

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 17.

Zur Geschichte
der Elektrolyse von Chloriden.
Von
G. Lunge.

In der weitverbreiteten amerikanischen Zeitschrift „Engineering and Mining Journal“, 1896, No. 24 u. 25 (S. 568 u. 592) findet sich ein längerer Aufsatz des in London lebenden Elektrikers Andreoli: „The Electrolysis of Chlorides“, der in der That viel Interessantes, wenn auch kaum etwas für den Fachmann Neues enthält. Es ist im Wesentlichen eine Beschreibung der drei Verfahren von Richardson und Holland, von Castner und von Hargreaves und Bird. Über die beiden ersten ist in Bd. III meines Handbuchs der Soda-industrie im Wesentlichen alles enthalten, was Andreoli anführt, und stimmen wir namentlich auch in unserer Kritik über die merkwürdigen, bestenfalls stark übertriebenen, theilweise geradezu widersinnigen Angaben der Interessenten über das Verfahren von Richardson und Holland überein. Bei dem Castner'schen Verfahren spricht Andreoli seine Verwunderung darüber aus, warum man es für nötig gefunden habe, die zu dessen Ausbeutung gegründete Gesellschaft als Castner-Kellner Alkali Company zu bezeichnen. Dieses „Mysterium“ glaubt er nur so erklären zu können, dass unter den zahlreichen Patenten für elektrolytische Zwecke sich auch eines befunden habe, mit dem Castner unbeabsichtigt in Conflict gekommen sei, und dass Castner es vorgezogen habe, dies durch Zuziehung von Kellner unschädlich zu machen. Wer die unablässigen Bemühungen und die äusserst zahlreichen Patente Kellner's in diesem Gebiete kennt (und wer über Elektrolyse schreibt, müsste sie kennen), der wird kaum glauben, dass Kellner bei dem gemeinschaftlichen Unternehmen wirklich wenig mehr als seinen Namen hergegeben habe, und dass alles wirkliche Verdienst Castner zukomme. Diese Andeutung ist wohl nur für des Letzteren amerikanische Landsleute als Honigseim bestimmt.

Das Verfahren von Hargreaves und Bird wird von Andreoli im Wesentlichen nach der Veröffentlichung von James Har-

greaves im Journal of the Society of Chemical Industry (1895, 1011; im Januar 1896 erschienen) beschrieben, welche zur Zeit des Abschlusses von Bd. III meiner „Soda-industrie“ (Anfang December 1895) noch nicht vorlag, und deshalb von mir nicht berücksichtigt werden konnte. Sonst würde ich allerdings diesem sehr bemerkenswerthen Verfahren viel mehr Raum gegönnt haben, als ich es auf die blosse Patentbeschreibung hin thun zu sollen glaubte (vgl. „Soda-industrie“, III, S. 586). Allerdings gehe ich auch jetzt nicht so weit als Andreoli, wenn er sagt: „Wenn wir nach dem gehen, was Herr Hargreaves sagt (was wir mit voller Sicherheit thun dürfen, da er ganz competent in dieser Sache ist), so besteht in ökonomischer Hinsicht ein grösserer Vortheil bei der elektrolytischen Darstellung von kohlen-saurem Natron, als bei derjenigen von Ätz-natron“. So grosse aufrichtige Hochachtung ich auch für die Persönlichkeit und die Erfindungsgabe von James Hargreaves habe, so kann ich doch nun und nimmermehr den Ansichten eines Erfinders einen so blinden Autoritätsglauben entgegenbringen, und würde in diesem speciellen Falle noch ganz andere als die bisher beigebrachten Gründe dafür verlangen, dass es vortheilhafter sei, Natrium-carbonat, als Ätznatron durch Elektrolyse herzustellen. Noch weniger kann ich mich dem Spotte Andreoli's darüber anschliessen, dass Hurter fest an die von seinen Landsleuten¹) Kohlrausch und „Hutter“ (sic) aufgebrachte Theorie von der Wanderung beider Ionen glaube, während Hargreaves durch seine praktische Erfindung den Beweis dafür erbracht habe, dass diese Wanderung nur einseitig sei und auch sonst die physikalisch-chemischen Verhältnisse ganz anders liegen, als jene Physiker es hingestellt haben. Hargreaves selbst sagt schon, dass seine Ansichten nicht „orthodox“ seien, aber annehmbare Erklärungen für gewisse Resultate lieferten, welche durch die orthodoxen theoretischen Hypothesen nicht hätten vorherge-

¹) Sie sind gar nicht seine Landsleute; Hurter ist Schweizer, hat am Zürcher Polytechnikum studirt und seine ganze praktische Laufbahn in England gemacht. Er kann also keine landsmannschaftliche Vorliebe für die genannten Physiker haben.

sehen werden können. Andreoli aber geht weiter und sagt mit grossem Behagen: „Die Bewunderer von Kohlrausch und anderen deutschen Theoretikern müssen sich hiermit abfinden und ihren Hypothesen Lebewohl sagen. Die Idee von Hargreaves, welche so fruchtbare Ergebnisse gezeitigt hat, hat sie über den Haufen geworfen.“ Ich denke, Kohlrausch und Hittorff werden sich ihren Schlaf durch diese angebliche Niederrlage als Physiker kaum stören lassen, die ihnen ein (übrigens entschieden genialer) technisch-chemischer Praktiker, der rein Antodidakt ist, versetzt haben soll.

Dies ist übrigens das einzige Mal, dass in dem langen Aufsatze von Andreoli das Wort „deutsch“ vorkommt; wie wir sehen, auch nur in etwas hämischer Verbindung. Wer sich über die Entstehung und den jetzigen Stand der elektrolytischen Alkali- und Chlorfabrikation unterrichten will (und das soll ja der Zweck des hier besprochenen Aufsatzes sein), würde nach Andreoli's Darstellung glauben müssen, dass aus Deutschland nur unfruchtbare oder geradezu irrite Theorien gekommen seien, während alle praktischen Erfindungen und Leistungen aus England und Amerika herstammten. Nicht einmal für Frankreich hat er etwas übrig; von Gall und Montlaur hören wir kein Wort. Um Andreoli's ganz einseitige Darstellung zu beleuchten, will ich seine Schlussätze in wörtlicher Übersetzung wiedergeben: „Es ist ein gutes Ding für alle Elektrochemiker und Elektrometallurgien ohne Ausnahme, dass diese kühnen Versuche“ (d. h. die drei oben erwähnten, sämmtlich in England ausgeführten Verfahren) „mit Erfolg gekrönt worden sind, denn das ist eine grosse Ermuthigung für diejenigen, welche nunmehr, nachdem der erste Schritt in England geschehen ist, hoffen können, auch in solchen Ländern, wo das Kapital schüchterner ist, die sonst gewöhnlich fehlende Unterstützung zu finden. Frankreich ist nicht ärmer an talentvollen Elektrochemikern als England und Amerika.“

Deutschland, sowie alle anderen Culturländer, kommen also nach Andreoli's Darstellung im vorliegenden Falle gar nicht in Betracht. Bestenfalls würden sie zu den Ländern gehören, wo das Kapital schüchterner als in England ist und sich erst nach dem Vorgange dieses Landes an die Elektrolyse heranwagt; aber die „talentvollen Elektrochemiker“ scheinen ja neben England und Amerika nur noch in Frankreich in grösserer Zahl vorzukommen. Hat denn Herr Andreoli, der sich Elektriker von Fach nennt, nie auch nur den Namen Sie-

mens & Halske gehört, von dem Heere anderer stattlicher Firmen und hochangesehener Fachmänner in Deutschland zu geschweigen? Oder schliesst er seine Augen absichtlich? Oder hat er eine Brille aufgesetzt, durch die, wenn er nach Deutschland blickt, nur „Theoretiker“ in verzerrter Form sichtbar sind? Das kann uns gleichgültig sein, soweit es Herrn Andreoli betrifft. Da aber seine ganz schiefe Darstellung durch ein angesehenes Fachblatt weite Verbreitung finden wird, so mag es gestattet sein, den richtigen Sachverhalt hier darzulegen.

Wir müssen uns erinnern, dass es sich im vorliegenden Falle nicht um theoretische Forschungen auf der einen Seite, oder um beliebige Vorschläge oder Versuche zur technischen Ausbeutung der Elektrochemie auf der anderen Seite, sondern um praktische Erfolge im grossen Maassstabe handelt. Andreoli behauptet, dass es noch 1886 uto-pisch ausgesehen habe, eine wirkliche Fabrikation auf Elektrolyse zu gründen, und dass erst in den letzten Jahren durch jene oben genannten englisch-amerikanischen Erfinder, und durch ihre in England mit commerciellem Erfolge angelegten Fabriken der Beweis für die Lebensfähigkeit dieser Industrie erbracht worden sei. Hierzu müssen wir sofort den Commentar machen, dass selbst in diesem Augenblicke elektrolytisch erzeugtes Alkali und Chlorkalk in England noch keine irgend erhebliche Rolle im Handel spielen. Aber auf alle Fälle ist in diesem Industriezweige England sowohl in Bezug auf die Ausarbeitung lebensfähiger Verfahren, als auch gerade in der „Schüchternheit“ des Kapitals, also im Unternehmungsgeist, eine ganze Reihe von Jahren hinter Deutschland und selbst Frankreich hergehinkt, wofür ich nunmehr den Beweis antreten werde.

Ganz notorisch waren die Anlagen nach allen drei oben erwähnten englischen Verfahren (wie auch z. B. nach demjenigen von Le Sueur) bis zu diesem Jahre nicht über ganz kleine Versuchsfabriken hinausgekommen; erst 1896 werden grössere Anlagen dafür betrieben oder gebaut. Noch heut wird in England chlorsaures Kali, wie es scheint, nur nach der alten Methode dargestellt. Im Gegensatze hierzu weise ich darauf hin, dass ich schon im Juni 1889 die Versuchsfabrik zu Villers-sur-Hermes besuchen konnte, wo chlorsaures Kali nach dem Verfahren von Gall & Montlaur dargestellt wurde (Ztschr. f. angew. Chemie 1889, 701). Schon damals konnte ich berichten, dass diese Erfindung zu Vallerbes in der Schweiz im Grossen ausgeführt wer-

den solle; die seitdem oft beschriebene grossartige Fabrik an jenem Orte ist 1891 in Betrieb gesetzt und mehrfach erweitert worden, so dass sie jetzt mit 3000 Pferdestärken arbeitet; ganz abgesehen von den noch grossartigeren Anlagen, welche dieselbe französische Gesellschaft in Saint-Jean-de-Maurienne in Savoyen errichtet. Ich kann es ganz authentisch, aus persönlichem Wissen berichten, dass die englischen Fabrikanten dieses Faches erst jahrelang nach Einrichtung des Grossbetriebes in Vallerbes sich Mühe gaben, davon nähere Kenntniss zu erhalten und damals nicht den Muth fanden, auf dieser Bahn zu folgen. Ob sie dies in der letzten Zeit gethan haben, ist mir nicht bekannt; aber jedenfalls sind sie erst post festum gekommen.

Ebenso entschieden, wie Frankreich in Sachen des chlorsauren Kalis, gebührt Deutschland der Vortritt in Bezug auf die Ausbildung der elektrolytischen Darstellung von Ätzalkalien und Chlor zu wirklich brauchbaren und commerciell erfolgreichen Fabrikationsverfahren. Man hat darüber nicht, wie es anderwärts mit blossen Versuchen und unausgebildeten Verfahren geschehen ist, ein grosses Wesen gemacht und die gelegten Eier mit lautem Gackern in öffentlichen Vorträgen und Journal-Artikeln der Welt vorgeführt. Man hat vielmehr in aller Stille, aber zielbewusst, mit Aufbietung von hohem technischen Scharfsinn und unter alles weniger als „schüchterner“ Aufwendung von Kapital, an der Durcharbeitung der Methoden gearbeitet und damit vollen Erfolg erreicht, mehrere Jahre, ehe man speziell in England aus dem Versuchsstadium in ganz kleinem Maassstabe herausgekommen war. Ich habe dies schon vor vier Jahren durch einen Besuch in Griesheim in unanfechtbarer Weise constatiren können, durfte aber davon bisher keinen öffentlichen Gebrauch machen, da jener Besuch als Vertrauenssache behandelt werden musste. Heut bin ich in den Stand gesetzt, folgende authentische Angaben über die Geschichte und Entwicklung jenes Unternehmens machen zu dürfen.

Ein im Jahre 1884 dem Ingenieur C. Hoepfner in Berlin ertheiltes Deutsches Patent No. 30222: „Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle“ gab die Veranlassung zur Vereinigung dreier deutscher chemischer Fabriken, Mathes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zweier befreundeter Firmen, die sich für Elektrolyse interessirten, zu dem Zwecke der Ausführung gemeinschaftlicher Versuche

über die Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Alkalichloriden durch Elektrolyse. Die Versuchsergebnisse sollten ausgetauscht werden; falls brauchbare Resultate erzielt würden, war die gemeinschaftliche Ausbeute derselben durch ein eigenes Unternehmen in Aussicht genommen. Die ersten Versuche wurden hauptsächlich von Dr. Fabian, Associé der Firma Mathes & Weber, gemacht, der aber schon 1885 starb, worauf die Chemische Fabrik Griesheim die Versuche für gemeinschaftliche Rechnung aufnahm. Das ursprünglich den Anstoss liefernde Patent wurde bald bei Seite gelassen und ein eigenes Verfahren für die Zersetzung von Chlornatrium und Chlorkalium ausgebildet, welches am Schlusse des Jahres 1888 soweit gefördert war, dass man den Beschluss fassen konnte, auf Grundlage der bisherigen Versuche eine Fabrik von 200 Pferdestärken zu errichten, welche in Griesheim, neben der bestehenden chemischen Fabrik, aber ganz getrennt von derselben zu liegen kam. Diese Fabrik kam im Jahre 1890 in Betrieb und hat seit dieser Zeit ununterbrochen gearbeitet. Im Jahre 1892 wurde dieselbe verdoppelt. Ich habe sie am 27. September 1892 besucht und mich durch eingehendste Besichtigung aller Einrichtungen, sowie durch Einblick in die Fabrikationsbücher davon überzeugen können, dass diese Fabrik in vorzüglichster Weise eingerichtet war, in ganz regelmässigem Betriebe stand, ohne irgend welche Behinderung durch die bei elektrolytischen Anlagen so oft vorkommenden Schwierigkeiten mit Diaphragmen, Elektroden u. s. w., und dass sie ein ökonomisch ausgezeichnetes Ergebniss lieferte.

Es war die selbstverständliche Folge, dass man nun an ein Unternehmen in grösserem Stile ging. Den obengenannten Firmen war inzwischen noch als weiterer Theilnehmer seit 1888 der Director der Griesheimer Fabrik, J. Stroof, beigetreten, der das Leben und die Seele des Unternehmens war, das seit 1892 die Firma „Chemische Fabrik Elektron, A.-G.“ in Frankfurt a. M. führte. Da es natürlich bei elektrolytischen Anlagen in erster Linie auf billige Kraft ankommt und in Deutschland bekanntlich grössere Wasserkräfte nicht zu haben sind (abgesehen von den an der Peripherie des Reiches gelegenen und anderen Staaten, wie der Schweiz, mit gehörigen), so suchte und fand man in der Provinz Sachsen bei Bitterfeld einen Ort, wo eine geringwerthige, aber äusserst billig zu gewinnende Braunkohle die Erzeugung von Kraft zu geringerem Preise als an den meisten Orten Europas gestattet. Hier wurde 1893 mit dem Bau

einer grossen Fabrik begonnen, welche im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Gleichzeitig begann auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik, welche nunmehr auch beendet ist. Ausserdem sind zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande im Bau begriffen, welche das Verfahren von der Aktiengesellschaft „Elektron“ erworben haben. Die Fabrikate werden in Folge einer Übereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht; sie erfreuen sich überall einer wohlwollenden Aufnahme und grosser Nachfrage.

Es lag, wie begreiflich, nicht in der Absicht und dem Interesse der Gründer, Veröffentlichungen über das deutsche Unternehmen zu veranlassen. Immerhin wurde durch Herrn Stroof gelegentlich des Internationalen Congresses der Elektrotechniker im September 1891 eine kurze Mittheilung über die Entwicklung dieses Unternehmens gemacht, welche sich im stenographischen Bericht über diesen Congress vorfindet. Die Producte der Fabrik waren 1893 in Chicago ausgestellt, und ist im „Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands“ S. 21 u. 23 darauf als Producte der Elektrolyse verwiesen. Dies, zusammengehalten mit dem Zeugnisse, das ich nach persönlicher Anschauung aus dem Jahre 1892 über den schon damals im vollen fabrikmässigen Maassstabe und mit bestem ökonomischen Erfolge stattfindenden Betrieb der Elektrolyse von Alkalichloriden in Griesheim ausstellen kann, ist denn doch mehr als ausreichend zur Erledigung der Frage, ob die Priorität des thatsächlichen Erfolges auf diesem Gebiete Deutschland oder England gebührt.

Es ist übrigens bekannt, dass in Bitterfeld selbst und in anderen Theilen der Provinz Sachsen schon vor dem Jahre 1894 und seither noch mehrere andere elektrolytische Unternehmungen zur Behandlung von Alkalichloriden im grossen Maassstabe angelegt sind.

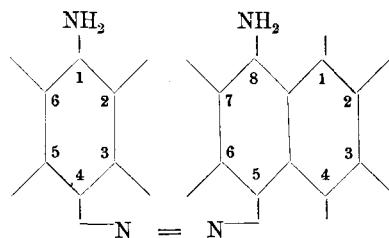
Über Meldola's Base.

Von

Dr. L. Paul.

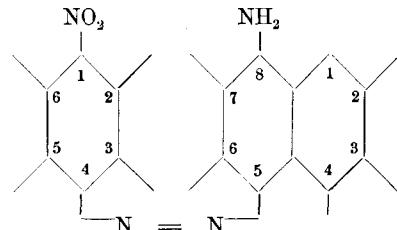
Bei der Reduction des aus p-Nitranilin und α -Naphtylamin entstehenden Nitroamido-azokörpers mittels Schwefelammoniums erhielt Meldola¹⁾ eine Base, die er als p-Amido-benzol-azo-amido- α -Naphtalin bezeichnete.

¹⁾ Chem. Soc. J. 43, 432; Jahresber. 1883, 782.



Diese liess sich durch salpetrige Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche letztere sich mit Phenol, Resorcin, den Naphtholen und der β -Naphtol- β -monosulfosäure zu nicht näher untersuchten Combinationsproducten verband, welche entweder in Wasser unlöslich waren oder nach Angabe Meldola's keine färbenden Eigenschaften besaßen. Eine technische Verwerthung fand diese Base durch die in dem D.R.P. der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation No. 80 421 v. 16. 12. 91 niedergelegte Beobachtung, dass deren Tetrazoverbindung auch mit andern Sulfosäuren des Naphthols und Naphtylamins sich zu wertvollen Farbstoffen combiniren lässt. Auch die D.R.P. No. 72 394 und No. 72 393 derselben Firma behandeln diesen Gegenstand, nur tritt hier nicht die Tetrazoverbindung farbstoffbildend auf, sondern eine Diazoverbindung derselben Base, da sich die in letzterer vorfindenden zwei Amidogruppen schrittweise diazotiren lassen, zunächst zu einer Diazoverbindung, die dann in zweiter Linie in eine Tetrazoverbindung übergeht.

I. Darstellung von p-Nitrobenzol-Azoamido- α -Naphthalin.



14 k Nitranilin werden in einem Petrolfass oder 200 l Bottich mit 80 k Salzsäure von 12° Bé. mit directem Dampf aufgekocht und die heisse Lösung durch ein kleines wollenes Filter in einen mit Rührwerk versehenen Bottich von etwa 2300 l (bei 1 m Höhe), in dem sich 43 cm hoch Wasser befindet, filtrirt. Der Filterrückstand wird nochmals mit 2 Eimern Wasser und 10 k Salzsäure ausgekocht und ebenfalls zur 1. Lösung filtrirt. Man kühlst jetzt die Salzsäurelösung mit Eis auf etwa 5° und lässt möglichst schnell 6 bis 7 k Nitrit als 25 proc. Lösung einfließen, jedoch mit der Vorsicht, dass ein etwa zu starker Überschuss von