucht in den Elektrolyten ein an den Seiten glasirt, unten poröses Gefäß; der poröse Boden ist von einer dünnen Quecksilberschicht bedeckt, die als Kathode dient. Die Anoden befinden sich entweder an den Seiten des Gefäßes, oder unten; im letzteren Falle hindern Ableitungsplatten das sich dort entwickelnde Gas, an den porösen Boden zu gelangen. Hierdurch soll das Quecksilber vom directen Contact mit dem Elektrolyten abgehalten und Verlust vermieden werden.

Wieder einen ganz neuen Apparat zeigt Kellner's Deutsch. Pat. Nr. 80 212.

Nach der Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Electrochemie 1894, S. 431 bestand Ende 1894 in Hallein eine kleine Versuchsfabrik nach Kellner's Verfahren für Natrium und Chlorkalk und hatte man dort mit dem Bau einer großen Anlage begonnen, welche vorläufig 2500 P.S. der Salzsäure nutzbar machen sollte. Eine weitere Kraft von 5000 P.S. bei Borregaard (Sarpsberg) in Norwegen sollte gefaßt und gleichen Zellen dienstbar gemacht werden. Leider ist nicht gesagt, welches der vielen von Kellner patentirten Verfahren dort ausgeübt werden soll.

Nach einem im October 1895 in den englischen Zeitungen erschienenen Prospect hat sich unter dem Titel: „The Castner-Kellner Alkali Company“ eine Actiengesellschaft gebildet, welche von der Aluminium Company die Castner'schen und von Solvay u. Co. die Kellner'schen Patente übernommen hat, und welche anscheinend namentlich die ersteren ausüben will. Nach diesem Prospect ist die Versuchsfabrik in Oldbury seit August 1894 im fortwährenden Betriebe mit 100 Pfst. und hat vollen Erfolg gehabt. Der elektrische Effect ist 88 bis 90 Proc.; man erhält eine 20 procentige Lösung von fast chemisch reinem Natrium.

Fig. 217.



Es wird geplant, eine Fabrik mit 4000 Pfst. zu errichten, welche täglich $18\frac{1}{2}$ Tonnen Natrium und 40 Tonnen Chlorkalk machen soll, bei 340 Arbeitstagen im Jahre. Die Selbstkosten sollen 4 Pfd. Stl. 5 Sh. für 77 grädiges Natrium und 3 Pfd. Stl. für Chlorkalk nicht überschreiten, einschließlich 6 Sh. für Eisensäure bzw. 15 Sh. für Chlorkalksäure. [Trotz dieser günstigen Angaben wird die Rentabilität des Verfahrens bezweifelt, z. B. Chem. Trad. Journ. 17, 271.]

Bautin (Deutsch. Pat. Nr. 73 304; Engl. Pat. Nr. 2267, 1893) läßt die Quecksilber-Kathode B (Fig. 217) von einem dem Boden der Kammer D bildenden Netze b tragen, dessen kleine Oeffnungen das Durchfließen des Quecksilbers nicht gestatten, aber doch unmittelbare Berührung des Quecksilbers mit dem Elektrolyten bewirken, so daß ein Diaphragma ganz fehlt; A ist die Anode. Oberhalb des Quecksilbers ist D mit Wasser G gefüllt. Der Elektrolyt ist von D ganz

abgeschlossen. Da am Rande die Quecksilberschicht wegen der Capillardepression sehr dünn ausfallen würde, so wird, um ein Durchfließen des Elektrolyten zu verhindern, am inneren unteren Rande von *D* ein Streifen von mit Natriumamalgam plattirtem Eisen befestigt, der auf das Quecksilber Adhäsion ausübt. Oder man macht die Kammer *D* selbst aus Metall und bedeckt dies mit einer isolirenden Schicht mit Ausnahme des unteren Randes. Das Patent beschreibt auch andere Formen von Zellen, bei denen eine senkrechte oder geneigte Schicht von Quecksilber zur Anwendung kommt. In allen Fällen geht das an der Quecksilber-Kathode abgeschiedene Natrium durch sie hindurch und sammelt sich auf ihr als Natriumamalgam, oder wird, wenn sie mit Wasser bedeckt ist, dort in Natrium umgewandelt, das von dem Elektrolyten ganz gesondert erhalten wird. [Bautin selbst sagt in Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 448: „This method worked fairly well“, und beschreibt dann eine andere Methode, wobei geschmolzenes Chlornatrium angewendet wird. Aus der Erfindersprache übersetzt, bedeutet diese Aeußerung, daß die Sache nicht praktisch brauchbar war.]

Drake (Engl. Pat. Nr. 7985, 1894) giebt nichts wesentlich Neues.

J. C. Richardson (Engl. Pat. Nr. 22613, 1894) will zur besseren Entfernung der Kationen und des Wasserstoffs aus dem Quecksilber dieses in einer besonderen Kammer circuliren lassen, wo es durch einen Leiter mit einer zweiten Kathode in Verbindung kommt, in Gegenwart des für das Natrium bestimmten Lösungsmittels. Diese zweite Kathode steht in Berührung mit Kupferoxyd, wodurch der Wasserstoff oxydirt wird. Durch diese Anordnung werden die Kationen besser aufgelöst, das Quecksilber fungirt in regelmässigerer Weise als Ueberträger der Kationen, und da das schließlich ausgeschiedene Element nicht Wasserstoff, sondern Kupfer ist, so fällt der Gaswiderstand und die Polarisation weg und wird also an elektrischer Energie gespart.

Um elektrolytisch dargestellte Alkalimetalllegierungen in Alkali umzuwandeln, führt Hulin (Deutsch. Pat. Nr. 80389) die Legirung in einen geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Behälter ein, in dessen oberem Theile sich eine Schale mit Wasser und eine mit einem Hahne verschlossene Oeffnung befindet. Man bringt durch gelindes Erwärmen die Legirung zum Schmelzen, wobei auch etwas Wasser aus der oberen Schale verdampft, und der Dampf auf der Legirung eine geringe Menge von Alkalkali bildet. Dieses wirkt auf die darunter befindliche Legirung in der Art, daß das Hydratwasser mit dem Alkalimetall zunächst ein Oxyd bildet, wobei der Wasserstoff durch das geschmolzene Alkalkali entweicht und gute Mischung verursacht. So wird allmählig das ganze Alkalimetall in ruhiger Weise durch Vermittelung des Alkalkalis oxydirt, ohne daß das Wasser oder der Dampf direct auf die Legirung wirkt, und ohne daß sich das Schwermetall ebenfalls oxydiren könnte. (Dieses Verfahren ist augenscheinlich zunächst für die nach dem unten zu erwähnenden Patente Nr. 79435 zu erhaltende Legirung von Blei und Natrium bestimmt, ist aber auch auf Amalgam anwendbar.)

Störmer (Engl. Pat. Nr. 10445, 1895) hält die Quecksilber-Kathode fortwährend in oscillirendem Zustande, aber nicht bis zu dem Grade, daß die

Oberflächenhaut zerrissen würde, wobei das Amalgam sich oxydiren würde. Wenn das Kathodenmetall genügend mit Amalgam beladen ist, läßt man es ablaufen und scheidet das Alkalimetall ab.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

VI. Elektrolyse von Chloriden im geschmolzenen Zustande.

Die Elektrolyse der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden im geschmolzenen Zustande ist eine der ältesten Anwendungen des elektrischen Stromes; auf diesem Wege sind von Davy, Bunsen und Anderen die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zuerst dargestellt worden. Die für diesen Zweck ausgearbeiteten technischen Methoden interessieren uns nur so weit, als die Alkalimetalle entweder gleich bei ihrer Entstehung oder unmittelbar nachher durch Wasserzerlegung in Alkalkalien übergeführt werden sollen, was das Ziel vieler Erfinder ist, welche dabei namentlich die Stromverluste durch secundäre Leitung und Elektrolyse der gebildeten Producte (S. 556), sowie die chemische Reaction zwischen diesen Producten (S. 556) vermeiden wollen. Nach der Theorie ist allerdings die zur Zerlegung von geschmolzenen Chloriden erforderliche elektromotorische Kraft viel größer als zur Zerlegung der entsprechenden wässerigen Lösungen erforderlich ist, weil die den secundären Reactionen (z. B. $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$) entsprechende Wärmetönung im letzteren Falle gleich von der zur Spaltung des Moleküls erforderlichen elektromotorischen Kraft in Abzug kommt. Diese Wärmetönung tritt natürlich auch bei der nach der Elektrolyse des NaCl in Cl und Na außerhalb der Zelle geschehenden Umsetzung des Natriums mit Wasser auf, erscheint aber hier als fühlbare Wärme und wird in den meisten Fällen wenig oder gar nicht ausgenutzt werden können. Die Zerlegung der Alkalichloride im geschmolzenen Zustande sollte also bedeutend mehr Spannung erfordern, und demnach mehr Arbeit der Dynamomaschine, als die Zerlegung im gelösten Zustande verbrauchen, wenn man die Berechnung auf Grund der Wärmetönungen anstellt, wie dies S. 558 gezeigt worden ist. In der Praxis stellt sich aber die Spannung bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden bedeutend niedriger als die bei diesen Berechnungen erhaltene Zahl heraus. Dies erklärt sich augenscheinlich daraus, daß solche Elektrolysen natürlich nur bei sehr hohen Temperaturen, nämlich noch oberhalb des Schmelzpunktes der Chloride, vorgenommen werden können, und daß die durch äußere Heizung der Schmelzbäder hinzukommende Wärme einen Theil der Arbeit liefert. So soll z. B. bei der elektrolytischen Darstellung von Natrium aus Natriumchlorid nach Castner die Klemmenspannung nur 1 Volt betragen.

Im Folgenden sollen nur diejenigen Verfahren erwähnt werden, bei denen die elektrolytische Darstellung von Alkalimetallen aus deren Chloriden, und zwar wesentlich zu dem Zwecke der Umwandlung des Natriums in Natriumhydrat stattfindet. Wir berücksichtigen also hier nicht die Verfahren, bei denen

das Alkalimetall als solches zum Verkauf dargestellt werden soll, unter denen dasjenige von Castner (Deutsch. Pat. Nr. 58121) den größten praktischen Erfolg gehabt hat. Castner elektrolysiert allerdings gar nicht Chlornatrium, sondern Natrium; das Verfahren, bei dem nur 1 Volt Spannung gebraucht wird, arbeitet zu Oldbury bei Birmingham im großen Maßstabe und angeblich ganz vorzüglich. Andere dagegen, z. B. Grabau (Deutsch. Pat. Nr. 56230) und Borchers (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 487) verwenden zu diesem Zwecke Chlornatrium; vergl. auch weiter unten.

Werdermann (Engl. Pat. Nr. 1933 und 1934, 1873) wollte durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium mittelst Kohlenenoden ein „Natriumsubchlorid“, Na_2Cl (sic), darstellen und dieses dann mit Wasser in Natrium und Kochsalz zerlegen:



Grabau (Engl. Pat. Nr. 15792, 1889) macht Natrium in folgender Weise. Man hat gefunden, daß die Thongefäße in kurzer Zeit unbrauchbar werden, jedoch nicht durch die Hitze, sondern in Folge des Durchganges des elektrischen Stromes. Er macht daher die Porcellanzellen glockenförmig mit doppelten Wänden; oben ragen sie aus dem geschmolzenen Chlorid heraus, mit einem Zwischenraum zwischen diesem und dem geschmolzenen Metall. Der Strom geht dann nicht durch das Thongefäß, sondern unten herum in das in der Glockenzelle enthaltene Metall, welches in Folge seines geringen specifischen Gewichtes darin aufsteigt. Ein Gasrohr führt oben von der Zelle in eine Vorlage, welche Petroleum in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff enthält.

Nach Grabau's englischem Patent Nr. 16060, 1890 vermeidet man die Bildung von Natriumsubchlorid bei der Elektrolyse in Rothgluth, indem man 1 Mol. KCl mit 1 Mol. NaCl mischt und auf je 3 Mol. der gemischten Chloride 1 Mol. SrCl_2 (besser als CaCl_2) zusetzt. Diese Mischung schmilzt bedeutend unter Rothgluth, so daß sich kein Subchlorid bildet. Das erzeugte Natrium enthält 3 Proc. Kalium, aber kein Strontium.

Burghardt (Engl. Pat. Nr. 12977, 1892) leitet das nach Grabau's Methode erhaltene Alkalimetall in Dampfform durch ein Rohr, in das auch Wasserdampf injicirt wird, bei solcher Temperatur, daß das Natrium gleich flüssig bleibt und in eiserne Trommeln zum Erstarren abfließen kann.

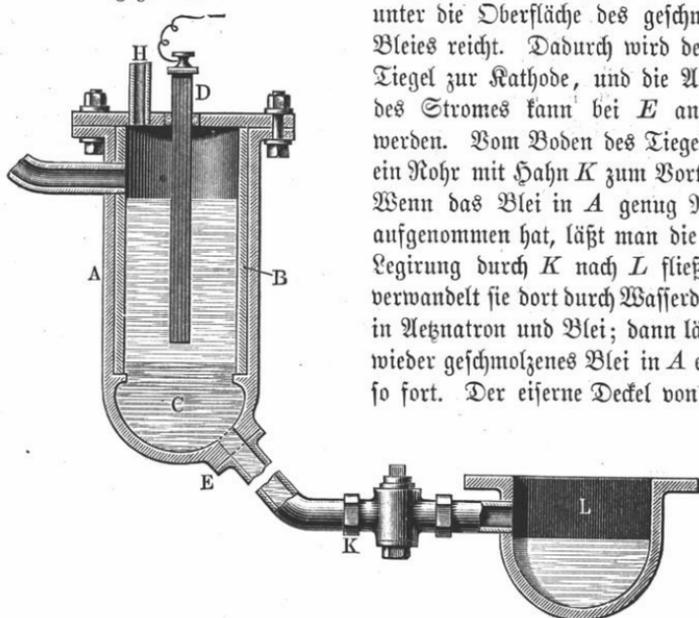
Stoerck (Deutsch. Pat. Nr. 68335) setzt dem zur Gewinnung von Alkalimetall geschmolzenen Chlorid Fluorid zu, welches an der Zersetzung nicht selbst Theil nimmt, aber diejenige des Chlorids befördert. Er beschreibt einen eigenthümlichen Apparat zur Elektrolyse, dessen Boden mit geschmolzenem Blei hydraulisch abgesperrt ist (ausführlich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 356).

Bull (Engl. Pat. Nr. 10735, 1892) schmilzt das Chlorid in einem bedeckten gußeisernen Gefäße, am besten mit Regenerativ-Gasfeuerung, in das ein mit Porcellan gefüttertes Rohr bis unterhalb des geschmolzenen Chlorids taucht und die Producte der Elektrolyse vor Wiedervereinigung schützt. Die Elektroden bestehen aus Kohlen- und Eisenstäben.

Vautin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 448; Engl. Pat. Nr. 13568 und 20404, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 78001) beschreibt Versuche mit der

Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium, unter Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei, in dem sich das reducirte Natrium zu einer Legirung auflöst, aus der man entweder durch Destillation metallisches Natrium oder durch Wasserzersezung reines Natrium gewinnen kann. Er fand, daß man bei der Arbeit mit geschmolzenem Chlornatrium einerseits und einer Lösung desselben andererseits, unter ganz gleichen Umständen, in einem gleich großen Apparate, im ersteren Falle 2 *V* Spannung hatte und 4 *A* durchgehen lassen konnte, während bei der Salzlösung $3\frac{1}{2}$ *V* Spannung nöthig war und nur 1,4 *A* durchging, daß also im ersteren Falle fünfmal so viel Arbeit wie im zweiten geleistet werden konnte. Er schlägt vor, stählerne Tiegel *A* von cylindrischer Form mit halbkugeligem Boden, Fig. 218, anzuwenden; der cylindrische Theil wird durch ein

Fig. 218.



Magnesiafutter *B* geschützt, das bis unter die Oberfläche des geschmolzenen Bleies reicht. Dadurch wird der ganze Tiegel zur Kathode, und die Ableitung des Stromes kann bei *E* angebracht werden. Vom Boden des Tiegels führt ein Rohr mit Hahn *K* zum Vortiegel *L*. Wenn das Blei in *A* genug Natrium aufgenommen hat, läßt man die flüssige Legirung durch *K* nach *L* fließen und verwandelt sie dort durch Wasserdampf zc. in Natrium und Blei; dann läßt man wieder geschmolzenes Blei in *A* ein, und so fort. Der eiserne Deckel von *A* wird

gegen die Einwirkung von Chlor dadurch geschützt, daß man ihn in geschmolzenes Salz taucht, welches ihn beim Erstarren mit einer Kruste überzieht, die später nicht wieder auf den Schmelzpunkt des Salzes kommt. [Das ist doch äußerst zweifelhaft!] Gußeisen läßt sich nicht für den Zersezungstiegel anwenden, weil das Salz durchschwitzen würde; eher schon, wenn man es mit Magnesia füttert; doch ist Stahl besser. Die Erhizung kann auch durch den elektrischen Strom selbst von innen geschehen, was die Abnutzung viel geringer als bei Erhizung von außen macht. Man läßt das Blei 10 bis 20 Proc. Na aufnehmen und behandelt dann die Legirung nach einer der folgenden Methoden. Man zerschlägt sie und bringt sie in Wasser, wodurch Natrium entsteht oder man schmilzt sie in einem Eisensessel um und setzt sie der Wirkung von Wasserdampf aus, wobei geschmolzenes Natrium entsteht, das man oben vom Blei abschöpft; oder man verwandelt dies

in einen continuirlichen Proceß (vgl. Sulin, S. 609 u. unten). Auch kann man die Bleinatrium-Legirung durch Schmelzen mit Natriumoxyd in Natriumoxyd umwandeln:



das dann zur Darstellung von Natriumsuperoxyd dienen kann; man kann sie auch zur Fabrikation von Cyanalkali, durch Schmelzen mit Ferrochankalium, oder von metallischem Natrium (durch Destillation) verwenden. — Die nöthige Spannung ist etwas unter 2 V. Die Anoden werden aus Retortenkohle gemacht, die man mit heißem Zuckersyrup tränkt und wieder sorgfältig verkohlt. Sie halten dann Monate lang ohne sichtbare Abnutzung aus und werden nicht, wie gewöhnliche (poröse) Retortenkohle durch das Chlor in eine starken elektrischen Widerstand leistende Masse verwandelt.

In der Zeitschr. f. Elektrotechnik und Electrochemie 1894, S. 250, wird angegeben, daß das Verfahren zur Elektrolyse von geschmolzenen Alkalichloriden unter Benutzung von Kathoden aus geschmolzenem Blei schon 1844 von Napier patentirt worden sei, als englisches Patent Nr. 10362, und Nr. 10684 (nicht Nr. 684, wie dort irrtümlich steht). Diese Patente reden jedoch gar nicht von der Elektrolyse von Alkalichloriden, sondern nur von derjenigen von Kupfererzen, und können mit dem Bautin'schen Verfahren nicht in Beziehung gebracht werden.

Nach dem 31. Alkali Report (1894) war das Bautin'sche Verfahren in Kearsley im halbgroßen Maßstabe probirt, aber wieder eingestellt worden.

Ein neues Patent desselben Erfinders (Engl. Pat. Nr. 10197, 1894) bezieht sich auf die Darstellung der Alkalimetalle im freien Zustande, aus der Bleilegirung durch Abdestilliren zu gewinnen.

Sulin (Deutsch. Pat. Nr. 79435) zersetzt geschmolzene Alkalichloride unter Anwendung mehrerer Anoden (?), von denen eine aus Kohle, die anderen aus einem Schwermetalle, oder aus dem Oxyde desselben mit Kohle besteht, um Legirungen des Alkalimetalls mit dem Schwermetalle zu bekommen.

Eine Legirung von Zinn und Natrium wird Ende 1895 von der Aluminiumgesellschaft in Neuhäusen zu Reductionszwecken in den Handel gebracht.

Elektrolyse von Chlorblei.

Schon 1869 (Engl. Pat. Nr. 3204) wollte Crookford Chlorblei durch Elektrolyse in Chlor und Blei spalten, aber dies konnte damals noch keine praktische Bedeutung haben, die erst in neuester Zeit eingetreten ist.

J. M. Lyte wendet zur Elektrolyse von Chlorblei (Deutsch. Pat. Nr. 74530) folgenden Apparat an. Ein Gefäß *A*, Fig. 219 (a. f. S.), aus Gußeisen, das durch die Heizung *MN* von außen über den Schmelzpunkt des Chlorbleies erwärmt wird, enthält eine aus Steinzeug u. dergl. bestehende Zersetzungsglocke *B*, die mit ihrem unteren Rande in das geschmolzene Blei *L* eintaucht. Die Glocke ist zum Theil mit Chlorblei *C* gefüllt; im oberen Theile sammelt sich das entstehende Chlor an. Der Druck des flüssigen Chlorbleies *C* bewirkt, daß das Bleiniveau außerhalb der Zelle höher als innerhalb steht; der Ueberschuß des immer neu entstehenden Bleies wird durch den Ueberlauf *D* abgeleitet. *E* sind die Kohlenanoden, welche durch den Deckel von *B* hindurchgehen und in das

geschmolzene Chlorid *C* heinabe bis an die Oberfläche des die Kathode bildenden Bleies *L* eintauchen. *F* ist ein zum Eintragen von neuem Chlorblei dienendes Rohr, das unten durch das geschmolzene Chlorblei abgeschlossen ist. *G* dient zur Ableitung des Chlors. Der eiserne Deckel *A'* hält die Glocke *B* innerhalb des Gefäßes *A*; *B* paßt genau in eine Oeffnung von *A'*, und rings herum sind kleine Oeffnungen *S*, um den Raum *S'* um den oberen Theil der Glocke herum mit gepulverter Kohle, Sand u. dergl. füllen zu können. Diese Materialien schwimmen auf dem Blei außerhalb der Glocke und verhüten Drydation des Bleies und Wärmestrahlung. Da die Glocke *B* nur den durch den oberen Theil des flüssigen Chlorids ausgeübten Druck auszuhalten hat, so braucht sie keine große Wandstärke zu haben und kann aus beliebigem, gegenüber der Hitze und dem Chlor beständigem Material, wie Thon oder Graphit, bestehen. Die Dich-

Fig. 219.

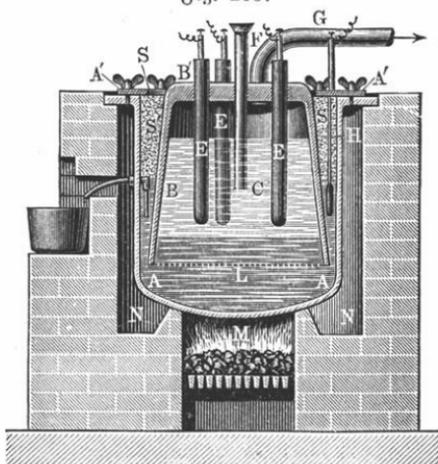
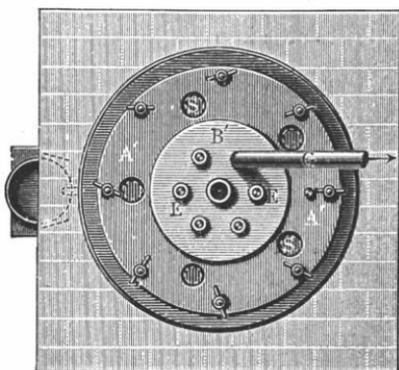


Fig. 220.



tungen zwischen dem Zellendeckel und den Anoden und Röhren werden durch Asbest-Wasserglas-Kitt luftdicht gemacht. Wenn *B* aus Graphit oder anderem leitenden Material angefertigt ist, so müssen die Anoden isolirt eingesetzt werden. Da das Gefäß *A* nicht dem Einfluß des Chlors ausgesetzt ist, so kann es aus Gußeisen bestehen; die elektrische Verbindung wird dann entweder durch eine verzinnnte, in das Kathodenblei eintauchende Eisenstange *H* hergestellt, oder durch das Gefäß *A* selbst, das behufs guten Contactes mit dem Blei inwendig verzinnt ist. Das Ueberlaufrohr *D* ragt inwendig etwas nach abwärts, um nicht durch Sand verstopft zu werden. Die Anoden *E* sind röhrenförmige Kohlen, an ihren Enden verschlossen und äußerlich abgerundet. Sie enthalten einen Metallkern oder ein schmelzbares Metall oder Legirung, deren Schmelzpunkt unter dem des Bleies liegt; in diesen Kern ragt eine Stange von den Klemmen aus derartig hinein, daß ein guter elektrischer Contact gebildet wird, ohne daß die Kohle durch die Ausdehnung des Metalles beim Erhitzen mechanisch beansprucht wird.

Bei der Ausführung des Verfahrens wird zunächst *A* hinreichend hoch mit geschmolzenem Blei gefüllt, die Glocke *B* eingesetzt und Chlorblei durch *F* als

Pulver oder geschmolzen eingeführt, bis das äußere Bleiniveau die normale Höhe erreicht hat; auch wird Kohlenpulver oder Sand durch *S* eingeführt. Sowie das flüssige Blei durch *D* abfließt, wird durch *F* mehr Chlorblei nachgefüllt, um das Niveau möglichst gleich zu halten. (Diese Elektrode ist als Nr. 73 364 besonders patentirt; vergl. Cap. 30.)

Durch ein Zusatzpatent Nr. 77907 verbessert Lyte das beschriebene Verfahren dadurch, daß vor Beginn der Elektrolyse die Luft aus dem Apparate durch Chlor oder Stickstoff verdrängt wird, um den schädlichen Einfluß des Sauerstoffs auf die Anodenkohle auszuschließen (Engl. Pat. Nr. 7264, 1893).

Das nöthige Chlorblei kann auf verschiedene Weise beschafft werden. Nach Lyte's Patent Nr. 72804 geschieht es durch Zersetzung von Bleisulfat mit einer kochenden starken Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium, Abscheidung des meisten Chlorbleies durch Abkühlung, Ausfällung des vorhandenen Silbers durch Zink, Abscheidung des Alkalisulfats durch weitere Abkühlung und schließlich des noch vorhandenen Bleies durch nochmaligen Zusatz von Alkalichlorid *z.* Nach seinem englischen Patente Nr. 4068, 1891 soll man Bleioxyd durch Salzsäure oder Ammoniumchlorid in Chlorblei umsetzen; ähnlich Nr. 7264, 1893.

Nach Lyte's englischen Patenten Nr. 17745 und 21464 von 1891 soll man das Chlorblei durch Zersetzung von Bleinitrat mit Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid erhalten, und aus dem Calcium- oder Magnesiumnitrat die Salpetersäure durch Erhitzen regeneriren. Oder man stellt das Chlorblei durch Salzsäure aus Bleioxyd oder Bleinitrat dar, wobei im letzteren Falle freie Salpetersäure entsteht. In allen Fällen wird aus den Bleinitratlösungen zuerst das Silber durch Zusatz von fein vertheiltem Blei ausgefällt.

Lyte's deutsches Patent Nr. 75781 stimmt im Wesentlichen mit seinen englischen Patenten von 1891 und betrifft die Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen aus der Ammoniakfoda- und Kalifabrikation durch Umsetzung mit Bleinitrat zu Chlorblei und dem Nitrat des Erdalkali-Metalles, das dann durch Erhitzen in das Erdalkali und Salpetersäure gespalten wird. Das Magnesiumchlorid kann auch durch Umsetzung aus Calciumchlorid mit Magnesia im Kohlenäureströme, nach der Reaction von Schaffner und Helbig, erhalten werden. Das von Calciumnitrat nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Chlorbleies noch in Lösung zurückgehaltene Chlorblei soll durch leichtes Ansäuern mit Salzsäure oder Salpetersäure fast vollständig ausgefällt werden; die im ersteren Falle entstehende kleine Menge Chlor wirkt bei der späteren Verwendung der Salpetersäure zur Auflösung von Bleiglätte günstig, indem das Silber dadurch ausgefällt wird. Das Chlorblei kann aber auch durch Kalkmilch u. dgl. als Drychlorid, oder durch Schwefelcalcium als Schwefelblei ausgefällt werden. Das Calcium-, bezw. Magnesiumnitrat wird schon durch Glühen bei schwacher Rothgluth zersetzt; die Dämpfe werden in bekannter Weise durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt. Etwa unzersetzt gebliebenes Nitrat wird aus dem Rückstande durch Wasser ausgelaugt. Die gewonnene Salpetersäure wird zur Auflösung von Bleioxyd (Massicot) gebraucht, das entweder durch Drydation des bei der Elektrolyse von Chlorblei erhaltenen metallischen Bleies gewonnen wird, oder aber aus Kaufblei. Im letzteren

Falle ist die Lösung silberhaltig und wird vor Zusatz des Calciumchlorids durch Zusatz von fein vertheiltem (schwammförmigem) Blei entfilbert, was gerade auf diesem Wege äußerst leicht und billig von Statten geht. Das Chlorblei wird dann wie oben beschrieben ausgefällt, gewaschen, getrocknet und elektrolysiert. Der dort beschriebene Apparat für letzteren Zweck ist durch den im Patente Nr. 74530 beschriebenen obsolet geworden.

Als hauptsächliches Verfahren für Darstellung des Chlorbleies ist dasjenige zu bezeichnen, welches in den deutschen Patenten von F. M. Lyte (Nr. 61621, 64542 und 74538), und von Lyte und Lunge Nr. 74487 (Engl. Pat. Nr. 5352, 1891; Nr. 8692, 1891; Nr. 13654 und Nr. 13655, 1893) beschrieben ist (S. 231), und welches auf folgenden Complex von Operationen herauskommt. Natriumnitrat wird mit Eisenoxyd erhitzt und aus dem Rückstande Natrium und wieder Eisenoxyd (theilweise in Form von Polirroth) erhalten. Die Dämpfe werden zu Salpetersäure condensiert und darin Bleioxyd aufgelöst. Das Bleinitrat wird mit Chlornatrium in Chlorblei und Natriumnitrat umgesetzt; das meiste Chlorblei krystallisiert beim Erkalten der concentrirten Lösung heraus, das übrige wird durch Kalk, Soda oder Bleioxyd als basisches Chlorblei ausgefällt. Das Chlorblei kommt dann nach dem S. 615 beschriebenen Verfahren zur Elektrolyse und liefert dabei Chlor und metallisches Blei, das zu Glätte oxydiert und wieder in der Salpetersäure aufgelöst wird, die man aus dem entstandenen Natriumnitrat durch Glühen mit Eisenoxyd wie oben darstellt.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens müssen wir folgende Constanten für Chlorblei im Auge behalten: Schmelzpunkt etwa 500° (verschiedene Autoren geben 485 bis 510° an); Siedepunkt nach Carnelleh und Williams (Journ. Chem. Soc. 35, 564a; 37, 126) zwischen 861 und 954°; specif. Gew. 5,8; im geschmolzenen Zustande ist es ein ausgezeichnete Leiter für Electricität, nämlich bei 510°: 22500×10^{-7} , bei 580°: 30000×10^{-7} , ausgedrückt in Quecksilbereinheiten (metallisches Blei schmilzt bei 326° und siedet zwischen 1090 und 1450°). Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorblei fand Lorenz (Zeitschr. f. Electrochemie II, 333) je nach der Stromstärke zwischen 1,1 und 0,1 Volt.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Chlor aus Salzsäure; Bleiflüssigkeiten.

V. Elektrolytische Darstellung von Chlor aus Salzsäure und umgekehrt.

Geisenberger (Engl. Pat. Nr. 3104, 1883, das jedoch nur vorläufigen Schutz bekam) will einen Strom durch Einwirkung von Salzsäure auf paarweise gestellte Platten von Zink und Kohle erzeugen, und mittelst dieses Stromes in einem zweiten Gefäße das im ersten erzeugte Chlorzink in Chlor und metallisches Zink zerlegen.

Hoepfner (Engl. Pat. Nr. 19375, 1891) macht Chlor aus Salzsäure, oder aus einem Gemisch eines Chlorids mit Schwefelsäure. Die Lösung circulirt in dem elektrolytischen Apparate und wird immer wieder durch Zusatz von wässriger oder Einblasen von gasförmiger Salzsäure auf dieselbe Stärke gebracht. Das Verfahren eignet sich besonders zur Gewinnung des Chlors aus Chlorcalciumlaugen vom Weldon- oder Ammoniakfodaverfahren, das man mit Schwefelsäure zersetzt, worauf die gewonnene Lösung von Salzsäure elektrolytirt wird. Als Diaphragmen verwendet er Nitro-Pergament, das von Chlor nicht angegriffen wird, aber der Reduction in Gegenwart von Alkali an der Kathode nicht Widerstand leistet; daher wird ein zweites, nicht nitrirtes Pergamentpapier als Diaphragma nächst der Kathode angewendet.

Kellner will (Engl. Pat. Nr. 20060, 1891) Chlor aus heißer Salzsäure neben Wasserstoff in einem Apparate aus säurefestem Material machen, bestehend aus über einander gestellten Behältern, die durch Rippen in Längszellen getheilt sind und horizontale Elektroden enthalten. Die Salzsäure soll von oben nach unten durch alle Abtheilungen hindurchfließen, und soll dabei durch indirecten Dampf mittelst einer Bleischlange erhitzt werden. [Diese Vorschrift charakterisirt das Verfahren als technisch undurchführbar, da eine Bleischlange von der heißen Salzsäure in kürzester Zeit aufgelöst werden würde.]

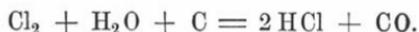
Theoretische Untersuchungen über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure giebt Dettel (Zeitschr. f. Electrochem. 1895, S. 57). Er zeigt, daß die besten Resultate, also die geringste Reduction von Cl durch H, bei großer Stromdichte an der Kathode und bei Verringerung der Löslichkeit des Chlors in der Säure durch Zufügung von verschiedenen Salzen erreicht werden; man kann dann 92 bis 98 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Knorre und Päckert (Deutsch. Pat. Nr. 83565) bewirken die Zersetzung von verdünnter Salzsäure unter ebenso günstigen Umständen wie von concentrirter Säure, indem man ein Chlorid zusetzt, z. B. zu 1 Liter 7 procentiger Salzsäure 160 g NaCl. Dann kann man aus der Salzsäure anfangs 98 Proc., zuletzt noch 85 Proc. der theoretischen Menge des Chlors in Freiheit setzen und alle Salzsäure bis auf Spuren zersetzen, während das NaCl bis dahin unverändert bleibt. Die rückständige Lösung von NaCl wird von Neuem zur Absorption von HCl gebraucht. Als Elektroden dienen Kohlenplatten; Diaphragmen sind nicht erforderlich.

Die Darstellung von Chlor aus Salzsäure auf elektrolytischem Wege soll thatsächlich ausgeübt werden; doch geschieht dies bisher jedenfalls noch nicht in umfangreichem Maßstabe.

Die Umwandlung von durch Electrolyse gewonnenem freiem Chlor in Salzsäure ist eine Aufgabe, welche bis auf die neueste Zeit keinerlei technisches Interesse hätte beanspruchen können. Es ist aber doch die Möglichkeit nicht ganz zu leugnen, daß bei weiterer Ausbildung der elektrolytischen Methoden die Werthe von Salzsäure und Chlor eine vollkommene Verschiebung erfahren, und daß die Darstellung von Salzsäure aus freiem Chlor, die ja heute noch technisch vollkommen widersinnig ist, doch rentabel werden könnte. Zweifelsohne würden dann Mittel gefunden werden, um Chlor und Wasserstoff ohne Er-

plosionsgefahr mit einander zu verbinden. In diesem Sinne ist auch eine Untersuchung von Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 74) von Interesse, worin gezeigt wird, daß ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf beim Durchgang durch eine mit Holzkohlen gefüllte, zur Dunkelrothgluth erhitzte Porcellanröhre sofort und quantitativ in ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd umgewandelt wird:



Wenn das HCl mit Wasser ausgewaschen wird, hinterbleibt fast reines Kohlenoxyd, welches man zum Heizen des Apparates anwenden kann. Lorenz hat dieses Verfahren auch patentirt (Engl. Pat. Nr. 25 073, 1894).

VI. Darstellung von Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Chloriden.

Nach Chem. Ind. 1893, S. 129, bleichte schon 1820 Brand Calico auf elektrischem Wege zwischen zwei Platinplatten. Dies war jedenfalls ein im kleinsten Maßstabe angestellter Versuch, der mindestens 60 Jahre vor der Zeit kam, wo ein solches Verfahren die entfernteste Aussicht auf praktische Durchführung haben konnte.

Hermite hat eines der ersten Patente für ein Verfahren zur elektrolytischen Bleiche mit Chlor aus Chlormagnesium oder Chlorcalcium genommen. Die englischen Patente sind Nr. 5160, 1883 und Nr. 13929, 1884; das deutsche Patent Nr. 34549. Man soll die besten Ergebnisse mit Lösungen von MgCl_2 vom specif. Gew. 1,125, oder von CaCl_2 vom specif. Gew. 1,190 bekommen, wobei sich diese Lösungen durch den Bleichproceß immer wieder regeneriren. Die Kathoden bestehen aus Zink, die Anoden aus Platin. Man brauche nur ein Neuntel des sonst zum Bleichen nöthigen Chlors. Seine dafür gegebenen Zeretzungsbedingungen sind höchst zweifelhafter Natur und lohnen nicht die Wieder-gabe. Das englische Patent 3957, 1886 (S. 599), bei dem eine Quecksilber-Kathode angewendet wird, scheint nicht zur praktischen Ausführung gekommen zu sein. Im Patente Nr. 14673, 1886 und Nr. 1993, 1887 beschreiben Hermite, Paterson und Cooper einen Trog mit durchlochter Scheidewand, mit Elektroden aus Zink und Platin, und einem Schrauben-Propeller, der die Lösung fortwährend in Circulation hält und gegen die Elektroden treibt. Das Zink wird durch mechanisch bewegte Messer fortwährend abgekratz, um Ansätze zu verhindern.

Ein weiteres Patent von Hermite, Paterson und Cooper (Deutsch. Pat. Nr. 49851) empfiehlt zum Bleichen durch Elektrolyse eine Lösung von 1 Thl. MgCl_2 und 4 Thle. Steinsalz von 1,03 specif. Gew. oder eine 5- bis 6proc. Carnallitlösung, der man etwas Magnesia zusetzen soll, um das Bad immer alkalisch zu halten.

Groß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 170) machten einen sehr günstigen Bericht über Hermite's Verfahren, wobei sie die Behauptung aufstellten, daß die Bleichwirkung der elektrolytirten Lösung von Magnesium-

chlorid (mit dem in der Praxis stets gearbeitet wird) im Verhältniß von 5 : 3 größer sei als die einer Chlorkalklösung von gleichem Drydationstiter gegenüber arfeniger Säure; ferner, daß die Drydationswirkung (Bildung von freiem Sauerstoff) größer sei, als sich aus Faraday's Gesetz berechnet. [Das erstere erklärt sich vermuthlich einfach daraus, daß Magnesiumhypochlorit von gewisser Darstellungsart viel weniger stabil ist und schneller bleichend wirkt als Calciumhypochlorit, wie wir S. 433 gesehen haben; das letztere dürfte wohl auf Unsicherheit der Messungen heraustrimmen, um so mehr, als der Unterschied nicht sehr groß ist.] Für die Concentration der Chlormagnesiumlösung fanden sie $2\frac{1}{2}$ Proc. $MgCl_2$ als das beste Verhältniß. Die Kosten des Verfahrens berechnen sie wie folgt. Als Minimalausbeute an bleichendem Chlor fanden sie 1,25 g pro Ampère-Stunde bei 5 V-Spannung, und sie rechnen für 100 kg Chlor = 300 kg Chlorkalk pro Stunde 570 Pfst. Da nun dieses Chlor im Verhältniß zu dem des Chlorkalks wie 5 : 3 bleicht, so erhält man mit 570 Pfst. das Aequivalent von 500 kg Chlorkalk pro Stunde, oder mit 50 Pfst. 1000 kg in 24 Stunden. Rechnet man die Kosten einer Pferdestärke zu 9 Pfd. Strl. im Jahre, bei 300 Arbeitstagen, so kommt man auf 1 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. als Aequivalent einer Tonne Chlorkalk für mit Dampfkraft erzeugte Electricität. Hierzu fügen sie dann noch 1 Pfd. Strl. für Zinsen und Amortisation, also zusammen 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D. [rechnen aber nichts für anderweitige Kosten].

Groß und Bevan's Aufsatz erfuhr einen starken Angriff durch Armstrong (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 246), und namentlich durch Hurter (Ebend. 337), der auf Grund von eigenen Versuchen und Analysen ihre Resultate als durchaus irrig und ganz unmöglich hinstellte. Als Kosten für das elektrolytische Aequivalent an Chlorkalk rechnet er, statt 2 Pfd. Strl. 10 Sh. 0 D., vielmehr 22 bis 42 Pfd. Strl. heraus.

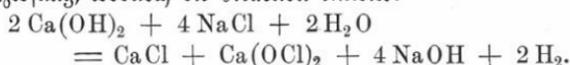
Hierauf antworteten Groß und Bevan (Ebend. 1888, p. 292) mit einer langen Reihe von Laboratoriumsversuchen, sowie mit Bleichversuchen in größerem Maßstabe, die im schärfsten Widerspruche zu den Behauptungen und Resultaten von Hurter stehen, und Hurter replicirt von Neuem (Ebend. 726), wobei er einige kleinere Widersprüche aufklärt, aber im Großen und Ganzen konnte man aus diesen Discussionen nicht erkennen, worin die ungeheure Abweichung in der Werthschätzung des Hermite-Processes lag, der nach Berichten aus Amerika damals in vollem günstigen Betriebe in einer dortigen Papierfabrik war. Freilich stellte die englische Fabrik, in der die so schönen ersten Resultate erzielt worden waren, das Verfahren wieder ein und verkaufte die Apparate als altes Eisen, aber es bahnte sich doch wieder an anderen Orten einen Weg, wie aus folgender Notiz hervorgeht, aus der geschlossen werden kann, daß man jetzt nicht mehr mit Magnesiumchlorid, sondern mit Kochsalz arbeitet.

Hermite's Verfahren wird nach der Papier-Ztg. 1894, S. 427 (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 563) in der Sulfatzellstofffabrik in Stjernfors bei Uddeholm (Schweden) angewendet, wo man seit vier Jahren täglich 1750 kg bleicht. Für je 100 kg Zellstoff zersetzt man 11 kg Kochsalz; im Ganzen dienen 75 Pfd. Wasserkraft für die Dynamos. Obwohl man doppelt so viel Kraft verbraucht, als Hermite angiebt, kommt die Bleiche doch dort viel billiger als mit

Chlorkalk zu stehen. Nach einer Angabe von Croß und Bevan (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 964) war damals das Hermite-Verfahren, dessen äußerste Absurdität Hurter nachgewiesen zu haben glaubte, auf dem Continent von Europa in vollster Thätigkeit, und ersetzte einen Verbrauch von 3000 Tonnen Chlorkalk im Jahre. Eine Beschreibung der Anwendung desselben für Papierfabrikation in Cardiff findet sich in Fischer's Jahresber. 1889, S. 1175.

Auf die Vorschläge von Hermite über Anwendung der Elektrolyse von Meerwasser, oder von künstlichen Gemischen von Natrium- und Magnesiumchlorid, behufs Desinfection von Siedewässern u., wobei das Wirksame die Erzeugung von Chlor ist, kann hier nicht ausführlicher eingegangen werden. Es sei nur hingewiesen auf die Beschreibungen des Processes in der Zeitschr. f. Electrochemie, II (1895/96), S. 68 u. 88; ferner auf den Bericht von Roscoe und Lunt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 224).

Stepanow (Deutsch. Pat. Nr. 61708) verwendet eine mit Kalk versetzte Kochsalzlösung, wodurch die Reaction eintritt:



Die Hälfte des gebildeten Natriumchlorids setzt sich mit dem Chlorcalcium zu Chlornatrium und ausfallendem Kalkhydrat um; die andere Hälfte bleibt gelöst. Sein Apparat besteht aus vielen Bleikasten, die an einem schrägen Rahmen terrassenförmig aufgehängt sind und von der zu elektrolysirenden Flüssigkeit nach einander durchströmt werden; diese dienen als Kathoden, während die Anoden aus Platinblättern bestehen.

Kellner (Engl. Pat. Nr. 10200, 1892) stellt Bleichflüssigkeit dadurch her, daß er die durch Elektrolyse erhaltenen Zonen außerhalb des Apparates wieder zusammenbringt. Er läßt das Chlorgas in den Boden eines Absorptionsturmes eintreten, in dem die von dem Kathodenraume kommende alkalische Flüssigkeit heruntertropft, nachdem sie in einem Nährgefäße durch heftige Bewegung von dem mitgeführten Wasserstoff befreit worden ist.

Nach einem anderen Patente (deutsch Nr. 76115) verfährt Kellner wie folgt. Ein Trog *A* (Fig. 221 bis 223) ist durch einen Deckel *B* geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, mit Ruthen versehenen Leisten $aa' \dots a^n$, $bb' \dots b^n$ versehen. In diese Ruthen werden die aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten [dies würde sich nicht bewähren, da keine Platinirung das darunterliegende Metall längere Zeit schützt!] bestehenden Elektrodenplatten 1, 2, 3...*n* so eingesetzt, daß ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel *B* aus dem Troge *A* heraus und tragen die Stromcontacte *C* und *C'*. Die Chlornatriumlösung wird durch das Rohr *D* in *A* eingeleitet und fließt durch *E* ab, nachdem sie in der Richtung der Pfeile im Zickzack zwischen den Elektroden durchgeflossen ist. Die Elektroden theilen den ganzen Raum in eine Reihe von Zellen und wirken immer auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode. Indem der Elektrolyt durch die Spalten zwischen den Elektroden und den Leisten $a-a^n$ — $b-b^n$ hindurchgehen muß, wird jeder Stromverlust vermieden und ver-

hält sich jede Zelle wie ein abgeschlossenes Element. Hätte man z. B. eine Dynamomaschine von 99 V und 32 A zur Verfügung, so würde man 23 Elektrodenplatten anwenden, die zusammen 22 Zellen bilden; in jeder Zelle wird eine Spannung von 4,5 V herrschen und ein Strom von 32 A durchgehen; man wird also die Wirkung eines Stromes von 4,5 V und 704 A erreichen. Aus der Kochsalzlösung wird an allen Anodenseiten Chlor entwickelt und an allen Kathodenseiten Natrium gebildet; die rasch durch den Apparat hindurchströmende Flüssigkeit bringt beide zusammen, vereinigt sie zu Natriumhypochlorit und der an den Kathodenseiten sich entwickelnde Wasserstoff wird in Folge der raschen Strömung unschädlich bleiben. Die aus E ausströmende bleichende Lösung wird in das Gefäß geführt, wo die Bleiche geschehen soll, und kommt aus diesem wieder in

Fig. 221.

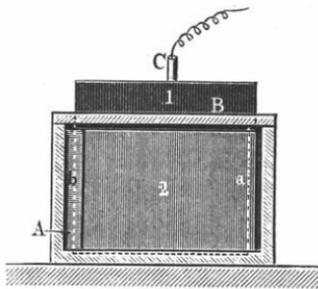


Fig. 222.

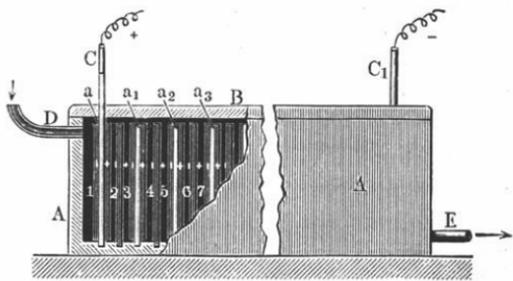
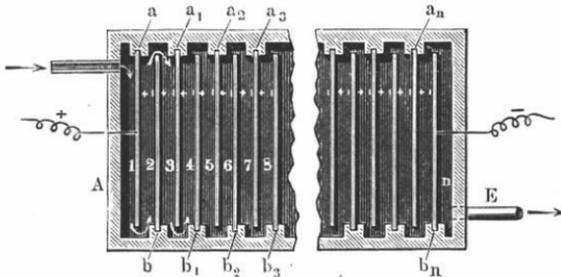


Fig. 223.



das Zersetzungsgesäß zurück. Wenn man als Elektroden Kohlenplatten verwendet, so schaltet man zwischen dem Troge A und dem Bleichgefäße ein Filter ein, bestehend aus Glaswolle zwischen zwei gelochten Platten oder Metallgeweben.

Nach einem weiteren Patente (Deutsch. Pat. Nr. 77 128) stellt Kellner „Bleichblöcke“ zum Versetzen in Papier-Holländer durch von einander isolierte Platten aus Kupfer, Tombak oder Phosphorbronze her, die auf der Anodenseite mit Platinfolie bedeckt und auf der Kathodenseite amalgamirt sind. Der Holländer wird mit Kochsalzlösung gefüllt, die beim Schließen des Stromes sich in Bleichlösung umwandelt. Wieder eine neue Form giebt sein englisches Patent Nr. 8206, 1894.

Nach dem deutschen Patente Nr. 69 780 will Kellner die chemische Energie von freiem Chlor vermitteltst Elektrizität („directe Entladung“ zwischen Elektroden) verstärken.

Montgomery (Engl. Pat. Nr. 2329, 1892) will die elektrolytische Bleiche dadurch befördern, daß er durch das Bad einen Luftstrom hindurchtreibt, der die Oxydation befördert und gleich die Producte der Elektrolyse in bessere Berührung mit den Textilstoffen bringen soll.

Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 51 534) bereitet Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung von 1,089 specif. Gew., wobei immer eine Kathode zwischen je zwei Anoden von viel größerer Oberfläche angeordnet ist. Zur Oxydation des Wasserstoffs sind die Kathoden mit Behältern aus Drahtgeflecht umgeben, die mit kleinen Stücken von Braunstein gefüllt sind.

Ein englisches Patent desselben (Nr. 8161, 1888) beschreibt aus Chlorblei gegossene und dann durch Reduction und Oxydation in Superoxyd verwandelte Kathoden, und in Combination mit Manganchlorür als Anoden, sowie auch verschiedene andere Arten von Elektroden, ferner die Anwendung von Wechselströmen für diesen Zweck, und Erhitzung des Bades auf 60°.

Wieder ganz anders lautet ein Bericht über Andreoli's Bleichverfahren, das sich danach fortwährend geändert haben muß, in Fischer's Jahresb. 1890, S. 1111.

Andreoli (Deutsch. Pat. Nr. 69720) beschreibt ferner einen Apparat zur Elektrolyse von Chlornatrium, namentlich aber auch von Sulfaten oder Nitraten. Seine Zelle besteht aus einer Kufe von Eisen, in der eine Kufe von poröser Kohle oder aus mehrfachen Lagen von Drahtgewebe steht, die mit der ersten elektrisch verbunden ist (Hilfskathode), und in die letztere eingehängten Anoden aus Kohle oder Platin. Im Inneren der Anodenkufe entsteht dann unterchlorigsaures Natron, außen herum aber Aegnatron und Wasserstoff. Die Hilfskathoden sollen namentlich den elektrischen Widerstand herabmindern. Man kann auf diesem Wege eine Reihe von Zellen bilden, durch die die Flüssigkeiten aus den beiden Kammern hinter einander fließen und sich dabei verstärken; die Hypochloritlösung aus der Anodenkammer wird dabei gekühlt, um die Bildung von Chlorat zu verhindern.

Rnüßler und Gebauer (Engl. Pat. Nr. 20 214, 1892) beschreiben folgenden Apparat als besonders geeignet zur Herstellung von Bleichlösungen mittelst hoch gespannter Ströme (von Lichtmaschinen). Die Elektroden sind flache Platten, getrennt durch isolirende Rahmen, zusammengehalten mittelst Kautschuk- oder Asbestscheiben wie eine Filterpresse; jede Elektrode wirkt auf einer Seite als Anode, auf der anderen als Kathode. Sie können aus Platin, Kohle, Braunstein, Bleisuperoxyd u. c. bestehen. Bei Platin kann man Blech von nicht über 1 mm Stärke anwenden und zehn oder mehr Ampère pro Gramm Platin, in Form eines Bleches mit 100 qcm Oberfläche, durchgehen lassen. Da außer bei den Endplatten keine Contacte erforderlich sind, so fallen viele Reparaturen fort. Wo Diaphragmen nöthig sind, werden sie zwischen den Rahmen ganz wie die Elektroden eingeschlossen.

Im englischen Patente Nr. 5578, 1893 geben sie weiter an, daß sie Mineralsalze ohne Anwendung von Diaphragmen mit Strömen von 300 bis 800 Ampère pro Quadratmeter Elektrodenfläche elektrolysiren, wobei die Anreicherung der Lauge mit bleichendem Chlor durch Regulirung der Temperatur

bestimmt wird. Bei Anwendung einer 10 procentigen Salzlösung kann man durch Speisung des Apparates mit einer bestimmten Menge der Lösung in einer gegebenen Zeit sowohl die Temperatur als auch den Gehalt an bleichendem Chlor ohne chemische Analyse constant halten. Derselbe Apparat wird in dem deutschen Patente Nr. 80617 beschrieben. Sie machen darauf aufmerksam, daß bei ihrer Anordnung, wo doppelpolige Platten verwendet werden, die auf der einen Seite als Anoden, auf der anderen als Kathoden wirken (was übrigens Andere, wie Kellner und Andreoli, ebenfalls gethan haben), die einzelnen Elektroden hinter einander auf Spannung geschaltet werden können, und zusammen immer die Zellen selbst bilden, was besonders für Platinelektroden zweckmäßig sei, die man in Folge davon äußerst dünn (0,01 mm) nehmen und doch auf zehn und mehr Ampères pro Quadratcentimeter beanspruchen könne.

Hermite, Paterson und Cooper (Engl. Pat. Nr. 10930, 1895) beschreiben eine Batterie zur automatischen Umwandlung von Meerwasser oder anderen Lösungen von Chloriden in Desinfectionsmittel. Die Batterie besteht aus einer Reihe von Röhren aus Glas oder anderem passendem Materiale; in jeder Röhre befindet sich ein Cylinder von Zink und ein Draht von platinirtem Kupfer, welche abwechselnd mit einander verbunden sind. Die Röhren sind mit Stopfen verschlossen, durch welche engere Röhren die Lösung immer von dem Boden der einen zu dem Obertheile der anderen führen. Schließlich läuft die Lösung in einen Behälter, in welchem ein in einer Führung spielender Schwimmer auf ein System von Hebeln wirkt, durch welche der elektrische Strom und der Zufluß der Flüssigkeit automatisch regulirt werden.

Dieselben beschreiben in ihrem englischen Patente Nr. 10929, 1895 eine etwas verschiedene Form von Anoden.

Schoop (Zeitschr. f. Elektroch. 1895, 2, 207 und 209) beschreibt Versuche über die Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.

Dettel (ebend. 1894, 1, 354) und Lambert (Bull. soc. chim. (3), 11, 56) haben gezeigt, daß man durch Elektrolyse keine Flüssigkeiten mit hohem Gehalte an bleichendem Chlor erhalten kann. [Hieraus geht allerdings hervor, daß man auf diesem Wege keine künstliche Bleichflüssigkeit darstellen kann, aber die directe Anwendbarkeit der Elektrolyse zum Bleichen von Textilfasern oder Papierzeug wird dadurch nicht berührt.] Dettel's Versuche werden bei der Beschreibung der Darstellung von chlorfauren Salzen durch Elektrolyse näher beschrieben werden.

Analytische Methoden für Untersuchung von elektrolytischen Bleichflüssigkeiten.

Zur Bestimmung von bleichendem neben Chloridchlor (NaOCl neben NaCl) schlägt Norton (Chem. News 66, 115) eine Methode vor, die ich selbst schon vor vielen Jahren beschrieben habe, und die in der That auch die einfachste und beste ist, nämlich Titriren des bleichenden Chlors durch arsenigsaures Natron, nach Penot's Methode, wodurch ja das NaOCl in NaCl übergeht, und darauf Titriren des in beiden Formen vorhandenen Chlors in der gleichen Lösung mit

Silbernitrat, wobei das gebildete arsenisaure Natron in ganz ausgezeichneter Weise statt des sonst gebräuchlichen chlorsauren Kalis als Indicator dient. Durch Subtraction der ersten von der zweiten Zahl erhält man das ursprünglich als solches vorhandene Chlorid.

Das chlorsaure Salz bestimmt Norton neben den anderen Chlorverbindungen durch Versetzen mit überschüssiger, titrirter Silbernitratlösung, Kochen mit Lösung von schwefliger Säure und ein wenig Salpetersäure bis zur Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure und Reduction aller Chlorverbindungen zu Chlorid und Titration des überschüssigen Silbernitrats nach Volhard mit Rhodanammonium unter Benutzung von Eisensalzen als Indicator. Aus dem so gefundenen Gesamtklor erfährt man die Menge des Chlorat-Chlors durch Abzug des früher gefundenen Chlorid- und Hypochlorit-Chlors.

Man vergleiche auch die directe Methode von Fresenius, S. 385.

Zur Bestimmung von freiem neben unterchlorigsaurem Alkali in elektrolytischen Kochsalzlösungen, die neben unzersetztem NaCl enthalten können: NaOH , NaOCl und NaClO_3 , benützt Ullmann (Chem.-Ztg. 1893, S. 1208) eine titrirte Lösung von Bernsteinsäure, die CO_2 und HOCl , aber nicht HCl austreibt und gegen Oxydations- und Chlorierungsmittel beständig ist. Man erhitzt mit Ueberschuß von Bernsteinsäure, bis der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden ist, setzt Phenolphthaleïn zu und titrirt mit Normalnatron zurück.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Chlorsaure Salze.

Die Entstehung von Kaliumchlorat (auch Perchlorat) bei der Elektrolyse von Chlorkalium ist schon vor vielen Jahren von Kolbe beobachtet worden, zu einer Zeit, als noch niemand an eine technische Anwendung der Elektrolyse für chemische Fabrikation dachte. Auch später, als dies der Fall war, bemerkten die Erfinder bald, daß chlorsaure Salze sich unbeabsichtigt bildeten, wenn man die alkalischen Chloride in Chlor und Alkali spalten wollte; schon in einem der ersten von Elektrolyse handelnden Patente, dem von Charles Watt (S. 575), ist hiervon die Rede. Eine wirkliche Fabrikation von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege ist aber erst durch das Patent von Gall und Montlaur eingeleitet worden.

Gall und Montlaur nahmen ein englisches Patent (Nr. 4686, 1887), das ungemein wenig ausfragt. Man soll die Alkalichloride in einem durch eine poröse Scheidewand getrennten Trog bei 50° elektrolysiren. Die Flüssigkeit circulirt dabei vom negativen zum positiven Pole, so daß das an der Kathode frei werdende Alkali sich mit der an der Anode gebildeten Chlorssäure sofort bei deren Bildung vereinigen kann.

Von den Erfindern wurden mir 1889 bei einem Besuche der Versuchsfabrik zu Billers-sur-Hermes folgende Notizen darüber mitgetheilt. Die Reaction geht in Gefäßen mit Diaphragmen besonderer Art, deren Construction große Schwierigkeit bot, bei solcher Temperatur vor sich, daß das anfänglich gebildete Hypochlorit nicht bestehen kann. Die Concentration der Lösung ist so groß, daß das Kaliumchlorat im Bade herauskrystallirt und mit emailirten Gußeisenlöffeln ausgeschöpft wird. Der dort angewendete Strom betrug 1000 A. bei 25 V Spannung, in fünf hinter einander geschalteten Bädern zu 5 V. Die Theorie erfordert nach Gall eine Spannung von 4,36 V. In der Praxis braucht man 1 Pfst. 24 Stunden, um 1 kg Kaliumchlorat zu erzeugen¹⁾.

Nach diesem Verfahren ist von der Société d'Electrochimie zu Vallorbes in der Schweiz, wo ein Wasserfall der Orbe (Sant-du-Day) von 30 m Höhe und 3000 Pfst. zur Verfügung stand, eine große Fabrik eingerichtet worden, die seit 1891 im Betriebe steht.

In Engineering and Mining News 1892, p. 615 finden sich folgende Angaben über dieses Verfahren (ergänzt durch Revue de Chimie Industrielle 1893, p. 89 und Korda, Monit. Scient. 1894, p. 502). Die Fabrik in Vallorbes besitzt 3000 Pfst., von denen in der älteren Anlage etwa 1500 durch zehn Turbinen à 160 Pfst. (neun arbeitend, eine in Reserve) ausgenutzt werden; die neueren beiden Turbinen haben je 700 Pfst. Die Turbinen haben 1 m im Durchmesser und sind nach Jacob Nieher's System gebaut (die neueren Turbinen sind nicht größer, drehen sich aber viel schneller). Sie machen 350 Umdrehungen pro Minute, und sind direct mit Thury'schen Dynamomaschinen gekuppelt, die sechs Pole besitzen, je sechs Tonnen wiegen, 100 000 Watt entwickeln und mit 150 V arbeiten. Eine besondere Regulirung findet gar nicht statt, da dies durch die Bäder selbst besorgt wird. Der Strom wird durch große Kabel weiter geleitet und in eigenthümlicher Weise vertheilt. In der einen Hälfte der Bäder sind nämlich die positiven Pole mit den negativen Polen der anderen Hälfte verbunden. Der beiden Gruppen gemeinsame Punkt ist mit einem von der Erde isolirten Kabel verbunden, dessen Ende in einen Kupferstreifen ausläuft, welcher mit den zehn Maschinen durch zehn Conductoren verbunden ist, wovon die eine Hälfte zu den positiven Polen von fünf Maschinen und die andere zu den negativen Polen von fünf anderen Maschinen geht. In Folge dieser Anordnung kann man eine Serie von Bädern ausschalten, indem man die entsprechende Dynamomaschine anhält.

Es sind 270 Bäder vorhanden, von rechteckiger Form, zusammen etwa 50 cbm Flüssigkeit enthaltend; sie sind vom Boden durch mit Del gefüllte Porcellanbecher isolirt, so daß die Arbeiter die Bäder anfassen können. Sie haben Diaphragmen, welche die Anoden von den Kathoden isoliren. Die Elektroden sind am Boden der Bäder angebracht. Die Anoden bestehen aus sehr dünnen (0,1 mm) Blechen aus einer Legirung von 90 Platin mit 10 Iridium, die

¹⁾ Dies wäre nur 45 Proc. der Theorie; denn eine Turbinen-Pferdekraft sollte mindestens = 600 Watt, oder bei einer Spannung von 5 V doch 120 A geben, und $120 \times 0,018305 = 2,205$ kg theoretische Ausbeute an KClO_3 .

nicht im mindesten leidet, während z. B. platinirtes Silber sich schnell abnutzt (Kohle wäre hier ganz unbrauchbar; vgl. S. 631). Die Kathoden bestehen aus Eisen (Nidel soll noch besser sein). Der Boden des Locals besteht aus Holz, das auf Porcellanbechern ruht, gerade wie die Bäder selbst.

Die Anlage der Wasserkraft kostete 260 000 Frs., also nur 86 Frs. pro Pferdekraft; mit den Dynamos *z.* und Bauten nicht ganz 600 000 Frs., also nicht ganz 200 Frs. pro Pferdekraft; die elektrische Installation allein kostete etwa 100 Frs. pro Dynamopferd.

Man wendet das Chlorkalium in Lösung von 25 Proc. an, bei einer Spannung von 5 V in jedem Bade. Die Stromdichte beträgt 50 A pro Quadratdecimeter. Die Chlorkaliumlösung wird allen Bädern gleichzeitig zugeführt; die Mischung der an der Kathode gebildeten Aeskallauge mit dem an der Anode durch ein Diaphragma getrennt davon entstehenden Chlor geschieht durch fortwährende mechanische Circulation. Die Temperatur wird zwischen 45 und 55° gehalten, was durch den Strom selbst geschieht; dies bewirkt, daß das Hypochlorit in Chlorat übergeht. Das Kaliumchlorat ist in der Flüssigkeit sehr schwer löslich und krystallisirt größtentheils aus; man läßt daher die Lauge alle paar Stunden ab, trennt sie von den Krystallen (die durch Umkrystallisiren in Handelswaare übergeführt werden) und läßt sie sich in anderen Gefäßen wieder mit Chlorkalium sättigen, um sie in die Bäder zurückzuführen; es kommen also gar keine Mutterlauge in Abfall; sogar dasselbe Wasser dient fortwährend als Behälter für die Fabrikation. Die Bäder müssen nur in längeren Zwischenräumen zur Reinigung und zum Wechsel der Elektroden ganz entleert werden.

Der bei der Elektrolyse durch secundäre Reaction entstehende Wasserstoff (100 cbm pro Tonne Chlorat) entweicht in Blasen, die ein wenig Flüssigkeit mitreißen, so daß die durch die Ventilationschächte (Dachreiter) des Arbeitsraums entweichende Luft auf dem Dache einen weißen Ueberzug von Chlorkalium hervorbringt.

Folgendes ist als Verbesserung des Verfahrens von Gall und Montlaur aufzufassen. Die Société d'Electrochimie (Franz. Pat. Nr. 242073) will die Schwierigkeiten und die ungenügende Ausbeute bei der Darstellung von chlorfauren Salzen dadurch vermindern, daß man der an der Anode frei werdenden Salzsäure sofort eine genügende Menge Alkali darbietet, indem man gleich anfangs soviel Basis zusetzt, wie etwa 200 cem Normalalkali auf 1 Liter Lösung entspricht. Das Chlor wird dann sofort absorbiert und der an der Anode auftretende Sauerstoff rührt nur von secundären Reactionen her. Auch bewirkt jener Alkalizusatz die Niederschlagung von Eisenoxyd und anderen Verunreinigungen. Ferner verwendet man, um die Reduction von Chlorat durch nascirenden Wasserstoff zu vermeiden und aus dem Anodenmetall den größtmöglichen Nutzen zu ziehen, als Anoden möglichst dünnes Platinblech; die Kathoden werden ellenbogenförmig gemacht, so daß sie den Strom zu beiden Seiten der Anode aufnehmen, und werden mit Scheiden von Asbestgewebe *z.* umgeben, um den Wasserstoff zu „canalisiren“ und seine Berührung mit dem Chlorat zu verhindern.

Gibbs und Franchot (Engl. Pat. Nr. 4869, 1893) machen chlorfaures Alkali, indem sie Chlorkalium in einer Zelle mit Kupferoxyd-Kathode elektrolysiren, bis die Hälfte des Chlorkaliums in Chlorat übergeführt ist. Man zieht dann

die Lösung ab, läßt sie abkühlen und krystallisiren. Die Kathode wird aus der Zelle herausgenommen, gewaschen, getrocknet, in einem Luftstrom bei Dunkelrothgluth wieder oxydirt und in die Zelle zurückgebracht. Die Mutterlauge vom Krystallisiren wird durch Zusatz von Chlorkalium auf die frühere Stärke gebracht und wieder elektrolysirt.

Spilker und Löwe stellen nach ihrem deutschen Patente Nr. 47592 (vgl. S. 597) auch Kaliumchlorat neben Natrikali in folgender Weise dar. Der eiserne Kathodentrog wird mit einer sehr verdünnten Chlorkaliumlösung, das in demselben stehende Thongefäß, welches die Kohlenenoden enthält, mit einer mit Kalk gesättigten Chlorkaliumlösung gefüllt. Läßt man in das Thongefäß oben fortwährend Chlorkaliumlösung einfließen, so kann man durch einen Heber aus demselben Gefäße von unten eine calciumhypochlorit- und calciumchloridhaltige Lauge abfließen lassen, während aus dem Kathodengefäße von unten stets Natrikalilauge abfließt. Die erstere Lauge tritt in ein mit Kalk gefülltes Gefäß über, wo sich der Kalk in der chlorcalciumhaltigen Lauge als Calciumoxychlorid auflöst. Diese Lauge gelangt dann wieder zurück in das Thongefäß, um sich dort an Hypochlorit anzureichern, und dieses Spiel setzt man so lange fort, bis nur noch ein geringer, für die Stromleitung nöthiger Rest von KCl übrig ist. Läßt man die Lauge schnell genug durchströmen, so tritt gar kein Chlorgeruch auf. Bei einer Temperatur von 40° tritt an der Stelle von Calciumhypochlorit Calciumchlorat auf, welches sich mit dem Chlorkalium gleich zu Chlorcalcium und Kaliumchlorat umsetzt. Wenn die Anodenlösung hinreichend reich an letzterem geworden ist, wird sie behufs der Gewinnung von festem Kaliumchlorat eingedampft und zur Krystallisation gebracht, während die Kathodenlösung auf Natrikali verarbeitet wird.

Nach einem neuen Patente von Spilker (Nr. 73221) werden die Anoden aus abwechselnd geschalteten Kohlen- und Bleistäben, mit einander leitend verbunden, hergestellt.

Bei Ausführung dieses Verfahrens stieg nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 89, die Spannung von 0,8 bis 1,8 Volt und nahm dann nicht mehr erheblich zu (bei monatelangem Betriebe); die Gaspolarisation war demnach unwesentlich. Die Ausbeute an $KClO_3$ betrug anfangs nur etwa $\frac{1}{3}$ der Theorie, nämlich 0,25 g pro Ampère-Stunde, stieg aber nach 36 Stunden auf 95 Proc. der Theorie, wobei sie stationär blieb. Das Blei an den Anoden bedeckte sich mit weißem Bleichlorid, das später allmählig in einen nicht sehr festen Ueberzug von braunem PbO_2 überging; auch die Kohle bedeckte sich mit einem hier dicht anhaftenden Ueberzug von PbO_2 . Bei monatelanger Arbeit zeigte sich, daß die Kohle intact blieb und nur das Blei zerfressen wurde. In dem Kalkschlamm fand sich ziemlich viel Bleioxyd. Danach war, so lange die Anode mit $PbCl_2$ bedeckt war, die Spannung geringer als später, wo das $PbCl_2$ in PbO_2 überging; zugleich erhöhte sich aber die Ausbeute an $KClO_3$ bis nahe an die theoretische Grenze. Die Gaspolarisation wird auf Kosten des allmählig zerstörten Bleies aufgehoben.

Hurter (Engl. Pat. Nr. 15396, 1893) elektrolysirt KCl in einem als Kathode dienenden Metallgefäße, das innen mit einem Gemisch von Portland-Cement, Salz, Sand bekleidet ist, die nach dem Auslaugen des Salzes ein poröses Diaphragma geben. Als Anode dient Platinblech, in die Mitte jedes Gefäßes

hineinhängend. Die Gefäße werden zu mehreren über einander gestellt und in Serie geschaltet, wobei sie durch Isolirringe aus einander gehalten werden. Auf dem Boden des obersten Gefäßes läßt man ätzalkalihalige Chlorkaliumlauge einfließen, die durch ein nicht leitendes Rohr von der Oberfläche der Flüssigkeit daselbst wieder auf den Boden des nächst unteren überläuft, von dessen Oberfläche auf den Boden des nächsten, und so fort, um aus dem untersten fortzulaufen. Das Gas kann durch Röhren im Obertheil jeder Abtheilung entweichen. Durch Dampfheizrohre [wie isolirt?] oder durch die bei hoher Stromdichte erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratbildung geeigneten Temperatur.

Zobard (Franz. Pat. Nr. 209 534) will chlorsaures Kali neben Zinn durch Elektrolyse produciren, und durch das Nebenproduct alle Kosten decken [!]. Man macht eine neutrale concentrirte Lösung von Zinnchlorür, setzt Chlornatrium zu und elektrolysirt in einer Cementkufe mit Graphit-Anoden und Kathoden aus verzinnem Eisenblech. Beim Durchgange des Stroms wird das Zinn in krystallinischer Form ausgeschieden; das Chlor wird frei und wird in einen Apparat geleitet, in dem man es zur Fabrikation von Kaliumchlorat verwendet. Der Verlust an Metall beläuft sich im besten Falle auf nicht über 10 Proc. von dem im Chlorür enthaltenen Metalle. Die Ausbeute an Kaliumchlorat beträgt 25 Proc. weniger als dem bei der Elektrolyse in Freiheit gesetzten Chlor der Theorie nach entspricht. [Dies wäre also gar kein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von chlorsaurem Kali, sondern von Chlor überhaupt, das man ebenso gut auf jedem anderen Wege ausnutzen könnte. Wie der Erfinder es sich vorstellt, daß man auf diesem Wege Chlor ohne Kosten erhalten soll, während er selbst von einem Metallverluste von 10 Proc. spricht, ist sein Geheimniß.]

Cutten (Amer. Pat. Nr. 480 492 u. 480 493, 1892; Chem.-Ztg. 1892, S. 1781) elektrolysirt Magnesiumchlorid in Gegenwart von Chlorkalium und Kalhydrat oder Magnesia unter Umrühren. Dieses Gemenge kommt in den Anodenraum, und Magnesiumchlorid in den durch ein Diaphragma davon getrennten Kathodenraum. An der Anode bildet sich Kaliumchlorat, an der Kathode Magnesia.

Blumenberg (Engl. Pat. Nr. 9129, 1894) schließt die Anodenzelle ab und verbindet sie oben durch ein Rohr mit dem Boden der Kathodenzelle, so daß das an der Anode frei werdende Gas an der Kathode Chlorat bildet, was durch eine Temperatur von circa 49° begünstigt wird. Das Chlorat scheidet sich in einem besonderen Gefäße ab, das mit der Kathodenzelle durch ein mit Ventil versehenes Rohr in Verbindung steht; von da wird die Mutterlauge in einen zur neuen Sättigung mit Chlorkalium dienenden gepumpt und geht dann wieder in die Anodenzelle zurück. Nach dem deutschen Patent Nr. 80 395 schickt er aber das an der Anode entwickelte Chlor nicht direct in den Kathodenraum, sondern in einen Gasammler und von da in ein besonderes, mit der Kathodenlange gefülltes Gefäß, wo es zur Absorption kommt. Im Anodenraum soll man unter höherem, im Kathodenraum unter gewöhnlichem Druck arbeiten.

Gall und Montlaur (Franz. Pat. Nr. 240 698) stellen Natriumchlorat in folgender Weise dar. Man läßt in die elektrolysirte Lösung von Chlornatrium sorgfältig gewaschene Verbrennungsgase mit 10 bis 20 Proc. CO₂ eintreten, bis alles Natrium in Carbonat umgewandelt ist. Hierauf dampft man

die Lauge ein, wobei sich das Kochsalz mit dem größten Theile des Natriumcarbonats abscheidet. Beide zusammen kehren in die Fabrikation zurück, nachdem man durch Kalk das Na_2CO_3 wieder in Aetzatron umgewandelt hat. [Aus der von NaCl und Na_2CO_3 befreiten Mutterlauge wird jedenfalls Natriumchlorat durch weiteres Eindampfen erhalten.]

Die Electricitäts=Actiengesellschaft vormals Schuckert (Deutsch. Pat. Nr. 83 586) will verschiedene Nachtheile vermeiden und das Ausbringen an Chlor bedeutend vergrößern, dadurch, daß die Gegenwart von Aetzalkali an der Anode vermieden und die nöthige Alkalinität durch kohlen-saure Salze herbeigeführt wird. Man elektrolysiert eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Chlorkalium, zu der 2 oder 3 Proc. Kaliumbicarbonat gesetzt werden, in irdenen oder eisernen Gefäßen mit Platin- oder Kohlen-Elektroden (Kohle wird von den kohlen-sauren Alkalien nicht angegriffen), indem man von Zeit zu Zeit Kohlen-säure einleitet. Man soll die Temperatur zwischen 40 und 100° und die Strom-dichte zwischen 500 und 1000 Amp. auf das Quadratmeter halten. Die Production von Chlorat ist zuerst am größten und nimmt allmählig ab; man muß daher von Zeit zu Zeit den Proceß unterbrechen, die Lösung abziehen und abkühlen lassen; das meiste Kaliumchlorat krystallisiert dann aus und die Mutter-lauge wird wieder in den Proceß zurückgebracht. — Im Falle von Natriumchlorat wird die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt; das sich ausscheidende Chlornatrium wird ausgefoggt und zur Herstellung einer frischen Lösung für die Elektrolyse verwendet. Beim Abkühlen der Mutterlauge krystallisiert das Natriumchlorat aus.

Häusermann und Naschold (Chem.-Ztg. 1894, S. 857) beschreiben Laboratoriumsversuche über elektrolytische Darstellung von Kaliumchlorat. Sie bedienten sich eines viereckigen Eisenkastens, der zugleich als Kathode diente, nebst einer dazu passenden Zelle aus Pukall'schem porösem Porcellan (vgl. Cap. 30), in der eine Anode aus Retortenkohle bezw. Platin eingesetzt war. Der Anodenraum hatte einen Inhalt von 0,5 Liter, der Kathodenraum von 1 Liter. Als Stromquelle diente Maschinenstrom von 110 V, dessen Stärke durch Widerstände auf 5 A gehalten wurde. Jeder Versuch dauerte drei Stunden; es wurden also immer 15 Ampère-Stunden angewendet, von denen jede der Theorie nach 0,75 g KClO_3 oder 0,208 g KOH liefern sollte. Das beste Resultat wurde erhalten, als man 30 procentige Kalilauge so in den Anodenraum einfließen ließ, daß die Flüssigkeit immer deutlich alkalisch reagirte und kein freies Chlor entweichen konnte. Da Kohlenanoden in alkalischer Lösung von Chlor stark angegriffen werden, so wurde ein Platinblech von 105×100 mm angewendet, entsprechend einer Stromdichte von 0,024 A auf 1 qcm. Die Spannung am Bade betrug durchschnittlich 4 V. 1 Ampère-Stunde lieferte 0,5 g KClO_3 = 67 Proc. der Theorie, und außerdem an der Kathode 1,6 g KOH = 80 Proc. der Theorie. In 100 ccm der Kathodenflüssigkeit waren auf 2,6 g KOH noch 7,8 g unverändertes KCl enthalten.

Andere, weniger günstig verlaufende Versuche zeigten, daß der bei der Elektrolyse von Kalihydrat an der Anode frei werdende Sauerstoff Chlorkalium nicht direct zu oxydiren vermag, daß vielmehr die Bildung von Chlorat ausschließlich

auf die secundäre Reaction zwischen Chlor und Kalihydrat zurückzuführen ist. Dem entsprechend muß die Anodenflüssigkeit auf 1 Mol. KClO_3 immer annähernd 5 Mol. KCl enthalten, abgesehen von der durch Diffusion verursachten kleinen Aenderung durch die geringe Menge des durch den Strom zerlegten Hypochlorits.

Die höchste Ausbeute an Chlorat wurde also erzielt, wenn die Flüssigkeit im Anodenraum durch langsames Zerfließen der Kalilauge immer schwach alkalisch gehalten wurde; bei stark sauren oder stark alkalischen Anodenflüssigkeiten ist die Menge des pro 1 Ampère-Stunde erhaltenen Chlorats geringer. Die Ausbeute an Chlorat ist nur wenig abhängig von der Stromdichte, der Temperatur und der Concentration des Elektrolyten, aber durch Steigerung der Temperatur und der Concentration erreicht man eine erhebliche Verminderung der Spannung und somit des Arbeitsaufwandes. Man soll deshalb concentrirte und auf 80° erwärmte Chlorkaliumlösungen anwenden. Als Anode eignet sich Platin am besten, doch könnte auch Blei, Bleisuperoxyd u. dgl. angewendet werden. An Stelle von reiner Kalilauge wird man die im Kathodenraum entstehende Lösung von Kalkhydrat und Chlorkalium verwenden und wird sie in geeigneter Weise allmählig in den Anodenraum überführen, unter Ersatz des tatsächlich verbrauchten Chlorkaliums. Aus der Anodenlösung kann man das Kalium leicht durch Eindampfen und Krystallisiren erhalten, muß es aber von mit auskrystallisirendem Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren befreien. — Ob dieses Verfahren billiger als die Darstellung von Chlorat auf gewöhnlichem Wege durch elektrolytisch erzeugtes Chlor kommen wird, lassen die Verfasser dahingestellt. Jedenfalls ist es nach ihrer Meinung nur möglich bei Verwendung von chlor- und alkalibeständigen Diaphragmen von geringem elektrischen Widerstande.

Dettel (Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, S. 354) veröffentlicht ebenfalls Studien über die elektrolytische Bildung von Hypochloriten und Chloraten. Er macht darauf aufmerksam, daß man nach den Bildungsgleichungen dieser Salze, wonach gleiche Moleküle Natrium und Chlor auf einander wirken, am besten ohne Membran arbeiten müsse, und hat auch seine Versuche ohne eine solche angestellt. Er hat dabei namentlich viel Werth auf die Gasanalyse gelegt, indem er das Knallgas, das in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltmeter erzeugt wird, mit dem in der Zersetzungszelle selbst gebildeten Gase vergleicht, das eigentlich nur aus Wasserstoff bestehen sollte, aber daneben auch ein wenig Chlor (zu Anfang des Processes entweichend) und Sauerstoff (durch secundäre Elektrolyse von Hypochlorit oder Chlorat) enthält. Hat man z. B. im Voltmeter 60 ccm Knallgas erhalten, so entspricht dies ja 40 ccm Wasserstoff + 20 ccm Sauerstoff. Wenn man nun gleichzeitig in der Zersetzungszelle 32 ccm Gas erhält, wovon 30 ccm H , 1,6 O und 0,4 Cl , so kann man hieraus Folgendes schließen. Von den 30 H muß man die dem O und Cl entsprechenden als unbenutzt abziehen, behält also $30 - (3,2 + 0,4) = 26,4$ ccm.

Dies entspricht der eigentlichen Stromausbeute, die also $\frac{26,4}{40} = 66,0$ Proc. beträgt.

Das Wasserstoffdeficit $40 - 30 = 10$ zeigt den zur unerwünschten Reduction von Hypochlorit verbrauchten Wasserstoff, also einen Verlust von $\frac{10}{40} = 25$ Proc.

der Stromausbeute. Von den übrigen 9 Proc. Verlust kommt $\frac{3,2}{40} = 8,0$ Proc. auf Wasserzersezung und $\frac{0,4}{40} = 1$ Proc. auf Chlorknallgas.

Dettel's Versuche wurden zunächst bei Zimmertemperatur mit 20 procentiger KCl-Lösung ausgeführt, um wesentlich Hypochlorit zu erzeugen, mit Stromdichten, die von 146 bis 1460 A pro Quadratmeter sowohl an der Kathode, wie an der Anode schwankten. Die Verluste durch Reduction waren sehr bedeutend, so daß die Stromausbeute zuweilen auf 17 Proc. fiel; namentlich ist eine geringe Stromdichte an der Kathode schädlich. Die besten Resultate wurden bei hohen Stromdichten erhalten (1460 A pro Quadratmeter an beiden Elektroden), nämlich im Mittel 55 Proc., aber einem Dauerzustande von 30 Proc. Stromausbeute zustrebend. Neben dem Hypochlorit entstand stets auch Chlorat. Als höchste erreichbare Concentration stellte sich 12,7 g bleichendes Chlor pro Liter heraus; sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt fernere Stromzufuhr das Entstehen von Chlorat.

Das Chlorat selbst wird durch den Strom fast gar nicht zersezt, nicht einmal bei 75°, da es überhaupt in alkalischer Lösung sehr beständig ist. Die großen Verluste in Form von frei auftretendem Sauerstoff rühren ausschließlich von der Zersezung des Hypochlorits her, das, wie Versuche zeigten, an und für sich selbst bei langem Kochen nur sehr unvollständig in Chlorat übergeht (vergl. S. 451). Um diesen Uebergang zu bewerkstelligen, muß vielmehr freies Chlor auf das Hypochlorit einwirken, wobei als Durchgangsproduct freie unterchlorige Säure entsteht. [Hier giebt Dettel ganz dieselbe Erklärung von der Chloratbildung, die sich schon in der 1. Auflage dieses Buches, II, 890, findet, und die oben S. 449 wiederholt ist.]

Within muß man den Vorgang wie folgt erklären. Bei der Elektrolyse entsteht zunächst KOH und Cl, die sich zu KClO vereinigen. Die Bewegung der Flüssigkeit führt dieses auch zur Kathode, wo viel davon zu KCl reducirt wird. Der Rest speichert sich auf bis zu einem Gehalte von höchstens 17 g KOCl (= 13 g bleichendem Chlor) pro Liter. Auf dieses Hypochlorit wirkt das an der Anode entstehende Chlor ein, und bildet Chlorat, unter Regenerirung des Chlors. Hiernach sollten folgende zwei Bedingungen durchgeführt werden: 1. Fernhaltung des Hypochlorits von der Kathode, zur Vermeidung von Reduction. 2. Der Anode sollte nicht eher frisches KOH zugeführt werden, bis das Hypochlorit in Chlorat übergegangen ist. Beides wird in dem Verfahren von Gall und Montclair erreicht, die erstere Bedingung durch Anwendung einer Membran; doch kam Dettel bei Laboratoriumsversuchen auch ohne Membran auf 82½ Proc. Ausbeute. Ob man je auf dieselbe Ausbeute wie bei der alten Darstellung aus Chlor und Kalkmilch kommen könne, will er dahingestellt sein lassen. Als Anoden kann man unbedingt nur Platin anwenden; Kohle wird rasch zerstört und giebt dabei einen dem Kaliumchlorat hartnäckig anhängenden Farbstoff ab.

Nach weiteren Untersuchungen Dettel's (Ebend. S. 474) tritt in stark alkalischer Lösung bei der Elektrolyse eine directe Bildung von Chlorat ein, ohne daß als Zwischenglied Hypochlorit auftritt, weshalb auch die schädliche Reductions-

wirkung des Stromes beinahe ausbleibt. Hiermit war eine sehr lebhaftere Wasserzersetzung, also Sauerstoffentwicklung verbunden. Am günstigsten scheint es, wenn 30 Proc. des Stromes auf Wasserzersetzung und 70 Proc. auf Chloratbildung kommen. Die Erhöhung des Alkaligehaltes auf 4 Proc. KOH bewirkt, daß nur 0,5 Proc. des Chlorats reducirt wird und in der Endlange nur 5 Proc. bleichendes auf 95 Proc. Chloratchlor kommt. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt ähnlich wie Vermehrung des Alkalis, doch nimmt dabei die Wasserzersetzung zu und daher die gesammte Stromausbeute ab. Die Stromdichte an der Kathode muß recht groß sein, da eine geringe Dichte die Reductionswirkung des Stroms begünstigt. Bei der Anode bewirkt eine Verringerung der Stromdichte vermehrte Wasserzersetzung. Zwischen den drei Factoren: Alkalität, Temperatur und Stromdichte herrscht ein derartiger Zusammenhang, daß, wenn zwei derselben festgestellt sind, durch zweckmäßige Wahl des dritten, stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erreicht werden kann. Soll z. B. in der Kälte mit hoher Stromdichte gearbeitet werden, so muß man die Lauge stark alkalisch machen; soll andererseits eine heiße, schwach alkalische Lauge benutzt werden, so wird man die Anodenstromdichte niedriger bemessen u. s. w. Es ist immer viel besser, durch Zusatz von Alkali eine directe Chloratbildung zu veranlassen. Da die elektrischen Reductionsverluste fast nur durch das Hypochlorit entstehen, und die Bildung desselben in alkalischer Lösung sehr gering ist, so kann man dabei auf die Verwendung einer Membran verzichten. Man muß allerdings mit Platinanoden arbeiten, und wird deshalb die Stromdichte an der Anode möglichst hoch nehmen. Nimmt man die Badspannung zu 3,3 V, die Stromausbeute zu 52 Proc. an, so ergibt sich pro Stunde und effective Pferdekraft von 736 VA eine Reduction von 88,14 g $KClO_3$, d. h. 1 kg $KClO_3$ erfordert einen Kraftaufwand von $11\frac{1}{3}$ effectiven Pferdekraftstunden.

Die Bildung des Natriumchlorats erfolgt im Wesentlichen wie die des Kaliumsalzes; doch wirkt die Gegenwart von NaOH in noch höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH; andererseits steigt die Wasserzersetzung, weil das $NaClO_3$ sich nicht ausscheidet, sondern bei seiner Anhäufung in immer steigendem Maße an der Stromleitung mit theilnimmt. Ganz anders ist es bei Calciumchlorat, wo man Stromausbeuten bis zu 87 Proc. erreichen kann.

Die Fabrication von Kaliumchlorat durch Elektrolyse im großen Maßstabe ist eine vollendete Thatsache. Wie schon S. 625 bemerkt, besitzt die französische Gesellschaft, welche die Patente von Gall und Montclair ausbeutet, seit mehreren Jahren in Vallorbes eine Anlage von 3000 Pfst.; dazu kommt eine neue Anlage derselben Gesellschaft in Savoyen, zu Saint-Jean-de-Maurienne, welche noch erheblich größer werden soll.

Die chemische Fabrik Mansbo in der Provinz Dalarna in Schweden hat eine Anlage für Kaliumchlorat bei einem 4000 Pfst. liefernden Wasserfalle gemacht, wovon zur Zeit acht Turbinen von je 220 Pfst. arbeiten, mit den Dynamos direct gekuppelt. Die Maschinen arbeiten normal mit 115 V und 1200 A.

Anderere Anlagen sollen an verschiedenen Orten bestehen oder eingerichtet werden, doch kann hierüber nichts Sicheres mitgetheilt werden.

Dreißigstes Capitel.

Specielle Formen von Elektroden und Diaphragmen.

In den vorhergehenden Capiteln sind schon eine große Anzahl von speciellen Formen von Elektroden und Diaphragmen beschrieben worden, die in vielen Fällen das wesentliche der Erfindung des betreffenden Apparates ausmachen. Indem hierauf verwiesen werden muß, soll hier noch eine Anzahl von Vorschlägen zusammengestellt werden, welche ohne Berücksichtigung eines speciellen Apparates die Herstellung passender Elektroden oder Diaphragmen für sich zum Zwecke haben.

Elektroden.

In den meisten Fällen sind es die Anoden, welche Schwierigkeiten bereiten, da an ihnen das Chlor entwickelt wird, welches das Material der Anode einer sehr starken Beanspruchung aussetzt und viele Materialien von vornherein ausschließt. In der großen Mehrzahl der Fälle wird eine Art Kohle angewendet, bei der aber außerordentlich große Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Chlor vorkommen. Je dichter das Kohlenmaterial, desto besser leitend und zugleich desto weniger angreifbar ist dasselbe; am häufigsten wird deshalb der im Texte oft angeführte „Retortengraphit“ aus den Leuchtgasfabriken angewendet. Doch kommen auch künstliche Kohlen im Handel vor, welche sich zuweilen sehr widerstandsfähig zeigen.

Noch schlimmer als das Chlor scheint der durch secundäre Reactionen oder sonst wie an den Kohlenanoden entwickelte Sauerstoff auf deren Material einzuwirken. Dies geht soweit, daß zuweilen die hier entstehende Kohlen säure das Chlor zu sehr verunreinigt, um es direct zur Chlorkalkfabrikation brauchen zu können, und daß man das Gas zu diesem Zwecke erst einer besonderen Vorreinigung, z. B. durch Kalk, aussetzen muß, wobei sich schwacher Chlorkalk bildet und natürlich viel Verlust entsteht.

Eine besondere Art Anoden wird von Fitzgerald und Falconer (Engl. Pat. Nr. 1246, 1890) unter dem Namen „Lithanode“ beschrieben, welche das Platin oder die Kohle ersetzen soll. Sie werden durch Chlor nicht angegriffen und zerbröckeln nicht im Gebrauche. Diese Anoden bestehen aus Bleisuperoxyd, und sind besonders zur Zersetzung von Chlormagnesium und Chlorcalcium bestimmt. Das Patent Nr. 9799, 1892 (S. 597) nimmt hierauf Bezug.

Die Anode von Henneton (Deutsch. Pat. Nr. 68318) besteht aus einem gegen das Bad isolirten Rahmen von gut leitendem Material, der zur Stromleitung dient, und in diesem Rahmen befestigten Drähten aus unangreifbarem, gut leitendem Material, welche zur Bildung der Anodenoberfläche dienen. Der Rahmen wird mit Guttapercha, Glas u. dgl. überzogen.

Richardson (Engl. Pat. Nr. 19953, 1892) richtet Retortenkohle in folgender Weise für Anoden zu. Man sucht Stücke von nahezu gleicher Größe aus und haut sie erforderlichenfalls mit einem Hammer grob zu. Sie werden dann eingekerbt oder durchbohrt, um die Metallverbindung aufzunehmen,

die man dadurch anbringt, daß man die Verbindungsstelle mit Blei vergießt, welches durch seine Contraction beim Erkalten das Metall in innigen Contact mit der Kohle bringt. Das Patent giebt Zeichnungen verschiedener Verbindungen.

Liveing (Engl. Pat. Nr. 3743 und 3744, 1893) befreit die Retortenkohle durch Ausglühen im Chlorstrom von Kohlenwasserstoffen. Zur Herstellung der Anoden legt er Stücke von Retortenkohle auf eine sieb- oder rostförmige Unterlage von nicht leitendem Material, wie Schiefer; die Anodenkammer ist oben geschlossen, und Kohlenstäbe gehen in Stopfbüchsen durch den Deckel hindurch bis zu der auf dem Kofst befindlichen Kohlenschicht. Da auch diese Stäbe sich an den Enden abnutzen, so werden sie durch Federn oder Gewichte in ihren Stopfbüchsen abwärts gedrückt.

Castner (Engl. Pat. Nr. 19809, 1893) erhitzt Retortenkohle durch den elektrischen Strom, wobei sie mit gepulverter Holzkohle umgeben oder sonst wie vor dem Verbrennen geschützt ist. Ein Strom von 350 bis 500 A bringt einen Kohlenstab von 25×25 mm in wenigen Minuten zu blendender Weißgluth. Die Retortenkohle giebt dabei etwas brennbares Gas ab, nimmt 3 bis 7 Proc. an Gewicht ab, schwillt etwas an und nimmt an elektrischer Leitfähigkeit zu.

Girard und Street (Deutsch. Pat. Nr. 78926) wollen in ähnlicher Weise Kohlenelektroden widerstandsfähiger machen, indem sie dieselben im elektrischen Lichtbogen erhitzen, um sie oberflächlich in Graphit zu verwandeln.

Eine Kohlenelektrode mit flüssigem Metallkern patentirt F. M. Lyte (Deutsch. Pat. Nr. 73364; vgl. S. 614). Die Kohle ist röhrenförmig, unten geschlossen und enthält einen Kern aus Blei, Zinn oder anderem Metall oder Legirung, die bei derselben oder niedrigerer Temperatur als das zu reducirende Metallsalz schmilzt, aber nicht so niedrig, daß sich Metall verflüchtigen könnte. Bei Elektrolyse von Bleichlorid z. B. ist Blei das richtige Metall. In diesen geschmolzenen Kern taucht eine Stange aus schwer schmelzbarem Metall (Kupfer oder Eisen), die ganz lose in die obere Oeffnung der Kohle paßt, so daß bei der Erwärmung kein Druck durch die Ausdehnung des Metalls auf das Blei stattfindet; an dieser Stange befindet sich die Klemme für die elektrische Leitung.

Ferrosilicium war von Uelsmann schon früher für Kathoden in Bunsen-Elementen vorgeschlagen worden, wo sie der Salpetersäure widerstehen müssen. Höpfner patentirte dieses Material für Anoden an Stelle von Kohlen oder Platin (Deutsch. Pat. Nr. 68748). Man soll sie durch Gießen oder Schneiden herstellen, oder elektrolytisch auf Kohle, Eisen u. niederschlagen. Dies wird in dem deutschen Patent Nr. 77881 weiter ausgeführt. Man soll eine Kieselsäureschmelze bei einer der des schmelzenden Gußeisens nahe liegenden Temperatur einem elektrischen Strom aussetzen, wobei ein Kohlenstab als Anode und ein Eisenstab als Kathode dient. Der letztere erhält dann einen siliciumhaltigen Ueberzug, der den Strom gut leitet und als säurebeständige Anode dienen kann.

Phosphorchrom, rein oder mit Kohle gemischt, wird von Parker und Robinson (Engl. Pat. Nr. 6007, 1892) für Anoden vorgeschlagen.

Oxydirende Kathoden aus Kupferoxyd wenden an Richardson und Holland (Engl. Pat. Nr. 2296, 1890; 19704, 1891; vgl. S. 578) und Gibbs und Frauchot (Engl. Pat. Nr. 4869, 1893; vgl. S. 626).

In folgenden, früher schon beschriebenen Patenten kommen Elektroden von eigenthümlicher Gestalt vor: Greenwood (S. 576), Rieckmann (S. 581), Craney (S. 583), Koubertie (S. 583), Faure (S. 585), Union Chemical Company (p. 585), Hargreaves und Bird (S. 586), Drake (S. 587), Parker (S. 597), Kellner (S. 598, 607 u. 621), Hermite (S. 600), Atkins und Applegarth (S. 601), Andreoli (S. 622), Gall und Montlaur (S. 625), Spilker (S. 627), Vautin (S. 608 u. 612), Knöfler und Gebauer (S. 622), Sulin (S. 588 u. 613).

Diaphragmen.

Diaphragmen aus Asbest machen Roberts und McGraw (Engl. Pat. Nr. 20111, 1890) in folgender Weise. Asbestpappe wird auf die beiden Seiten eines Asbestgewebes gelegt und das Ganze mit Leinwand überzogen, 24 Stunden lang der Wirkung von Salzsäure von 12° B. ausgesetzt, in der Säure ausgequetscht und gewalzt, mit Wasser gründlich gewaschen und flach gemacht.

Waite (Engl. Pat. Nr. 2586, 1893) macht Diaphragmen, indem er Leim oder Hausenblase in der kleinst möglichen Menge Wasser löst, dazu 15 bis 20 Proc. vom Leim an Kaliumbichromat setzt, Asbest in die Masse einrührt und das Ganze in Platten formt. Genau dasselbe patentirt Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 71378), der hervorhebt, daß der Chromleim für sich zu wenig zäh ist, und daß ein Mischen desselben mit thierischer oder pflanzlicher Faser nicht angeht, weil diese zu schnell zerstört wird, während Asbest ausdauert. Die Fixirung des Chromleims kann durch Belichten oder durch ein Bad von Natriumthiosulfat geschehen.

Andreoli (Engl. Pat. Nr. 12662, 1893) beschreibt Scheidewände aus Asbest, Kieselguhr oder porösem Porcellan, eng zwischen eisernen oder Kohlenkathoden gelagert, mit Anoden aus Retortenkohle. Um die metallische Verbindung bei den letzteren vor Corrosion zu schützen, wird die Kohle mit Bleiglättefett in ein Loch des Deckels eingesetzt, und nach Herstellung der metallischen Verbindung mit Bindfaden umwunden und mit einer Schicht Paraffin überzogen.

Hargreaves und Bird (Engl. Pat. Nr. 18039, 1892) stellen ein Diaphragma oder eine Zelle her, indem sie einen Brei aus Asbest, Pflanzenfasern u. dgl. auf der Innenfläche eines aus Drahtgewebe oder gelochtem Metall bestehenden Gefäßes ablagern und darauf eine zweite Schicht einer steinartigen Substanz, wie Portland-Cement oder Thon und Wasserglas, herstellen. Das Metall des Gefäßes bildet die Kathode, und der damit in directer Verührung stehende Theil des Diaphragmas ist besonders porös gemacht, um das Freiwerden des Wasserstoffs zu begünstigen.

Im englischen Patente Nr. 5198, 1893 schreiben sie vor, auf dem Drahtgewebe zuerst ein Gemenge von Kalk mit Asbest abzulagern, zu trocknen und dann in Wasserglas zu tauchen, welches ein unlösliches, dem Drahtnetz fest anhängendes Silicat giebt. Im Patent Nr. 14131, 1893 wird statt des Wasserglases Natriumphosphat angeführt und werden noch andere Abänderungen der Behandlung beschrieben.

Wiernik (Deutsches Gebrauchsmuster Nr. 17 858 vom 2. Sept. 1893; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 298) verwendet ein Asbestgewebe, welches in zwei oder mehr Lagen auf einander gelegt wird und welches unter Umständen zwischen diesen Lagen dünne, durch Druck oder sonst wie zumhaften gebrachte Schichten von porösen, wenig Leitungswiderstand bietenden Stoffen, wie Asbestfaser, Kieselguhr, Kaolin zc. enthält. Fig. 224 zeigt ein solches Diaphragma wie oben, Fig. 225 im Querschnitt, bestehend aus drei Asbestgewebelagen *a*, *b* und *c*, zwischen denen Asbestfasern in dünner Schicht bei *d* und *e* untergebracht sind. *f* ist eine um den Rand des Diaphragmas laufende Einfassung aus Gewebe u. dgl. Diese Diaphragmen sind sehr dünn und daher porös und leicht durchlässig für den elektrischen Strom, dabei vollkommen undurchlässig für Flüssigkeiten oder Gase, unangreifbar und sehr dauerhaft; auch sind sie genügend steif und fest, um in praktischer Größe ohne Zuhilfenahme von isolirenden Haltevorrichtungen verwendbar zu sein.

Fig. 224.

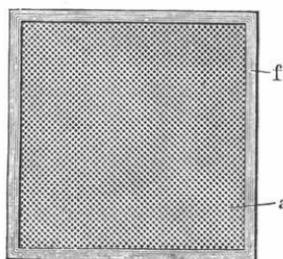


Fig. 225.

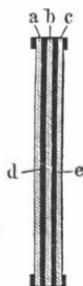
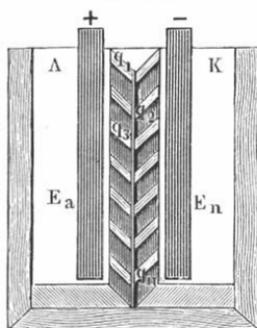


Fig. 226.



Waite (Engl. Pat. Nr. 13756, 1894) will Asbest-Diaphragmen, die auf einer Kathode von Drahtgewebe ruhen, durch eine Schicht Sand dagegen schützen, daß Wasserstoffgas in die Anodenkammer durchsickern kann, und sie dadurch auch vor der corrodirenden Wirkung des Chlors bewahren.

Riquelle (Deutsch. Pat. Nr. 76704) stellt poröse Zellen her, indem er Asbestgewebe in siedendes Wasser taucht, dann allseitig mit einem Brei aus Kaolin überzieht, zwischen Walzen bringt, in Stücke zerschneidet, diese zu nahtlosen Hohlkörpern preßt und schließlich in Defen wie Porcellan brennt.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Deutsch. Pat. Nr. 73 688) versehen die osmotischen Diaphragmen (aus Asbest) auf einer oder beiden Seiten mit jaloufieartigen Streifen *q* (Fig. 226) aus dichtem, nicht osmotischem Material. Die Streifen gehen schräg nach oben, in der Art, daß der tiefste Punkt eines Streifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächst unteren Streifens. Dies schützt die osmotische Platte gegen die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsproducte, indem die Gasblasen durch die undurchlässigen Jalousien nach oben gedrängt werden; daher gestattet ein dünnes, geringen Leitungswiderstand bietendes Diaphragma doch eine ausreichende Trennung der Zersetzungsproducte. *A* ist die Anodenkammer, *B* die Kathodenkammer, *P* die Asbestplatte.

Auf ganz ähnlichem Princip beruht das System von J. C. Richardson (Engl. Pat. Nr. 12 857, 1893).

Kilian, Rathenau, Suter und die Elektrischen Werke, Berlin (Engl. Pat. Nr. 15 276, 1894) construiren säure- und alkalifeste Diaphragmen aus durchlässigen Membranen, wie Pergamentpapier, Glaswolle, Asbest, Pappe u. dgl., die in Rahmen zwischen parallelen Gitterstäben aus säurefestem Material, wie Glas, Porcellan u. dgl. gehalten werden. Die Stäbe sind in Furchen oder Ruthen der quadratischen, kreisrunden oder ovalen Rahmen befestigt. Die Membranen sind um diese Rahmen straff herumgespannt und werden durch äußere Rahmen aus demselben Material mittelst Summiringen oder durch Umwindung mit Draht befestigt. (Das deutsche Patent ist von Pieper entnommen, Nr. 78 732; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 85; vermuthlich sind diese Diaphragmen in der neuen Fabrik der Deutschen Electricitätsgesellschaft in Bitterfeld eingeführt.)

Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 80 454) will sehr widerstandsfähige Diaphragmen dadurch herstellen, daß er die Kathode mit einer dünnen Asbestlage (Tuch oder Pappe) bedeckt, auf der ein Thonrahmen liegt, der mit feinem Sand, Salz u. dgl. ausgefüllt ist. Dieses Material dringt in die Asbestlage ein, füllt die Zwischenräume aus und drängt sie dicht gegen die Kathode, so daß kein Gas dazwischen eindringen und kein Verschieben eintreten kann. Dies verhindert das Eindringen von Wasserstoff in den Anodenraum und die Bildung explosiver Gasgemische aus Cl und H.

Diaphragmen aus Albumin macht Rieckmann (Deutsch. Pat. Nr. 63 116) durch Aufgießen einer Lösung von 1 Thl. Blutalbumin in 2 Thle. Wasser von 30° auf eine gelöste Glasplatte, Zudecken mit einer zweiten solchen Platte, Coaguliren des Albumins durch trockenen Dampf in einem Trockenschrank und Wegnehmen der Platten. Stärkere Diaphragmen bekommt man durch Tränken von Papier mit der Albuminlösung und Coaguliren. [Vgl. Le Sueur's Diaphragmen, S. 580.]

Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 65 656) macht Diaphragmen durch Ueberziehen von Filz, Papier, Leder u. s. w. mit Collobien und darauf folgendes Waschen mit Wasser, wodurch sie porös werden.

Caldwell (Engl. Pat. Nr. 21 631) will als Diaphragma Krystalle des zu zerlegenden Salzes selbst anwenden, die mittelst horizontaler Streifen von Glas, Porcellan u. dgl., nach Art von Jalousien, zu einer senkrechten Mauer aufgebaut werden.

Diaphragmen aus Portlandcement. Breuer (Engl. Pat. Nr. 19 775, 1892) will an Stelle der bald unbrauchbar werdenden Diaphragmen aus porösem Thon solche setzen, welche aus nicht angreifbarer, poröser Cementsubstanz bestehen. Hierfür giebt er vier verschiedene Anweisungen. 1. Gesiebte Stückchen von Braunstein oder Koks, 4 bis 8 mm dick, werden sorgfältig mit dem gleichen Gewichte von natürlichem oder künstlichem Portlandcement gemischt, mit Wasser zu dickem Teig angemacht, geformt und sind nach dem Erhärten sofort brauchbar. Obige Korngröße des Bimssteins oder Koks paßt für Diaphragmen von 10 bis 15 mm Dicke und wird bei anderen

Dicken diesen angepaßt. 2. 35 Liter gepulvertes Steinsalz (oder andere lösliche Salze) werden mit 65 Liter Cement gemischt, zu dickem Teig angemacht und nach dem Erhärten ausgelaugt. 3. 50 Liter Cement werden mit 36 Liter einer Lösung von 250 g Steinsalz in 1 Liter Wasser und 14 Liter Salzsäure gemischt, und im übrigen wie bei Nr. 2 verfahren. Statt Steinsalz kann man andere Salze, statt Salzsäure andere Säuren nehmen. 4. 100 Liter Cement werden mit 2 kg zerschnittenen Kuhhaaren oder Wollengarn innig gemischt, mit Wasser zu Teig gemacht und geformt. So geformte Diaphragmen besitzen nach dem Erhärten solche Porosität, daß sie dem Strome keinen großen elektrischen Widerstand entgegensetzen; im Gebrauche löst sich das Haar oder die Wolle allmählig in der Flüssigkeit auf und macht die Platten noch poröser.

Carmichael (Deutsch. Pat. Anm. C. Nr. 5055, 1894) stellt Cement-Diaphragmen in poröser Form her, dadurch, daß er ein Gewebe (bei chlorausgebenden Substanzen ein Asbestgewebe) mit Portlandcement tränkt, in Platten, Cylinder u. dgl. formt und trocknen läßt. Auch kann man aus dem Cement und der Faser eine Art Filz herstellen und diesen in beliebige Formen bringen.

Parker (Engl. Pat. Nr. 6605, 1893) will Diaphragmen von haltbarerem Art als sonst aus Flußspath oder Kryolith darstellen, die nach Art der Schlackenwolle in ein wolliges Material verwandelt und dann in Form von Geweben gebracht oder sonst wie zum Auskleiden von durchlöchernten Gefäßen benutzt werden.

Diaphragmen aus Kalksteinblöcken oder aus einem angefeuchteten und in Formen gepreßten Gemische von Kalksteinpulver und gebrannter Magnesia verwenden die Anciennes salines domaniales de l'Est (Deutsch. Pat. Nr. 82352). Solche Diaphragmen sollen bei der Elektrolyse von Chloralkalien geringen Leitungswiderstand geben und von praktischer unbegrenzter Dauer sein, da sie von den Producten der Elektrolyse nicht angegriffen werden.

Häußermann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 393) macht als Diaphragmen-Material auf die von Puskall (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 1159) in der Berliner königl. Porcellan-Manufactur dargestellte, den Chemikalien vollständig widerstehende, dabei sehr durchlässige Porcellanmasse aufmerksam, für die allerdings auf ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck noch keine Prüfungsergebnisse bekannt waren. Genauere Versuche hierüber veröffentlichten Häußermann und Fein in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9; vgl. auch S. 629. Die Puskall'schen Zellen erleiden durch viertägiges Digeriren mit 15 procentiger Natronlauge bei 90° keine sichtbare Veränderung und lassen nur ganz geringe Mengen von Thonerde und Kieselsäure in Lösung gehen. Die Versuche mit Elektrolyse von Kochsalzlösungen zeigen, daß der Widerstand dieser Zellen bei steigender Temperatur geringer wird und daß sie insbesondere bei Anwendung von Retortenkohle (gegenüber der künstlichen „elektrischen Kohle“) günstigere Resultate als die gewöhnlichen Thonzellen ergeben.

Kellner (Deutsch. Pat. Anm. K. 11678, 1894; Engl. Pat. Nr. 7801, 1894) will Diaphragmen für Elektrolyse von Kochsalzlösungen aus Seife herstellen, welche die Diffusion von Natrium in die Anodenzelle so gut wie vollständig verhindert, da die Seife sowohl in Kochsalzlösung wie in Natronlauge unlöslich ist. Zu diesem Zwecke wird die Seife einfach in Platten von der ge-

wünschten Größe gegossen, oder aber auf eine Unterlage von Glaswolle gegossen, oder eine Seifenplatte zwischen zwei Platten aus Asbestpappe oder -Gewebe eingelegt.

Bein (Engl. Pat. Nr. 21 838, 1894) verwendet die bei der Elektrolyse entstehende Zwischenschicht von Flüssigkeit zur Trennung der an den beiden Elektroden gebildeten Zersetzungsproducte. Diese Trennungsschicht wird durch passende Mittel bemerklich gemacht; wenn sie im Begriffe steht, zu verschwinden, so führt man eine undurchdringliche Scheidewand ein oder aber man führt die Producte der Elektrolyse ab.

Bamberg (Engl. Pat. Nr. 20 413, 1891) will alle porösen Diaphragmen vermeiden; er wendet eine massive Scheidewand zwischen den beiden Kammern an, mit Verbindungsröhren, deren oberes Ende sich unter dem Flüssigkeitspiegel befindet, während sie unten in die nächste Kammer übergehen, so daß die Gase nicht hindurchgehen.

In folgenden der früher erwähnten Patente kommen als Bestandtheile der dort beschriebenen Apparate Diaphragmen von eigenthümlicher Gestalt vor: Greenwood (S. 576), Cutten (S. 579), Le Sueur (S. 580), Kellner (S. 583), Craney (S. 584), Roberts (S. 587), Hempel (S. 591), Marx (S. 593), Chemische Fabriken Leopoldshall (S. 597), Sindings-Larsen (S. 605), Kellner (S. 605), Höpfner (S. 617), Hurter (S. 627).

Einunddreißigstes Capitel.

Statistisches.

In Folgendem geben wir zunächst einige Nachträge zu Bd. I, zur Statistik des Verbrauchs an Schwefel und Schwefelkies und anderen die Schwefelsäurefabrikation betreffenden Daten, theils aus Rothwell's Mineral Industry für 1893 und 1894, theils aus Dammer's Handb. d. chem. Technol., Bd. I (1895). Soweit die Angaben der letzteren Quelle auf „Handelsberichten“ und „Schätzungen“ beruhen, sind sie allerdings mit Vorsicht aufzunehmen. So ist z. B. bei Dammer angegeben, daß in Norwegen der Verbrauch an Schwefelkies Null sei, während dort eine mit Schwefelkies arbeitende Schwefelsäurefabrik in Stavanger besteht, die ich selbst 1890 besucht habe und die noch heute arbeitet. Ähnliches kann ich über Spanien und Portugal aussagen; in beiden Ländern bestehen Schwefelkies verarbeitende Säurefabriken.

Schwefel.

(Vgl. Statistik bis 1888, Bd. I, S. 13.)

Production in metrischen Tonnen:

	1889	1890	1891	1892	1893
Sicilien	327 672	328 024	347 568	—	—
Ganz Italien . .	371 494	369 239	395 528	418 535	417 671
Anderere Länder .	50 326	61 488	61 605	56 638	—
Zusammen	421 820	430 727	457 133	475 173	

Dies versteht sich ohne Inbegriff des aus den Leblanc=Sodarückständen wiedergewonnenen Schwefels.

Raffinirt wurde in Italien selbst im Jahre 1890 50 537 Tonnen in 16 Raffinerien.

Die Preise des sicilianischen Schwefels betragen pro Tonne in Lire:

Jahr	Lire	Jahr	Lire
1860	120	1885	83
1865	123	1890	77
1870	121	1891	113
1875	142	1892	95
1880	100	1893	72

Ausfuhr aus Sicilien nach:

	1890	1891	1892	1893	1894
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
Frankreich	73 596	58 262	77 424	91 722	51 648
Großbritannien	28 701	26 682	24 739	25 286	20 108
Deutschland	15 611	12 067	18 668	17 531	14 912
Oesterreich	16 594	15 491	13 499	13 807	10 417
Rußland	14 388	12 753	11 186	19 174	16 308
Amerika (Ver. St.).	111 198	101 579	89 558	89 044	95 956
Anderer Länder	68 620	42 543	56 008	54 303	44 777
Im Ganzen	328 708	269 377	291 082	310 867	254 136

Diese Zahlen zeigen sehr deutlich den Einfluß des Claus=Chance=Verfahrens; England führte im Jahre 1883 noch 41 788 Tonnen Schwefel aus Sicilien ein. Einfuhr daselbst 1893: 25 757 Tonnen; 1894: 23 396 Tonnen.

Production von Schwefel in Japan. Im Jahre 1891 wurde producirt 44 505 Tonnen, wovon 21 923 Tonnen raffinirt wurden. Zur Ausfuhr kam:

1890: 20 724 Tonnen, davon nach Amerika	17 807
1891: 21 108 " " " "	19 068
1892: 14 589 " " " "	11 446

Der Rest des Exports ging nach China.

Die Vereinigten Staaten producirten an Schwefel:

1892	1656 Tonnen
1893	1219 "
1894	441 "

Dasselbe Land importirte an Schwefel:

	Rohes	Blumen	Raffinirtes
1890	131 096	12	103 Tonnen
1891	116 971	206	10 "
1892	100 938	158	26 "
1893	107 601	241	41 "
1894	124 467	165	41 "

Schwefelkies.

(Vgl. Bd. I, S. 27 u. 813.)

Im Deutschen Reiche wurde (in metrischen Tonnen)

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Ausgeführt	Verbraucht
1890 . . .	122 372	209 477	8 276	323 573
1891 . . .	128 288	238 644	9 393	357 539
1892 . . .	113 461	218 272	9 951	321 782
1893 . . .	121 334	274 766	15 889	380 211

In Großbritannien (in engl. Tonnen zu 1016,65 kg):

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Verbraucht
1890 . . .	16 018	656 891	672 909
1891 . . .	15 463	616 227	631 690
1892 . . .	14 000	604 411	618 411
1893 . . .	15 837	612 818	
1894 . . .	15 523	616 050	

Die Zahl der Schwefelsäurefabriken in Großbritannien und Irland betrug 1892: 226; 1893: 219; 1894: 212.

In Frankreich (in metrischen Tonnen):

Jahr	Gefördert	Eingeführt	Ausgeführt	Verbraucht
1890 . . .	229 661	39 553	15 908	253 306
1891 . . .	246 827	45 457	12 120	280 164
1892 . . .	230 480	47 502	22 455	255 527

Förderung und Verbrauch aller Länder an Schwefelkies
im Jahre 1890 (nach Dammer's Handbuch):

	Gefördert Tonnen	Verbraucht Tonnen
Deutschland	122 372	323 573
Oesterreich-Ungarn	111 381	69 814
Belgien	5 051	28 831
Holland	—	8 820
Frankreich	229 661	253 306
Großbritannien	16 018	672 909
Italien	14 755	14 755
Norwegen	56 000	? 1)
Schweden	1 135	2 135
Portugal	73 230	? 1)
Spanien	885 635 2)	? 1)
	1 515 238	1 374 143

1) Vgl. S. 639.

2) Hierzu kommen in Spanien 1271 000 Tonnen, die an Ort und Stelle abgeröstet werden, unter Entweichen der Gase in die Luft.

	Gefördert Tonnen	Verbraucht Tonnen
Uebertrag	1 515 238	1 374 143
Rußland	16 000	18 200
Schweiz	158	3 658
Vereinigte Staaten	113 652	228 652
Canada	44 671	20 000
Audere Länder	?	45 066
	1 689 719	1 689 719

In Großbritannien wurden 1894 309 268 Tonnen Pyritrückstände auf Kupfer verarbeitet und daraus 14 013 Tonnen Kupfer, 1790 Unzen Gold und 311 413 Unzen Silber gewonnen.

Zinkblende. Die Bd. I, S. 56 kurz erwähnten Analysen von Minor seien hier ausführlicher mitgetheilt:

Schwefel	30,24	27,94	22,11	21,05
Zink als ZnS	27,73	27,17	34,46	31,16
Zink in anderer Form	5,03	4,75	5,83	6,65
Eisen	15,98	13,12	2,06	2,33
Gangart (durch Diff.)	21,02	27,02	35,54	38,81

Der Durchschnittsgehalt der in Deutschland verarbeiteten Blende ist 26 Proc. S. Die Förderung an Blende betrug in metrischen Tonnen:

Jahr	In Preußen
1890	362 464
1891	378 082
1892	407 987

Hiervon wurden 1894 circa 160 000 Tonnen auf Schwefelsäure verarbeitet.

Schwefelsäureproduction.

Nach Zurißch (in Dammer's Handb. I, 206) berechnet sich die Production des Deutschen Reiches in Tonnen H_2SO_4 aus folgenden Materialien:

	Schwefelkies	Gemischte Erze	Zinkblende	Schwefel	Zusammen
1890.	391 211	34 120	58 820	7810	494 960
1891.	435 950	33 000	60 000	7500	536 450
1892.	394 400	33 000	62 000	7000	496 400

(1893 belief sich die Gesamtproduction auf 506 624 Tonnen.)

Die Gesamtproduction aller Länder berechnet Zurißch nach zum Theil sehr zweifelhaften, anscheinend zu hohen Annahmen für das Jahr 1890 in

Europa	2 152 000	Tonnen	H ₂ SO ₄
Amerika	665 000	„	„
	<hr/>		
	2 818 000	Tonnen	H ₂ SO ₄

Der Verbrauch an Schwefel aus allen Quellen in den Vereinigten Staaten wird in Rothwell's Min. Ind. 1894, p. 547 für 1893 wie folgt angegeben:

		Reinschwefel
107 661	Tonnen (1017 kg)	Rohschwefel importirt
1 200	„	im Lande producirt.
221 000	„	Schwefelkies importirt.
95 000	„	„ im Lande gefördert.
		<hr/>
		Insgesamt 255 514

[Hierbei ist Zinkblende nicht mit eingerechnet, die, wie ich aus eigener Anschauung weiß, dort in erheblicher Menge zur Schwefelsäureproduction verwendet wird. Man vergleiche auch die später bei Soda gemachten Angaben.]

Ueber Schwefelsäureproduction in Italien macht Candiani einige Angaben (Chem. Ind. 1895, S. 153). Dort bestehen zur Zeit 24 Fabriken mit zusammen 108 000 cbm Kammerraum, von denen 13 nur für den eigenen Bedarf an Superphosphat arbeiten. Alle verwenden ausschließlich Schwefelkies, theilweise von Spanien eingeführt.

Statistik der Salpetersäurefabrikation.

Eine solche ist bisher nur von Jurisch (Chem. Ind. 1894, S. 222) für Deutschland versucht worden. Es hätte aber gar keinen Sinn, seine Zahlen hier wiederzugeben, da sie auf einer völlig willkürlichen Schätzung des „möglichst weise“ in der Landwirtschaft zu Düngzwecken verbrauchten Salpeters beruhen, und z. B. ein Irrthum von 10 Proc. in der letzteren Zahl einen solchen von 75 Proc. in der für Salpetersäurefabrikation angenommenen verursachen würde!

Statistik der Soda- und Chlor-Industrie.

Die statistischen Angaben, welche in der 1. Aufl. dieses Buches Bd. II, S. 691 bis 698 gemacht sind und bis 1877 gehen, sollen hier nicht wiederholt werden, obwohl auch diese Zahlen nicht ohne Interesse sind, und sei hier im Wesentlichen nur neuere Statistik gegeben.

Deutschland. Den Umfang der deutschen Sodaproduction kann man aus den Bd. II, S. 15 angegebenen Zahlen für die zur Fabrikation von Sulfat und Soda verwendeten Mengen von Salz nicht entnehmen; denn diese enthalten einerseits das Salz, welches nur in Sulfat, nicht in Soda verwandelt wurde, andererseits aber ist darin die sehr große, direct zur Ammonialsodafabrikation verwendete Menge von Salzsole nicht mit inbegriffen. Diese Zahlen dürfen daher mit den Bd. II, S. 17 für Großbritannien gegebenen nur so weit ver-

glichen werden, als diese für Leblanc-Soda und Sulfat besonders aufgeführt sind, aber nicht mit dem Gesamtquantum, welches bei Großbritannien auch das für Ammoniakfoda in Form von Soole verbrauchte Salz schätzungsweise umfaßt.

Die Gesamt-Soda-Production Deutschlands wird von Hasenclever in verschiedenen Mittheilungen in der Chem. Ind. folgendermaßen geschätzt, und zwar umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3 (was bei Vergleichung mit den unten zu gebenden Zahlen für Großbritannien nicht zu übersehen ist, da bei diesen die calcinirte Soda nur auf 82 Proc., die kaustische auf 102 Proc., die krystallisirte auf 36 Proc. und das Bicarbonat auf 65 Proc. Na_2CO_3 zu rechnen ist):

1877	42 500 Tonnen
1883	56 200 Leblanc-Soda	} 115 300 "
	59 100 Ammoniakfoda	
1890	30 000 Leblanc-Soda	} 195 000 "
	165 000 Ammoniakfoda	
1894	schätzte man sie auf	
	40 000 Leblanc-Soda	} 250 000 "
	210 000 Ammoniakfoda	

Ein- und Ausfuhr von Chemikalien in Deutschland
(in metrischen Tonnen):

	1884		1885		1886	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Natron	3 615	1 642	3 261	1 346	2 031	1 467
Chlorkalk	6 339	898	6 178	432	5 630	330
Bicarbonat	457	207	471	315	472	305
Soda, calcinirte . .	3 765	11 082	2 023	11 981	1 322	11 485
„ rohe u. krystallisirte	6 677	4 639	6 103	5 321	1 216	6 101
Schwefelsaures Natrium	—	—	1 719	15 000	1 262	16 980
Salzjäure	2 204	9 820	4 670	9 622	2 637	9 064
Schwefel	11 100	439	11 664	640	12 663	559
Schwefelsäure . . .	7 129	16 135	6 378	17 342	6 603	18 686
Chlorsaures Kali u. Natron	—	—	731	94	915	109

	1887		1888		1889		1890	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Natron . . .	1 821	1 794	1 389	1 303	1 165	1 071	710	1 384
Chloralk . . .	3 450	475	5 257	746	4 716	807	6 647	552
Bicarbonat . . .	506	298	594	272	726	199	514	286
Soda, calcinirte	1 439	15 704	1 192	17 671	402	10 527	333	26 921
„ rohe und krySTALLisirte	530	5 582	233	5 676	72	3 364	82	4 902
Schwefelsaures Natrium . . .	1 861	23 699	3 227	23 457	1 467	24 225	899	23 534
Salzsaure . . .	2 451	7 926	3 430	7 029	3 593	6 216	4 958	8 066
Schwefel . . .	13 083	560	16 674	556	18 945	822	17 594	806
Schwefelsaure . . .	7 393	17 137	8 708	15 404	6 712	15 212	8 801	16 852
Chlorsaures Kali und Natron . . .	837	128	782	300	727	339	550	505

Ein- und Ausfuhr in Deutschland (in metrischen Tonnen):

	1891		1892		1893		1894	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Schwefel, roh u. gereinigt . . .	17 172	1 037	19 518	900	23 060	657	20 267	672
Schwefelkies, einschließlich Maunersz . . .	238 643	9 393	218 272	9 951	274 766	15 889	—	—
Natron . . .	349	3 112	417	5 819	376	4 908	323	6 553
Soda, roh und krySTALLISIRT . . .	90	7 875	293	3 838	242	2 496	318	1 664
Soda, calcinirte	199	35 330	148	34 579	420	30 433	753	33 556
Natron, doppelt kohlen-saures . . .	370	333	319	274	343	253	261	294
Natron, schwefel- saures (kryST., calc., saures)	923	27 881	2 164	32 785	452	37 103	655	36 657
Salzsaure . . .	4 812	10 312	4 370	11 761	3 679	10 495	3 561	10 577
Schwefelsaure . . .	7 189	16 625	6 934	20 343	5 747	18 112	9 019	19 954
Chloralk (trocken und flüßig) . . .	5 430	1 356	2 943	3 569	1 926	3 460	1 380	3 558
Chlor-saures Kali und Natron . . .	557	449	555	681	764	850	661	956

Ein deutliches Bild der Entwicklung der Sodafabrikation in Deutschland giebt folgende von Hasenclever (Chem. Ind. 1891, S. 191) aufgestellte Tabelle, von mir selbst von 1891 ab ergänzt, in der die Differenzen zwischen Ein- und Ausfuhr für alle Sodaproducte (calcinirte, kaustische, krystallisirte Soda und Bicarbonat), sowie dieselben umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3 , in metrischen Tonnen angegeben sind:

Jahr	Calcinirte Soda		Kaustische Soda		Krystallisirte Soda		Bicarbonat		Summa auf 100 Proc. re-ducirt	
	Einj. mehr	Ausf. mehr	Einj. mehr	Ausf. mehr	Einj. mehr	Ausf. mehr	Einj. mehr		Einj. mehr	Ausf. mehr
1872	7 513	—	1 331	—	10 977	—	238	—	12 241	—
1873	10 104	—	1 858	—	12 306	—	472	—	16 093	—
1874	15 413	—	3 751	—	11 040	—	404	—	22 638	—
1875	16 064	—	5 980	—	11 381	—	517	—	26 104	—
1876	14 212	—	7 831	—	13 253	—	503	—	27 500	—
1877	14 530	—	7 985	—	10 679	—	510	—	26 787	—
1878	14 111	—	9 275	—	9 219	—	452	—	27 474	—
1879	15 911	—	6 887	—	10 686	—	366	—	26 475	—
1880	6 061	—	9 373	—	10 053	—	263	—	20 512	—
1881	6 310	—	5 266	—	10 833	—	327	—	16 132	—
1882	5 598	—	6 134	—	7 332	—	297	—	15 251	—
1883	887	—	4 748	—	2 076	—	206	—	7 917	—
1884	—	7 318	1 973	—	2 037	—	250	—	—	3 305
1885	—	8 692	2 299	—	282	—	112	—	—	6 270
1886	—	9 150	676	—	—	1 759	120	—	—	10 204
1887	—	14 095	33	—	—	1 818	150	—	—	15 730
1888	—	16 196	103	—	—	1 959	231	—	—	17 925
1889	—	18 860	112	—	—	1 199	379	—	—	19 548
1890	—	26 083	—	810	—	1 735	163	—	—	28 465
1891	—	35 131	—	2 763	—	7 785	37	—	—	40 520
1892	—	34 431	—	5 402	—	3 545	45	—	—	41 470
1893	—	29 013	—	4 532	—	2 254	90	—	—	34 622
1894	—	32 803	—	6 230	—	1 346	—	33	—	40 089

Chlorkalk. Deutsche Ein- und Ausfuhr in Tonnen:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
			Ueberschuß	Ueberschuß
1882	5 817	377	5 440	—
1883	5 127	671	4 456	—
1884	6 339	898	5 441	—
1885	6 179	432	5 747	—
1886	5 630	300	5 330	—
1887	3 450	475	2 975	—
1888	5 257	745	4 512	—
1889	4 716	807	3 907	—
1890	6 647	552	6 093	—
1891	3 430	1 356	2 074	—
1892	2 943	3 569	—	626
1893	1 926	3 460	—	1 534
1894	1 380	3 558	—	2 178

Bei Betrachtung dieser Zahlen darf natürlich nicht übersehen werden, daß der innere Verbrauch Deutschlands, der hier gar nicht zum Ausdruck kommt, während der Berichtsperiode ganz gewaltig gestiegen ist.

Großbritannien. Die in den Jahren 1852 bis 1892 zur Sulfat- und Sodafabrikation verwendeten Mengen von Salz sind Bd. II, S. 17 angeführt worden, getrennt für das Leblanc- und Ammoniakverfahren. Hier seien noch die Zahlen für 1893 und 1894 nachgetragen, aus denen erhellt, daß die seit 1891 (wo 855 029 Tonnen Salz verbraucht wurden) eingetretene Abnahme der Sodaproduction stetig fortschreitet. Die Production von Ammoniak soda nimmt immer noch zu, aber diejenige von Leblanc-Soda ist geringer als in irgend einem Jahre seit 1874.

Es wurden Tonnen Salz zersetzt für:

	1893	1894
Leblanc-Verfahren	467 562	434 298
Ammoniak-Verfahren	349 609	361 603
Insgesamt	817 171	795 901

Die Zahl der Sodafabriken in Großbritannien betrug 1894: 71.

Folgende Tabelle giebt nach den amtlichen Ausweisen die Statistik der Soda- und Chlorkalkproduction für Großbritannien in englischen Tonnen. Die calcinirte Soda ist dabei auf 48° engl. = 82 Proc. Na_2CO_3 , die kauftische Soda auf 60° = 102,6 Proc. Na_2CO_3 reducirt.

Jahr	Calcinierte Soda		Krystalljoda 21°	Kauftische Soda 60°	Bicarbonat 38°	Chlorkalk, und dessen Aequi- valent an Chlorj. Kali
	Leblanc 48°	Ammoniac 48°				
	1877	217 556				
1878	196 876	11 116	170 872	84 642	11 756	105 044
1879	230 683	15 526	185 319	86 511	13 083	115 290
1880	266 093	18 800	192 926	106 384	13 539	131 606
1881	238 687	20 400	203 773	108 310	12 853	135 826
1882	233 213	39 000	180 846	116 864	14 115	135 170
1883	227 284	52 750	188 678	119 929	13 609	141 868
1884	204 072	61 480	182 567	141 639	14 576	128 651
1885	184 597	77 530	202 705	144 954	15 179	132 761
1886	165 782	85 000	182 379	153 884	15 083	136 234
1887	255 272		?	169 463	?	139 935
1888						
1889						
1890						153 000

Leider hören von 1887 die Statistiken der British Alkali Maker's Association auf, oder werden jedenfalls auch auf Anfrage nicht mehr mitgetheilt.

Ausfuhr von Chemikalien aus England.

Alkali (d. h. calcinierte, kauftische, krystallisirte Soda und Bicarbonat):

	1893 Tonnen	1894 Tonnen
Nach Rußland	15 265	9 929
„ Schweden und Norwegen	6 665	6 787
„ Deutschland	6 715	6 367
„ Holland	4 470	5 269
„ Frankreich	2 360	2 317
„ Spanien	11 560	15 407
„ Italien	9 955	10 789
„ Vereinigte Staaten	173 325	166 834
„ Australien	7 085	11 532
„ Engl. Nordamerika	10 820	11 718
„ Andere Länder	43 415	52 022
	291 635	298 971

Chlorkalk.

Nach Vereinigte Staaten	39 330	39 327
„ Andere Länder	27 055	25 216
	66 385	64 543

An chlorsaurem Kali nahm allein Japan 1893 von England 1504 Tonnen (außerdem von Deutschland 54, andersher 17 Tonnen).

Preise der Krystallsoda in England:

Jahr	Preis pro Tonne			
	Pfd.	Strl.	Sch.	d.
1800	44	10	—	—
1810	59	10	—	—
1820	36	10	—	—
1830	18	5	—	—
1840	10	2	6	—
1850	5	10	—	—
1860	6	15	—	—
1868	4	2	6	—
1878	3	12	6	—
1886	2	15	—	—
1889	2*	2	6	—

Preise der calcinirten 48grädigen Soda in Liverpool¹⁾:

Jahr	Preis pro Tonne			
	Pfd.	Strl.	Sch.	d.
1830	26	10	—	—
1839 bis 1840	15	—	—	—
1878	5	10	—	—
bis	6	—	—	—
1886	4	—	—	—
1891	4	15	—	—

Preis des Chlorkalks in England¹⁾:

Jahr	Preis pro Tonne			
	Pfd.	Strl.	Sch.	d.
1799	168	—	—	—
1805	120	—	—	—
1815	80	—	—	—
1830	20	—	—	—
1850	13	15	—	—
1868	10	12	—	—
1878	5	—	—	—
1886	5	17	6	—
1891	6	10	—	—

¹⁾ Chem. Jnd. 1891, S. 355.

Frankreich. Für Frankreich stellen sich die in der Sodafabrikation verbrauchten Salz mengen wie folgt (in metrischen Tonnen):

Jahr	Sulfat- und Leblanc-Verf.	Ammoniak- Verfahren	Zusammen
1878. . .	117 015	32 891	149 906
1879. . .	118 770	43 640	162 410
1880. . .	125 317	47 952	173 269
1881. . .	127 230	60 023	187 253
1882. . .	123 911	72 174	196 085
1883. . .	125 655	85 854	211 518
1884. . .	125 695	97 491	223 186
1885. . .	126 990	120 551	247 541
1886. . .	120 001	141 181	261 182
1887. . .	112 024	152 202	264 226
1888. . .	107 020	155 902	262 992

Ein- und Ausfuhr für Frankreich (in metrischen Tonnen):

	1889		1890		1891		1892	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Salzsäure . . .	5 038	4 103	3 334	3 134	3 906	1 975	3 872	1 517
Salpetersäure .	443	546	713	549	724	606	809	675
Schwefelsäure .	6 758	13 191	3 545	5 687	2 948	3 116	3 012	3 437
Kaufstische Soda	3 291	5	2 058	348	1 218	1 455	242	510
Rohsoda und natürl. Soda	59	1 494	8	178	45	2 640	16	1 088
Calcinirte Soda	407	5 226	361	3 118	521	2 300	574	2 433
Kry stall soda . .	302	27 167	1 501	30 691	205	25 548	68	26 558
Bicarbonat . . .	303	203	380	43	576	37	649	100
Chlorfalk	—	—	—	—	792	5 245	690	8 917
Chilisalpeter . .	—	—	—	—	178 885	6 450	199 946	7 641
Natriumsulfat . .	2 240	11 772	42	14 067	170	—	157	—
Chlorf. Kali . . .	—	200	—	135	—	254	—	129
Chlorf. Natron und Baryt	—	183	—	171	—	272	—	284

Für die Vereinigten Staaten von Amerika wird folgende Statistik für das am 1. Mai 1890 endende Fiskaljahr gegeben (Oil, Paint & Drug Reporter, 1895, No. 6, p. 24 c). Die Gesamtproduktion der Vereinigten Staaten in jenem Jahre wird geschätzt auf

Calcinirte Soda . .	98 801 200 Pfd. =	38 204 metr. Tonnen
Kry stall soda . . .	144 641 705 „ =	58 290 „ „

Bicarbonat . . .	60 678 750 Pfd. =	24 453 metr. Tonnen
Kauftische Soda . .	33 002 720 " =	13 299 " "
Schwefelsäure 50° B. 1 009 683 407	" =	406 901 " "
" 60° B. 20 379 908	" =	8 213 " "
" 66° B. 354 533 657	" =	142 863 " "

(Von obigen Zahlen ist diejenige für Bicarbonat sehr auffallend hoch.)

Northwell's Mineral Industry 3, 98 giebt folgende Zahlen für die Ein- und Ausfuhr nach den Vereinigten Staaten an (in Pfund zu 453 g):

Jahr	Calcinierte und krytallisirte Soda	Kauftische Soda	Bicarbonat	Chloralkali
1890	360 521 656	88 345 462	916 355	105 696 046
1891	347 822 902	68 154 226	1 500 663	108 880 831
1892	361 648 637	54 384 120	1 466 595	109 888 561
1893	348 972 506	52 116 492	1 380 426	98 618 147
1894	219 517 064	46 554 322	—	96 256 251

Chlorsaures Kali:

1893.	3 881 791 Pfd.
1894.	4 599 969 "

Gesamtproduction der Erde.

Soda. Im Jahre 1882 schätzte sie Weldon (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 2), umgerechnet auf 100 Proc. Na_2CO_3 :

	Leblanc- Soda	Ammoniak- soda	Insgesamt
England.	380 000	52 000	432 000
Frankreich	70 000	57 125	127 125
Deutschland.	56 000	44 000	100 500
Oesterreich	39 000	1 000	40 000
Belgien	—	8 000	8 000
Vereinigte Staaten	—	1 100	1 100
	545 500	163 225	708 725

Seitdem haben sich die Verhältnisse in den Hauptindustrielländern stark geändert, wie die früher gegebenen Special-Statistiken zeigen. Die Production von England ist, wie die Angaben über den Salzverbrauch zeigen, nicht sehr erheblich gewachsen, diejenige in Frankreich etwas mehr, diejenige von Deutschland aber hat sich um weit über das Doppelte vermehrt (S. 644), und die Vereinigten Staaten sind überhaupt erst später ins Feld gerückt. Heute wird die Gesamtproduction sicher 1 Mill. Tonnen Na_2CO_3 überschreiten.

Chlorkalk und chlorsaure Salze. Eschellmann (Chem. Ind. 1889, S. 2) macht für 1888 folgende Schätzung der Production:

Chlorkalk.

England	142 605	=	49 912	Tonnen Chlor
Continent	40 000	=	14 000	„ „
	<hr/>		<hr/>	
	182 605		63 912	Tonnen Chlor

Chlorsaures Kali.

England	6 000	=	1 737	Tonnen Chlor
Continent	1 500	=	435	„ „
	<hr/>		<hr/>	
	7 500	=	2 172	Tonnen Chlor

Salzjäure 20° B.

Deutschland	148 450	=	49 000	Tonnen Chlor
-----------------------	---------	---	--------	--------------

Dies entspricht einem Gesamtbetrage an Chlor von 115 084 Tonnen, welches in den fertigen Producten enthalten ist, aber ca. 300 000 Tonnen Chlor in den verbrauchten Rohmaterialien entspricht.

Kolb schlägt die Gesamtproduction Europas an Chlorkalk für 1892 auf 220 000 Tonnen an.