

Elektrochemie.

Apparat zur Erzeugung von Ozon. Nach H. Abraham und L. Marmier (D.R.P. No. 102 629) besteht der Ozonerzeuger (Fig. 103 bis 108) aus in parallelen Ebenen zu einander angeordneten Elementen, welche in folgender Ordnung auf einander folgen: Elektrode E , Zwischenraum, dielektrische Platte D_1 , Zwischenraum, Elektrode E_2 ,

weise mittels der Schrauben h , welche durch Ansätze H hindurchgehen und sich gegen die dielektrischen Platten D legen. Die Elektroden sind innerhalb des gemeinsamen Gestelles A untergebracht und werden von isolierenden Querträgern I und C getragen, die auf Consolen B ruhen. Die Abkühlung der Elektroden wird durch einen Wasserstrom bewirkt, welcher die hohlen Elektroden durchfließt.

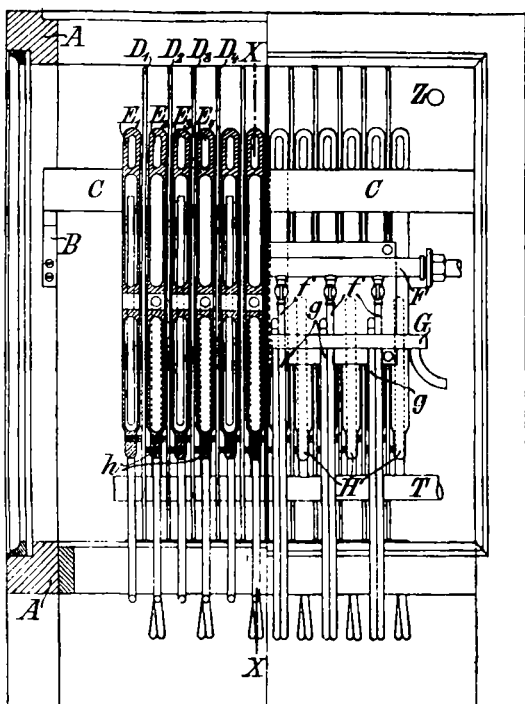


Fig. 103.

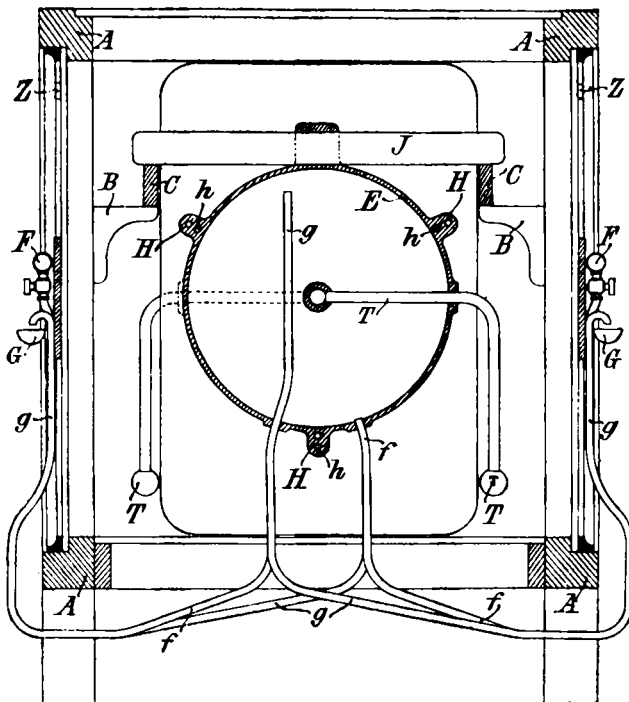


Fig. 104.

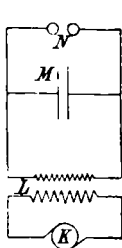


Fig. 105.

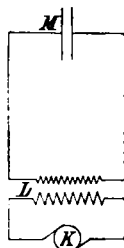


Fig. 106.

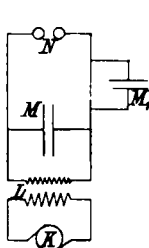


Fig. 107.

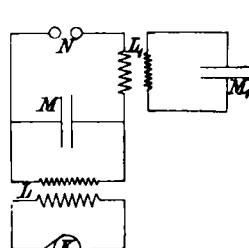


Fig. 108.

Zwischenraum, dielektrische Platte D_2 , Zwischenraum, Elektrode E_3 u. s. w. Die Elektroden mit geradem Index ($E_2, E_4 \dots$) sind mit einander leitend verbunden und ebenso die Elektroden mit ungeraden Indices ($E_1, E_3 \dots$); beide Gruppen sind dagegen von einander elektrisch isoliert. Das Gas wird den Entladungen in den Zwischenräumen zwischen den Elektroden und den dielektrischen Platten unterworfen. Die Elektroden werden genau parallel zu den dielektrischen Platten angeordnet, beispiels-

Das für die Anordnung des Ozonerzeugers angewendete System ist in Fig. 105 dargestellt. Die elektrische Energie wird durch einen hierzu bestimmten Apparat mit hoher Spannung erzeugt. Ein Stromwender K in Verbindung mit einem Transformator L sorgt für die nötige weitere Erhöhung der Potentialdifferenz. Der Ozonerzeuger ist bei M schematisch dargestellt; seine beiden Elektrodenreihen stehen in unmittelbarer Verbindung mit den Polen des Transformators. Ebenso steht ausserdem ein Deflagrator in

unmittelbarer Verbindung mit diesen beiden Polen.

Die an dem Deflagrator auftretende Entladung kann verschiedene Eigenschaften haben. Es kann eine Flamme erscheinen, oder eine grosse Zahl von benachbarten leuchtenden Strahlen oder ein rechtwinklig übertretender weisser leuchtender Funkenstrahl. Letztere Form der Entladung ist es, die Hertz als „wirksame“ Entladung bezeichnet, und diese ist auch die günstige für die funkenlose Entladung im Ozoneerzeuger. Dieselbe wird daher vornehmlich angewendet. Diese Art der Entladung kann durch bekannte Mittel erreicht werden, indem man z. B. einen Luftstrom zwischen die Elektroden des Deflagrators bläst. Man kann die Funkenbildung dadurch erleichtern, dass man diese Elektroden in Umdrehung versetzt.

Die Erzeugung der „wirksamen Funken“ tritt bei einer bestimmten Potentialdifferenz ein und verursacht einen schnellen Spannungsabfall. Diese beiden Ursachen gestatten es, die Thätigkeit der Einrichtung genau zu regeln und so eine hohe Ausbeute an Ozon zu erzielen.

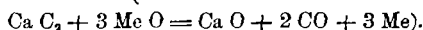
An der beschriebenen Anordnung kann man auch Abänderungen treffen. Beispielsweise kann man zwischen dem Deflagrator und dem Haupt-Ozoneerzeuger M noch einen zweiten Ozoneerzeuger (Secundär-generator) M_1 von bedeutend schwächerer Wirkung im Nebenschluss mit dem Entladungsstromkreis anordnen. Diese Abänderung hat den Zweck, den grössten Theil der sonst im Deflagrator verloren gehenden Energie zur Erzeugung einer neuen Menge Ozon zu benutzen. In dem Augenblick, wo der Haupt-Ozoneerzeuger im Deflagrator entladen wird, wird nämlich ein Theil der vom Hauptgenerator M aufgenommenen Energiemenge disponibel und wird durch die Funkenbildung vernichtet. Fügt man aber den Secundär-generator M_1 im Nebenschluss mit dem Entladungsstromkreis hinzu, wie in Fig. 107 angedeutet, so wird der grössere Theil des Stromes nach M_1 abgeleitet, und in diesem Secundär-generator M_1 werden dadurch in dem Augenblick, wo die Entladung von M erfolgt, funkenlose Entladungen erzeugt. Das Ozon, welches man mit Hilfe dieser Entladungen gewinnen kann, stellt sich als Gewinn dar, denn es wird auf Kosten der Energie erzeugt, welche sonst durch die Funkenbildung verloren geht.

Es kann vorkommen, dass zur richtigen Bethätigung des Hülfs-generators eine höhere Potentialdifferenz erforderlich ist als diejenige, welche bei der Anordnung nach

Fig. 107 erzielt wird. In diesem Falle kann man die in Fig. 108 schematisch dargestellte Anordnung treffen, bei welcher die Potentialdifferenz mittels eines kleinen Transformators L_1 auf die erforderliche Höhe gebracht wird.

Bei dem bisher allgemein bekannten System (Fig. 106) ist ein Deflagrator N nicht vorgesehen. Daher ist die Ausbeute erheblich geringer, und ausserdem bleibt die Potentialdifferenz nicht mehr unveränderlich; es ist vielmehr die Gefahr vorhanden, dass die Spannung gelegentlich so hoch steigt, dass die dielektrischen Platten D durchschlagen werden.

Herstellung von Erdalkalimetallcarbiden. Nach F. Sebaldt (D.R.P. No. 103 367) wird der gepulverten Mischung von Oxyden u. s. w. der Metalle der Erdalkalien und Kohlenstoff Zinn oder Blei oder Mischungen oder Legirungen derselben in einer auf elektrolytischem oder anderem Wege erhaltenen fein vertheilten Form hinzugefügt und innig damit vermengt, worauf das Gemisch der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt wird. Dieser Metallzusatz bewirkt durch die grössere Leitungsfähigkeit, durch gleichmässiger Vertheilung der Hitze und durch Bildung einer leichter schmelzenden Verbindung bez. Legirung eine Beförderung der Carbidbildung dergestalt, dass eine erheblich höhere Ausbeute und ein homogeneres Product erzielt wird als mit dem Verfahren des Pat. 77 168. In gleicher Weise wirken die Oxyde der genannten Metalle, da sie von den sich bildenden ersten Mengen Carbid sofort zu Metall reducirt werden (nach der Formel:



Gewinnung von Brom. Nach H. Kosuth (D.R.P. No. 103 644) hat sich gezeigt, dass bei der elektrolytischen Abscheidung von Brom aus solchen Laugen, welche wie die aus dem Betriebe der Chlorkaliumfabriken sich ergebenden zusammengesetzt sind, d. h. welche neben überwiegenden Mengen Chloriden (besonders Chlormagnesium) nur geringe Mengen Bromide (als Brommagnesium) enthalten, die Anwendung der Diaphragmen überflüssig ist. Die angewendeten Endlaugen der Chlorkaliumfabriken hatten folgende Zusammensetzung: etwa 40 Proc. Chlormagnesium, 0,5 bis 1 Proc. Chlornatrium, 0,5 bis 1 Proc. Chlorkalium, 2 bis 4 Proc. schwefelsaure Magnesia, 0,2 bis 0,3 Proc. Brom, welches sich als Brommagnesium vorfindet. Elektrolysiert man diese Lauge ohne Vorrichtung zur Trennung der Kathodenlauge

von der Anodenlauge, wobei man durch zweckmässige Circulation letztere beiden sich vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, dass alles Brom frei wird und auch in solchem Zustand verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Nur bei zu langer Einwirkung des elektrischen Stromes, wobei ausser den Bromiden auch die Chloride zerlegt werden, entstehen Halogensauerstoffverbindungen. Der Grund, weshalb das Brom sich nicht umsetzt, ist der, dass als Base Magnesiumhydrat gebildet wird, welches an und für sich eine schwache Base, in der Lauge fast unlöslich ist und, leichter als die Lauge, deren spezifisches Gewicht 1,34 beträgt, auf letzterer sich als Schaum sammelt.

Die Zersetzung der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie seither zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Während bei letzteren jedoch eine Umsetzung zu Halogensauerstoffsalzen erfolgt, bleibt hier das Brom im freien Zustande gelöst in der Lauge. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht aus dem offenen Zersetzungsapparat ins Freie. Das freigemachte Chlor setzt sich zum grössten Theil mit dem in der Lauge noch nicht zersetzten Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird dann in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen oder kann auf irgend eine andere Weise, z. B. einen Luftstrom, gleichfalls in einem besonderen Apparat von der Lauge getrennt werden.

In einem wasserdichten, offenen Holzkasten, innen 2 m lang, 0,73 m breit und 0,5 m tief, wurden Kohlenelektroden eingebaut. Die Elektrodenwände waren 70 cm breit, 25 cm hoch und 1,8 cm dick. Die Wände bestanden aus einzelnen Stücken, welche dicht ohne eine andere Verbindung an einander gestellt waren. Nur die Theile der ersten und letzten Elektrodenwand waren, unter einander elektrisch gut leitend, oben durch Metall verbunden, und es wurde die eine dieser Wände mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden. Die einzelnen Elektrodenwände wirkten demnach nach dem Princip des sogen. Mittelschalters, indem die eine Seite einer Elektrodenwand die Eigenschaften einer Kathode und die andere diejenigen einer Anode zeigte. Die Elektrodenwände hatten einen Abstand von 13 mm und waren im Interesse einer vollständigen Circulation der Lauge alternierend an je eine Seitenwand des Kastens angelehnt, so dass

zwischen ihr und der anderen Seitenwand ein Spielraum von 3 cm blieb. Die zu zersetzende Lauge fliessen, ihren Weg zwischen den einzelnen Elektrodenwänden hindurch nehmend, durch den Kasten zunächst in einen Behälter, in welchem sie sich vollständig klärt von dem Magnesiumhydroxydschaum, um dann je nach Bedarf in die Destillationsgefässe abgelassen zu werden.

Die Zersetzung erfolgt zweckmässig mit einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt, so dass bei 30 hintereinander geschalteten Elektrodenwänden mindestens $3 \times 30 = 90$ Volt Spannung angewendet wurden. Bei dieser Spannung betrug die Stromausbeute, bezogen auf frei gemachtes Brom, 50 Proc. der theoretischen, während sie bei Anwendung geringerer Spannung bedeutend weniger betrug. Erforderlich ist es, dieser Leistung des Stromes entsprechend, die Menge der Lauge, welche den Zersetzungsapparat durchfliesst, zu bemessen. Wenn zu viel Lauge durchfliesst, wird nicht genügend Brom frei gemacht, beim Durchfliessen zu geringer Laugenmengen entstehen Bromverluste durch Bildung von Bromaten.

Von der Temperatur der zu zersetzenden Lauge war der Erfolg unabhängig, da innerhalb der Grenzen von 16 bis 75° gleiche Ampèrestunden gleiche Mengen Brom lieferten, nämlich 1 Ampèrestunde 1,5 g. Bei einer Lauge von 60° Wärme war die Stromstärke und somit auch die Stromdichte etwa doppelt so gross als bei Lauge von 20° Wärme. Die Stromstärke betrug bei 20° 25 bis 30 Ampère und bei 60° 60 bis 65 Ampère und die Elektrodenfläche 17,5 qdc.

Zweckmässig erfolgt die Elektrolyse bei diesem Verfahren unter Anwendung von heisser Lauge, da in diesem Falle die Wärme der abdestillirten Lauge benutzt werden kann, die ursprüngliche Lauge, bevor sie zur Elektrolyse gelangt, vorzuwärmen. Die Verluste an Brom durch Verdunstung sind hierbei so gering, dass sie nicht messbar waren, obwohl der Siedepunkt des Broms bei etwa 61° liegt. Das Verfahren ist selbstverständlich ein ununterbrochenes, indem die zu zersetzende Lauge gleichmässig den Zersetzungs-kasten unter gleichmässigen Spannungs- und Stromverhältnissen durchfliesst. Es ist so möglich, sofort ein ziemlich chlorfreies Product zu erzielen. Das erhaltene Brom hatte nur 0,4 Proc. Chlor.

Organische Verbindungen.

Zur Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure verwendet C. Fahlberg (D.R.P. No. 103 299) deren Zinksalze.