

zung des Herrn Oberberggrath Winkler ebenso schön verlaufen als alle seine sonstigen Veranstaltungen. Ihm und allen übrigen Freiburger Herren, welche zum Gelingen dieses unvergesslichen Festes beigetragen haben, nochmals herzlichen Dank!

F.

## Über die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege.

Von

C. Haeussermann.

Vor Kurzem haben Cross und Bevan Mittheilungen über die zur Elektrolyse des Chlornatriums im Grossen gebräuchlichen Methoden veröffentlicht<sup>1)</sup>, über welche in Anbetracht des diesem Thema von den verschiedensten Seiten entgegengebrachten Interesses im Nachstehenden eingehend referirt werden soll.

Zunächst bestätigen die genannten Autoren, dass die Ursache der zahlreichen Misserfolge, welche bislang in dieser Richtung zu verzeichnen sind, vorwiegend in dem Mangel geeigneter Diaphragmen und Anoden zu suchen ist. Nachdem jedoch sowohl Greenwood wie auch Lesueur neuerdings Materialien aufgefunden haben, welche den an Leitungsfähigkeit und Haltbarkeit zu stellenden Anforderungen in mehr oder weniger befriedigender Weise entsprechen, darf nach der Ansicht von Cross und Bevan das Problem der Zerlegung des Chlornatriums auf elektrolytischem Wege heute als im grossen Ganzen gelöst bezeichnet werden. Dieser Anschauung kann man auch dann vollkommen beipflichten, wenn man, wie Referent, die von den erwähnten Erfindern angegebenen Vorrichtungen nicht für besonders zweckentsprechend hält.

Was zunächst das Verfahren von Greenwood<sup>2)</sup> betrifft, so ist dasselbe im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum durch eine Anzahl V-förmiger, übereinander angeordneter Porzellanplatten bewerkstelligt wird, deren Zwischenräume mit Asbest ausgefüllt sind.

Bei der Lesueur'schen Methode<sup>3)</sup> dienen als Diaphragmen Platten aus coagulirtem Blutalbumin, welche durch Einlagen von Pergament- oder Asbestpapier verstärkt werden.

Als Material für die Elektroden verwenden beide Erfinder das schon früher zu diesem Zwecke benützte Eisen, bez. den Retortengraphit und nur in Hinsicht auf die Form der Kathoden sind Abweichungen zu verzeichnen. Es soll jedoch an dieser Stelle betont sein, dass es für den Verlauf des Processes gleichgiltig ist, ob man als Kathode eine Platte oder ein Drahtgewebe verwendet, wenn nur in beiden Fällen das richtige Verhältniss von Stromstärke zu wirksamer Elektrodenfläche festgehalten wird.

Die als Anode dienenden unregelmässigen Stücke von Retortengraphit verkittet Greenwood durch Imprägniren mit Theer und darauf folgendes Glühen bei Luftabschluss zu einem Ganzen und stellt dann die Verbindung mit der Stromleitung dadurch her, dass er den so erhaltenen und entsprechend zugeschnittenen Block im Innern aushöhlt und die Öffnung nach dem Einführen der Leitungsdrähte mit Letternmetall ausgiesst<sup>4)</sup>.

Die Bäder bilden rechtwinklige Gefässe von Schiefer oder von Eisen, in welche je nach dem Modus der Stromvertheilung eine oder mehrere aus Greenwood'scher bez. Lesueur'scher Masse hergestellte Zellen eingesetzt sind. Die zur Abdeckung der letzteren dienenden Cementplatten sind mit Öffnungen versehen, welche zum Nachfüllen von Salz, zur Ableitung des bei der Elektrolyse freiwerdenden Chlorgases u. dgl. bestimmt sind.

Vor Beginn der Operation wird der Kathodenraum bis nahe zum Rand mit einer gesättigten Salzlösung angefüllt, während der Flüssigkeitsspiegel im Anodenraum nach den Angaben von Cross und Bevan etwa 12 mm höher gehalten werden soll, um die Diffusion nach dieser Seite hin thunlichst zu verringern.

Ob die Flüssigkeit während der Elektrolyse in einem und demselben Bade verbleibt oder verschiedene Bäder zu passiren gezwungen wird, ist für das Wesen der Sache nicht von Bedeutung; im einen wie im andern Fall wird die Salzlösung der ferneren Einwirkung des Stromes entzogen,

<sup>1)</sup> Journ. of the Soc. Chem. Ind. 1892, 963. Im Auszug: Monit. scientifique 1892, 400.

<sup>2)</sup> Das Verfahren wird von dem Caustic Soda and Chlorine Syndicat Lim. benutzt und ist in dieser Zeitschrift 1892, S. 432 eingehend beschrieben.

<sup>3)</sup> Dingl. Bd. 288, S. 120. Das D.R.P. lautet auf Rieckmann, s. diese Zeitschrift 1892, 435.

<sup>4)</sup> Diese Art der Verbindung ist nicht besonders dauerhaft, weil die Anodenflüssigkeit schon nach kurzer Zeit in das Innere der Kohle eindringt und dann das Metall angreift.

sobald sie einen Gehalt von höchstens 10 Proc. Natronhydrat erreicht hat. Zweifellos gestaltet sich das Verfahren am einfachsten, wenn man von einem Circulirenlassen der Flüssigkeiten ganz absieht und die Bäder so aufstellt, dass sie von einander unabhängig sind. Unter diesen Umständen kann dann jedes Bad einzeln ausgeschaltet werden, worauf man entleert und wieder von neuem beschickt.

Das entstandene Natronhydrat wird entweder durch Eindampfen der Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich bei steigender Concentration zunächst abscheidenden Kochsalzes gewonnen (Greenwood)<sup>5)</sup> oder aber durch Einleiten von Kohlensäure in Form von Bicarbonat zu Gute gemacht (Lesueur), und bietet diese Seite der Fabrikation keine Eigenthümlichkeiten dar.

Was die so wichtige Frage nach der Haltbarkeit der Zellwandungen betrifft, so geben Cross und Bevan an, dass die Porzellan-Asbest-Combination der Einwirkung des Chlors und des Natronhydrats auf die Dauer zu widerstehen scheine. Das Lesueur'sche Albuminpräparat wird dagegen sehr rasch von der Natronlauge aufgelöst, so dass es nach je 24 Stunden erneuert werden muss. Bei einem von dem Referenten angestellten Versuch erwiesen sich die Albumindiaphragmen so wenig haltbar, dass die Benutzung dieses Materials in der Praxis nicht thunlich erscheint, indem die Auswechslung, abgesehen von dem directen Kostenpunkt, Betriebsstörungen im Gefolge hat, welche die Rentabilität des Verfahrens von vornherein in Frage stellen bez. illusorisch machen. Als ein für Diaphragmen besonders geeignetes Material dürfte sich die neuerdings von Pukall<sup>6)</sup> beschriebene, hart gebrannte Thonmasse erweisen. In Folge ihrer Unveränderlichkeit sind die daraus angefertigten Zellen den aus ordinärer Steingutmasse hergestellten weit überlegen und ist auch bei ihrer grossen Durchlässigkeit an ihrer Brauchbarkeit für elektrolytische Zwecke nicht zu zweifeln, wenn gleich diesbezügliche Untersuchungen einstweilen noch nicht vorliegen. Für den Fall, dass die noch vorzunehmenden Widerstandsmessungen Resultate ergeben, welche den gehegten Erwartungen entsprechen, wird die Pukall'sche Erfindung einen sehr bedeutenden Einfluss auf die allgemeinere Verbrei-

tung der elektrolytischen Zerlegung der Chlormetalle ausüben.

Bezüglich der Dauer der Elektroden machen Cross und Bevan darauf aufmerksam, dass die Kohlen nach 6 bis 8 wöchentlichem Gebrauch durch neue ersetzt werden müssen. Nach anderweitigen Erfahrungen bleiben jedoch Retortenkohlen von sehr dichter Beschaffenheit länger gebrauchsfähig, wenngleich ihre Haltbarkeit immerhin eine begrenzte ist<sup>7)</sup>. Die Ursache der Abnutzung ist darin zu suchen, dass der Graphit gegen das nascirende Chlor nicht ganz indifferent ist, sondern dass beide Körper zu Chlorkohlenstoffen zusammentreten, welche sich mit dem entweichenden Chlorgas verflüchtigen und in diesem nachgewiesen werden können. Die dadurch bedingte Verunreinigung des Chlorgases ist jedoch für die Praxis ohne Belang und hat auch der Verlust an Anodenmaterial keine ausschlaggebende Bedeutung für das elektrolytische Verfahren.

Im Anschluss an die Art der Installation bemerkten Cross und Bevan, dass die Kosten der Einrichtung sich auch nicht annähernd genau angeben lassen, da die örtlichen Verhältnisse von grösstem Einfluss sind. Es darf jedoch als feststehend angenommen werden, dass eine Anlage zur elektrolytischen Zerlegung des Chlornatrium nicht wesentlich theurer zu stehen kommt als jede andere Einrichtung, mittels deren die gleiche Menge Chlornatrium in der gleichen Zeit auf Chlor und Natronhydrat verarbeitet werden kann. Auch ist die Frage nach dem Preise der Apparatur von untergeordneter Wichtigkeit gegenüber derjenigen nach den Ausgaben, welche der laufende Betrieb verursacht. Die letzteren berechnen Cross und Bevan in folgender Weise: Um 18 t Chlornatrium innerhalb 24 Stunden zu zerlegen, ist eine Dampfmaschine von 2400 indicirten Pferd. vorzusehen, deren Erzeugung sich bei einem Preise von 12 Fr. 50 per t Steinkohlen und 10 Proc. (pro Jahr) Amortisation der Kessel- und Maschinenanlage auf 1500 Fr. pro 24 St. stellt. Mit der Umwandlung der Dampfmaschinenarbeit in elektrische Energie ist immer ein Verlust von 17 Proc. verknüpft, so dass die Leistung der Dynamomaschine nur 2000 elektrische Pferd. =  $2000 \times 746 = 1492000$  Volt-Ampère beträgt<sup>8)</sup>. Zur Überwindung des Widerstands an den Bädern

<sup>5)</sup> Die Entfernung des Kochsalzes gelingt auf diesem Weg in befriedigender Weise bis auf einen 2 bis 3 Proc. betragenden Gehalt in dem fertigen Producte.

<sup>6)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1893, 1159.

<sup>7)</sup> Ob Anoden aus Ferrosilicium (Dies. Zeitschr. 1893, 291) den Kohlenanoden gegenüber Vorzüge besitzen, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

<sup>8)</sup> In England wird 1 elektr. Pferd. = 746 V.-A., auf dem Continent = 735,5 V.-A. gerechnet.

sind 4,5 Volt aufzuwenden<sup>9)</sup>; die zur Zersetzungsbearbeitung disponibel bleibende Stromstärke ist somit  $\frac{1492000}{4,5} = 331555$  Ampère pro Stunde oder 7957320 Ampère pro 24 Stunden.

1 Stunden - Ampère liefert theoretisch 1,32 g Chlor und 1,49 g Natronhydrat. In der Praxis ist jedoch in Folge von Stromverlusten u. dgl. nur ein Nutzeffect von 80 Proc. der Theorie erreichbar, so dass durch 1 Ampère thatsächlich nur 1,05 g Cl und 1,19 g NaOH abgeschieden werden. Dementsprechend produciren 7957320 Ampère einerseits 8355 k Chlor, welche unter Berücksichtigung unvermeidlicher Chlorgasverluste in den Leitungen bez. in den Kammern mindestens 20000 k 35proc. Chlorkalk repräsentiren, und andererseits 9400 k NaOH. Die Gesteungskosten dieser Producte ergeben sich aus folgender Aufstellung:

Motorenbetrieb	1500 Fr.
Erneuerung der Diaphragmen und Anoden	750 -
18 t Salz à Fr. 15	270 -
12 t Kalk à Fr. 15	180 -
Kosten für das Verdampfen der Natronlange	250 -
Verpackung	450 -
Direction	125 -
Tägliche Interessen einer Anlage von 1250000 Fr.	250 -
Amortisation	250 -
	4025 Fr.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, dass sie mit Ausnahme der Kosten des Motorenbetriebs, welche sich übrigens ganz und gar nach localen Verhältnissen richten, durchweg sehr hoch gegriffen sind.

Allerdings haben Cross und Bevan in ihrer Calculation einige nicht ganz untergeordnete Punkte, wie die Kosten des Lösens und des Zurückgewinnens des Salzes, des Erwärmens der Bäder u. dgl. übersehen. Dagegen reducirt sich bei Anwendung haltbarer Diaphragmen als derjenigen von Lesueur der Posten „Erneuerung“ so erheblich, dass die Summe der täglichen Ausgaben selbst unter ungünstigen Voraussetzungen erheblich hinter der angegebenen Gesamtziffer zurückbleibt. Weiterhin ist der Thatsache, dass sich beim Arbeiten bei etwa 80° eine procentualiter freilich sehr geringe Menge von werthvollem Natriumchlorat in den Zellen bildet bez. ansammelt, keine Rechnung getragen, während jeder Verlust

an Chlornatrium durch geeignete Vorrichtungen vermieden werden kann.

Zum Schluss ihrer dankenswerthen Arbeit geben Cross und Bevan der Überzeugung Ausdruck, dass die Elektrolyse eine sehr wichtige Rolle in der chemischen Grossindustrie zu spielen berufen ist und speciell die Sodafabrikation von Grund aus umgestalten wird.

Dieser Ansicht kann man sich um so eher anschliessen, als die von einigen Seiten gegen die elektrolytische Arbeitsweise geltend gemachten Bedenken sich bei näherer Prüfung als auf irrigen Voraussetzungen beruhend erweisen und bereits von der Erfahrung widerlegt worden sind.

In dieser Hinsicht darf besonders hervorgehoben werden, dass der chemischen Fabrik Griesheim die praktische Lösung des Problems der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums in fabrikatorischem Maassstab bereits im Jahr 1890 gelungen ist<sup>10)</sup>.

### Zuverlässiger Destilliraufsatz.

Von

Prof. Dr. L. L. De Koninck.

M. Müller (S. 229 d. Z.) beschreibt einen Destillationsaufsatz für Ammoniakbestimmung. Im vorigen Jahre habe ich einen entsprechenden Apparat von Müller, Geissler's Nachf. in Bonn herstellen lassen und S. 260 meines unter Druck sich befindenden „Lehrbuches der analytischen Mineralchemie“ beschrieben.

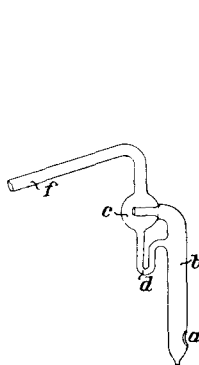


Fig. 185.

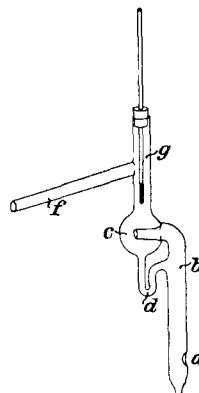


Fig. 186.

Der untere Theil *b* (Fig. 185) des Aufsatzes ist durch einen Kork auf der Destilla-

<sup>9)</sup> Die Angabe von Cross und Bevan, dass unter normalen Verhältnissen nur 3 Volt am Bad „vernichtet“ werden, trifft bei gutem Diaphragmenmaterial vollständig zu und ist in diesem Fall das Endergebniss entsprechend günstiger.

<sup>10)</sup> Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbianischen Weltausstellung in Chicago 1893, S. 21.