

rädern, Schleifsteinen u. s. w. von jeglicher Grösse, Feinheit und Form.

5. Fabrikation der Schleifsteine u. s. w. Diese Arbeit der Fabrikation zerfällt in 3 Theile, in das Einmischen des Materials in ein geeignetes Bindemittel, z. B. Porzellan-Salz, in das Formen der Masse und in das Brennen.

Zwecks Darstellung von Rädchen, Schleifsteinen und anderen Artikeln, welche ein hartes Bindemittel benöthigen, wird Carborundum (von entsprechender Feinheit) dem Bindemittel durch Handarbeit einverleibt, dann bringt man die Masse in die dem gegebenen Falle entsprechende Form und gibt mittels einer hydraulischen Presse den nöthigen Druck. Letzterer wechselt zwischen 1 und 100 t bei den einzelnen Artikeln. Nach dem Wegholen der Formen von der Presse öffnet man dieselben, setzt den gepressten Gegenstand, z. B. das Rädchen, auf eine Thonunterlage und wiederholt den Process so lange, bis man die nöthige Anzahl besitzt. Die sich auf Thonunterlagen befindlichen Gegenstände lässt man etwas an der Luft trocknen, bringt sie dann in poröse Thongefässe, welche im Flammofen mit steigender Flamme (Kiln) aufeinander gestellt, aufgethürmt werden. Dann vermauert man den Kiln und brennt, langsam und allmählich aufsteigend. Der Brand dauert etwa 30 Stunden. Man geht bis nahe zum Sintern der Masse bez. zum Schmelzpunkte des Bindemittels und controlirt den Gang durch „Proben“. Sobald das Bindemittel zu schmelzen anfängt, hält man für einige Stunden die Temperatur. Dann lässt man langsam erkalten. Die ganze Operation dauert 60 bis 80 Stunden, dann kann man den Ofen öffnen und die Gegenstände herausnehmen. Die Rädchen u. s. w. besitzen eine reine grüne Farbe, sind ausserordentlich hart und leisten mit Korund-Rädchen verglichen in der Zeit Einheit die 3 bis 4 fache Arbeit.

### Neue Apparate

#### für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Von

Dr. W. Borchers.

Die Fragen, ob sich die Alkali- und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse ihrer Salze darstellen lassen, welche Salze sich für die Elektrolyse am besten eignen und unter welchen Bedingungen die Abscheidung der

Metalle aus diesen Salzen am leichtesten erfolgt, sind schon anfangs der 50er Jahre von Bunsen und Matthiessen in einer Weise beantwortet, die kaum noch einen Zweifel übrig lässt, in welcher Richtung man behufs Nutzbarmachung jener grossartigen Versuchsergebnisse für die Praxis vorzugehen hatte. Die chemische Forschung hatte also schon vor 40 Jahren ihre Aufgabe vollständig gelöst, das Weitere war Sache eines mit den chemischen Grundsätzen vertrauten Constructeurs oder eines mit der Anwendung der Constructionslehren vertrauten Chemikers. Denn es handelte sich nur noch um die Beschaffung geeigneter Apparate. Allerdings waren bezüglich des Verhaltens der verschiedenen, zum Bau von Apparaten in Betracht kommenden Materialien gegen die bei der Elektrolyse auftretenden Ionen noch manche Erfahrungen zu machen, über welche die Bunsen'schen Arbeiten keinen Aufschluss geben konnten. Die meisten Erfinder haben aber augenscheinlich vor der Veröffentlichung ihrer Erfindungen nicht Zeit gefunden, sich diese Erfahrungen anzueignen.

Thatsache ist, dass die heutige Literatur über Elektrochemie bisher noch keinen Apparat aufzuweisen hat, welcher eine auch nur einigermaassen glatte Gewinnung der Alkali- und Erdalkalimetalle, ausgenommen Lithium und Magnesium, gestattete. Die Abscheidung dieser Metalle bietet allerdings auch sehr wenig Schwierigkeit, wenn man darauf verzichtet, nach patentirten Vorschlägen (Grätzel, Hornung und Kasemeyer u. A.) zu arbeiten.

Ein eiserner Tiegel dient als Schmelzgefäss und als Kathode. Er hängt in einer einfachen Feuerung. Durch den Deckel des Tiegels geführt, taucht in den geschmolzenen Elektrolyten ( $\text{LiCl} + x \text{KCl}$  oder Carnallit) ein von einer hinreichend weiten Porzellanhülse umgebener Kohlenstab oder eine Reihe solcher Stäbe, als Anode, ein. Die Porzellanhülsen, welche zur Verringerung des Widerstandes mit seitlichen Öffnungen versehen sind oder keinen Boden haben, dienen zur Abführung des Chlores. An den Tiegelwandungen setzt sich bei hinreichender Stromdichte das Metall in dicken Kugeln ab.

Ein nach diesen Grundsätzen construirter Apparat wurde schon i. J. 1844 von Napier zur Elektrolyse geschmolzener Kupfererze vorgeschlagen.

Welches sind nun die Gründe, welche einer gleich einfachen Zerlegung der übrigen Alkali- und Erdalkalimetalle im Wege stehen?

Betrachten wir zunächst die Bedingungen, unter welchen die Abscheidung der

oben genannten Metalle Lithium und Magnesium erfolgt:

Als Elektrolyten benutzen wir leicht schmelzbare Doppelsalze dieser Metalle mit Kalium. Die Temperatur der Schmelze wird auf beginnender Rothglut gehalten. Die Schmelzpunkte der abzuscheidenden Metalle liegen für Lithium bei  $180^{\circ}$ , für Magnesium bei 500 bis  $600^{\circ}$ . Die Stromdichte an der Kathode belief sich auf etwa 1000 Ampère auf 1 qm. In Folge der Construction des Apparates konnte der Kathode keine gleich grosse Anode gegenübergestellt werden, so dass nur unter Berücksichtigung der äusseren Kohlenfläche die Stromdichte hier fast zehnmal so gross war als an der Kathode. Aber doch ist unter diesen Verhältnissen, also bei einer Stromdichte von fast 10000 Ampère auf 1 qm äusserer Anodenoberfläche, eine vortheilhafte Zerlegung der geschmolzenen Salze recht gut möglich, denn die für ein Bad erforderliche elektromotorische Kraft belief sich bei diesen Stromdichten auf höchstens 8 Volt.

Für die Zerlegung von Natrium- und Kaliumsalzen gelten folgende Bedingungen: Als Elektrolyten dienen ebenfalls Gemische von Haloidsalzen, unter denen sich auch die der Erdalkalimetalle befinden dürfen. Der Temperatur der Schmelze, beginnender Rothglut, stehen als Schmelzpunkte der abzuscheidenden Metalle für Natrium eine Temperatur von  $96^{\circ}$ , für Kalium eine solche von  $63^{\circ}$  gegenüber. Die Temperatur der Schmelze steht dem Siedepunkte der betreffenden Metalle näher als dem Schmelzpunkte derselben. Die abgeschiedenen Natrium- und Kaliumtheilchen schwirren in und auf der Schmelze in ihrem eigenen Dampfe gleich Leidenfrost'schen Tropfen umher. Dichte Porzellanscheidewände, welche zur Fernhaltung der Ionen von einander dienen sollen, werden in Folge der reducirenden Wirkung der Alkalimetalle auf die Oxyde des Siliciums und Aluminiums schnell zerstört. Metallene Scheidewände würden in einer Schmelze von Alkalichloriden der Einwirkung von Chlor oder anderen Halogenen ebensowenig Widerstand leisten. In Apparaten, die bei der Magnesium- und Lithiumgewinnung gute Dienste leisteten, ist also die Darstellung der Alkalimetalle einfach ausgeschlossen. Den eben gerügten Übelständen sind Troost (1856) und Jablockow (1882) scheinbar aus dem Wege gegangen, aber auch nur scheinbar. Troost umgibt das die Anode umhüllende Porzellanrohr mit einem Eisenmantel. Jablockow hüllt sowohl die Anode wie die Kathode in Schutzrohre ein, die Anode, soweit seine

Patentschrift errathen lässt, in ein Thon- bez. Porzellanrohr, die Kathode in ein vielleicht aus Eisen bestehendes Rohr. In beiden Fällen ist zwischen beide Pole ein, wenn auch isolirter, Metallkörper gebracht. Solche Metallkörper bilden leicht elektrolytische Zwischenstationen zwischen den Polen, indem die der Kathode zugewandte Seite des Metallkörpers als Anode, die der Anode zugewandte Seite als Kathode fungirt. Eine Folge davon ist die Entstehung von Zwischenreactionen, welche auf das Gesamtergebniss nur von ungünstigem Einflusse sein können. Die Haltbarkeit der Metallhülle ist unter solchen Umständen natürlich nur von kurzer Dauer. Ist endlich die Möglichkeit einer Abscheidung flüssigen Metalles an der Kathode nicht ausgeschlossen, so wird zwischen dieser und der Metallhülle bald Kurzschluss vorhanden sein. Mit diesem Augenblicke findet die Metallabscheidung natürlich vorwiegend an der Aussenseite der Hülle statt, sie verfehlt also gänzlich ihren Zweck.

Alle diese Übelstände zwingen uns, bei der Construction eines Apparates folgende Regeln zu beobachten:

1. Das Alkalimetall muss an einer metallenen (eisernen) Kathode abgeschieden werden.
2. Der Kathodenraum muss die Ansammlung und Abführung des Metalles gestatten, ohne dass das Metall mit reducibaren Substanzen in Berührung kommt.
3. Die Anode muss aus Kohle bestehen.
4. Der Anodenraum muss eine leichte Abführung des Halogenes gestatten. Die Wandungen des ersteren müssen aus einem gegen Halogene und Haloidsalze widerstandsfähigen Materiale bestehen.
5. Zwischen den Polen dürfen sich in dem Stromwege innerhalb der Schmelze keine Metalltheile befinden.
6. Sämmtliche Apparatheile müssen aus feuerbeständigem Materiale bestehen.

Zum Theil waren diese Bedingungen schon in Grabau's Apparate vom Jahre 1889 und in einer von mir ausgeführten, 1891 in meiner Elektrometallurgie veröffentlichten Construction erfüllt. Vollständig ist mir jedoch die Umgehung der erwähnten Übelstände erst mit der Construction eines aus zwei communicirenden Gefässen bestehenden Apparates (Fig. 224 und 225) gelungen, von welchem das eine Gefäss, der Kathodenraum *K*, aus Eisen, das andere Gefäss, der Anodenraum *A*, aus Scharlotte besteht. Damit wurde eine Hülle für die Anoden *a* geschaffen, durch welche kein Chlor zur Kathode gelangen konnte, und welche von

aussen weder von Schmelze noch von den kräftig reducierend wirkenden Metallen Natrium und Kalium berührt werden konnte. Es war auch damit die Verwendung einer für die Metallansammlung und Ableitung günstigen rohrförmigen Kathode möglich, auf welcher sich nur an der Innenseite Metall abscheiden kann, da die Aussenseite überhaupt nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommt.

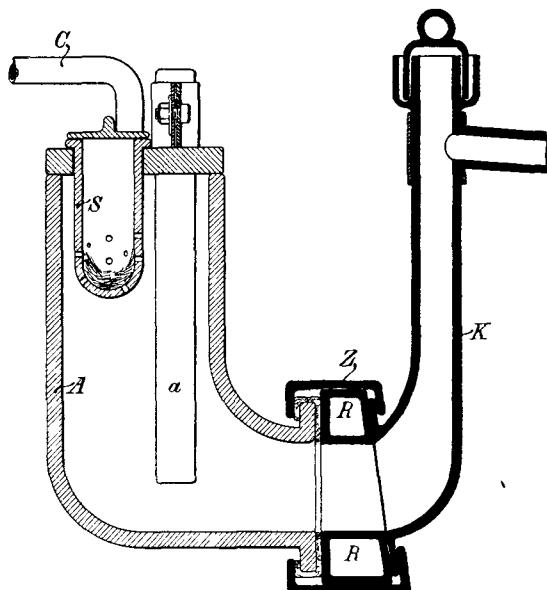


Fig. 224

Kühlwasser-Abfluss — Kühlwasser-Zufluss

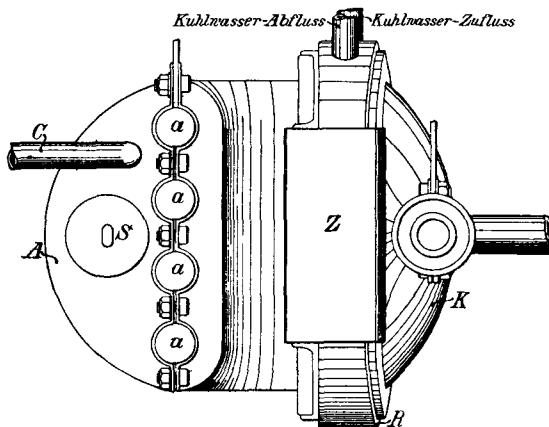


Fig. 225.

Grosse Schwierigkeit verursachte anfangs ein gutes Zusammenfügen der beiden Gefässe. Wie Figuren 224 und 225 zeigen, ist dies durch einen hohlen kühlbaren Metallring *R* und zwei oben und unten auf demselben angebrachte Klammern *Z* erreicht. Das einzige Dichtungsmaterial für derartige Apparatheile ist in der That die durch Abkühlung erstarrte Schmelze. Den flüssigen Salzen gegenüber hält kein anderes Dichtungsmaterial dauernd Stand. Ein Zer-

springen des aus Scharmotte bestehenden Apparatheiles wird dadurch verhütet, dass der gekühlte Ring nicht direct mit dem Flansche des Anodenbehälters *A* in Berührung gebracht wird. Ein dazwischen gelegter Asbestring dient gewissermaassen als Dämpfer zwischen den schroffen Temperaturunterschieden beider Apparatheile. Ein Rohr *C* leitet das Halogen ab. Für das Nachfüllen von Salz in festen Brocken ist ein Siebeinsatz *S* vorgesehen, in dessen Boden etwas Asbest eingelegt ist. Ohne diesen Einsatz zerspringt der Anodenbehälter leicht beim Einwerfen von Salzbrocken.

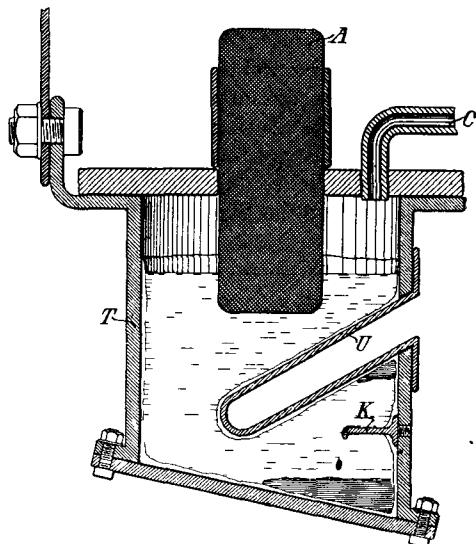


Fig. 226.

Die Stromdichte an der Kathode *K* muss etwa 5000 Ampère auf 1 qm betragen. Eine geringere Stromdichte an der Anode kann natürlich nur von Vortheil bezüglich des Kraftverbrauches sein, würde aber in einem Apparate, wie er zur Elektrolyse geschmolzener Lithium- und Magnesiumsalze diente, gar nicht zu erreichen sein. Also auch in dieser Hinsicht bietet der neue Apparat wesentliche Vortheile, denn bei gleichbleibender Stromdichte an der Kathode bedeutet die Reduction der Stromdichte an der Anode bis zu einem gewissen Grade eine nicht unwesentliche Kraftersparniss.

Nach alle den Hindernissen, welche schon bei der elektrolytischen Gewinnung der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, zu überwinden waren, wird man die noch weit grösseren Schwierigkeiten zu würdigen wissen, welche sich der Abscheidung der Erdalkalimetalle in den Weg stellen.

Die zu elektrolysirenden Salzgemische schmelzen bei eben deutlicher Rothglut, die Metalle selbst aber erst in höheren

Temperaturen. Der Schmelzpunkt des Baryums z. B. nähert sich dem des Eisens; es folgt dann Strontium und schliesslich Calcium.

Während also die Rücksicht auf die Haltbarkeit der Schmelzgefässe die Benutzung leicht schmelzbarer Elektrolyte fordert, verlangt die Schwerschmelzbarkeit der Metalle eine hohe Temperatur, wenigstens am Orte der Abscheidung. Diesem Umstande kommt nun allerdings noch die Nothwendigkeit einer sehr hohen Stromdichte zu Hilfe. Auf jeden qmm Kathodenfläche ist mindestens 1 Ampère Stromstärke erforderlich, also eine Stromdichte von 1000 000 Ampère auf 1 qm.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse und der bei der Abscheidung der Alkalimetalle gemachten Erfahrungen habe ich an Stelle meines auf S. 42 meiner Elektrometallurgie beschriebenen Apparates folgende Construction für geeigneter befunden.

Als Zersetzungsgefäss dient ein schmiedeiserner Tiegel *T* (Fig. 226), in welchen ein Einschnitt gemacht ist. Dieser Einschnitt wird durch ein gut passendes, U-förmig gebogenes Eisenblech *U* ausgefüllt. Unterhalb desselben sind in die Tiegelwandung Stifte *K* eingeschraubt, welche als Kathoden dienen sollen. Die Grösse derselben ist so gewählt, dass auf jeden qmm während der Elektrolyse frei bleibender Oberfläche etwa 1 Ampère Strom trifft. Als Anode dient ein kräftiger Kohlestab *A*, oder ein Bündel von dünneren Kohlestäben oder Platten. Zur Ableitung des Halogenes ist ein Rohr *C* vorgesehen.

Die Arbeitsweise ist folgende: Der Elektrolyt, geschmolzene Haloidsalze der Erdalkalimetalle, wird in den kalten Tiegel eingegossen. Gleich darauf taucht man oben in die Schmelze den erhitzten Kohlestab ein und stellt Verbindung mit der Stromquelle her. Die Wandungen des Behälters werden sich mit einer Kruste erstarrter Schmelze bedecken. Man erhält diese Kruste an den Wandungen dadurch, dass man dem Gefässe von aussen dauernd oder von Zeit zu Zeit irgend ein Kühlmittel, kaltes Wasser oder kalte Luft, zuführt. Die Kruste isolirt die Tiegelwandungen vollständig. Nur von den tiefer in die Schmelze hineinragenden Stiften *K* wird dieselbe schnell wieder abgeschmolzen sein. Es beginnt dann sofort die Stromarbeit. Den Widerstand der Schmelze wählt man so gross, dass der elektrische Strom eine hinreichend starke Erwärmung veranlasst, um den Elektrolyten flüssig zu erhalten. In Folge der grossen Stromdichte an der Kathode wird diese

ausserdem weit über die Temperatur der Umgebung erhitzt. Das sich hier abscheidende Metall kann sich daher an dieser Stelle zu geschmolzenen Massen vereinigen, welche abfallen oder in die Höhe steigen, um am Boden des Tiegels oder unter dem schräg eingefügten Einsatze *U* zu erstarren. Man kann nämlich bei den Erdalkalimetallen beobachten, dass das Verhältniss der specifischen Gewichte von Metall und Schmelze mit Temperaturschwankungen ganz wesentlichen Änderungen unterworfen ist. Das Metall wird also, diesen Temperaturschwankungen entsprechend, zum Theil zu Boden sinken, zum Theil nach oben steigen. Durch eine Einrichtung, wie sie der Apparat zeigt, sind jedoch viele Metallverluste vermieden. Alle Metallverluste sind nicht zu umgehen. Die grosse Stromdichte verursacht in der Schmelze starke Strömungen, so dass viel Metall in den Anodenraum hineingeschwemmt wird, wo es natürlich verbrennt. Ein Theil des Metalles wird auch nach dem Abtropfen von der Kathode von den Haloidsalzen unter Bildung von Oxydulsalzen gelöst. Ich habe trotz dieses Apparates nur Ausbeuten von höchstens 20 Proc. der theoretischen erreicht. Es ist dies aber immerhin ein ganz wesentlicher Fortschritt, wenn man bei Benutzung der bisher bekannten Vorrichtungen mit einer Ausbeute von höchstens 5 Proc. der theoretischen zufrieden sein musste.

Duisburg, im Juli 1893.

### Farbstoffe.

Baumwolle directfärbende Disazofarbstoffe erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 68 237) aus mp-Diamidophenylbenzimidazol.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenyl-benzimidazol, darin bestehend, dass man dessen Tetrazosalze mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren mit Aminen und Amidosulfosäuren combinirt.

Die beanspruchten Combinationen sind:

a) einfache Farbstoffe  
Diamido-phenyl-benzimidazol

- + Phenol,
- + Resorcin,
- + Salicylsäure,
- + o-Kresotinsäure,
- + m-Kresotinsäure,
- +  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure Nevile-Winther,
- +  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure Schöllkopf ( $\alpha_1 \alpha_2$ ),