

Es wurden hierbei zwei Kaliapparate benutzt, von denen der zweite gar nicht oder weniger als 0,001 g an Gewicht zunahm¹⁾.

Elektrochemie.

Bei der Scheidung armen güldischen Silbers, in welchem ein erheblicher Procentsatz Kupfer sich findet, würde nach A. Dietzel (Z. Elektr. 6, 81) der Elektrolyt an Kupfer sehr bald so reich werden, dass die Fällung reinen Silbers an der Kathode unmöglich wäre. Wollte man daran festhalten, das Silber, dessen Salz die kleinere Zersetzungsspannung zukommt, an der Kathode zu fällen, so müsste eine chemische Zwischenoperation eingeschaltet werden, um den stets rasch anschwellenden Kupfergehalt der Lauge herabzudrücken, und ausserdem müsste zur Aufrechterhaltung eines regelrechten Betriebes die fortwährende Zufuhr von Silbernitratlösung erfolgen. Dieser Zwischenprocess würde das Verfahren zu seinem Nachtheil von den Methoden der Möbius'schen Brandsilberscheidung, der Goldplatincheidung, der Kupferraffination u. a. unterscheiden, mit denen es in Rücksicht auf die Anoden- und Kathodenvorgänge in nächster Verwandtschaft wäre. In der Durchführung würde der Process nicht einfach, im Resultat nicht wirtschaftlich sein. Viel bequemer gestaltet sich die Arbeit, wenn man umgekehrt das Salz mit der höheren Zersetzungsspannung zum Elektrolyten macht, also Kupfer an der Kathode ausscheidet und das mit ihm gemeinsam anodisch in Lösung gehende Silber vor der Kupferfällung in einer Zwischenoperation gegen die äquivalente Menge Kupfer austauscht. Durch diesen Kunstgriff erreicht man den Vortheil, dass sowohl die Concentration der zur kathodischen Abscheidung bestimmten Kupferionen, als überhaupt die Zusammensetzung des Elektrolyten dauernd fast unverändert bleibt. Mit einem einfachen Kreislauf des Elektrolyten lassen sich auf diese Weise die beiden anodisch in Lösung gehenden Hauptbestandtheile des armen güldischen Silbers, nämlich Silber und Kupfer, rein gewinnen. Dieser Kunstgriff wird sich auch für die Scheidung anderer Legierungen mit Nutzen anwenden lassen, beispielsweise für die Nickelkupferscheidung. Auch manche Erze lassen sich vielleicht nach diesem Princip mit Vortheil zu Gute machen.

¹⁾ Die Glasarbeiten wurden von der Firma C. Gerhardt, Bonn a. Rh., in zufriedenstellender Weise ausgeführt.

Zur Herstellung von Phosphor will L. Dill (D.R.P. No. 105 049) Phosphorsäure und Kohle in einem Thoncylinder *C* (Fig. 236), versehen mit Stromregler *HS*, Ableitungsrohr *A*, Gefäss aus leitendem Material *G*, Stromzuführungen *Z* und Stopfbüchse *B* zersetzen. Man concentrirt Phosphorsäure auf etwa 60 bis 70° B., vermischt dieselbe in heissem Zustande mit grobem Kohlenpulver,

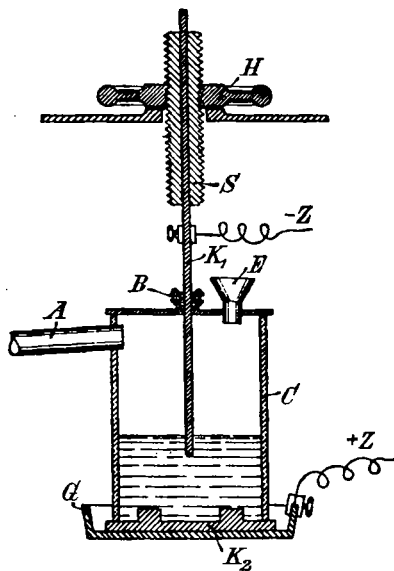


Fig. 236.

und zwar etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ des Gewichtes der Phosphorsäure, füllt sie durch die Einfüllöffnung *E* warm in das Elektrolysirgefäss *C* ein, in welchem sie mit Hilfe von Kohlenelektroden *K*₁ und *K*₂ der Elektrolyse unterworfen wird. Hierbei wird mit einer Stromspannung von 120 V. und einer Stromstärke von 80 bis 150 A. gearbeitet. Sobald der grösste Theil der Phosphorsäure zersetzt ist, unterbricht man für kurze Zeit den Strom und füllt den Apparat durch die Öffnung *E* aufs Neue mit Phosphorsäure.

Elektrolytische Gewinnung von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden. C. Luckow (D.R.P. No. 105 143) will das Verfahren des Patentes 91 707 dahin erweitern, dass auch Rohstoffe und Abfälle verarbeitet werden können.

Die Elektroden bestehen aus den sogen. Elektricitätsleitern I. Klasse, d. h. aus solchen Körpern, welchen eine metallische Leitfähigkeit eigen ist. Die Elektroden erhalten die Form von Platten oder ähnlichen Körpern mit der Maassgabe, dass die Circulation des Elektrolyten (Ionenbewegung) thunlichst zu begünstigen ist. Beispielsweise werden Drahtgeflechte bez. -netze etwa in recht-

eckiger Form mit möglichst engen Maschen in Abständen von etwa höchstens 1 cm mit etwa 5 cm langen, an den Enden etwas zugespitzten Drähten dergestalt besetzt, dass letztere in ihrer Mitte die Geflechte bez. Netze senkrecht durchqueren und dort verlöthet sind. Diese Drahtbesetzung hat neben einer guten Stromleitung den Zweck, der Füllmasse einen Halt zu gewähren. In Fig. 237 ist *a* das Drahtgeflecht mit den metallisch leitenden Aufhängevorrichtungen *b*, *c* die Drähte. Um diese Träger der Füllmassen, falls sie aus leicht veränderlichen Metallen bestehen sollten, nach Möglichkeit

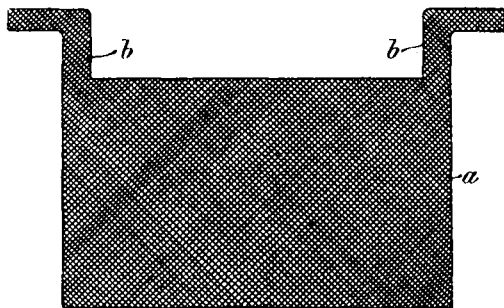


Fig. 237.

vor den Angriffen der Anionen (Sauerstoff und Säureradicale) zu schützen, kann man die Anodengerüste z. B. mit feinstem Graphitstaub gut poliren (graphitiren) oder mit einer schwachen, aber dichten Platinhaut überziehen (platiniren), auch erweisen sich Träger aus verschiedenen Metalllegirungen recht widerstandsfähig.

Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden Oxyde, Salze, Metalle und Erze werden in mehr oder weniger fein vertheiltem Zustande (als Pulver, Staub, gekörnt, als

Schrot, Graupen u. s. w.) mit dem passend gewählten Elektrolyten zu einem dicken, steifen Brei angerührt und in diesem Zustande, nach der Art des Schmierens der Elektroden für elektrische Sammler mit wirksamer Masse, in die Elektrodengerüste fest eingeknetet. Damit die Teigmassen nicht aus den Gerippen herausfallen können und vor allen Dingen ein thunlichst inniger Zusammenhang (Contact) der Füllmasse *e* mit ihrem Träger

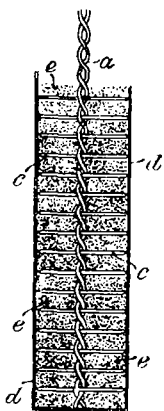


Fig. 238.

gesichert wird, werden die so beschickten Gerüste, wie Fig. 238 zeigt, mit einem möglichst straff eingespannten Sack *d* aus flüssigkeitsdurchlässigem, porösem und nicht

metallisch leitendem Material (Filtertuch) umgeben.

Als Elektrolyte kommen Salze in verdünnter Lösung zur Verwendung, indem meistens jedesmal nur ein Salz hierfür genügt; nur bei der Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Salzen ist häufig ein Elektrolytgemisch von zwei Salzen geboten.

Im Patent No. 91 707 soll von den beiden Elektrolytsalzen das eine Anionen besitzen, welche die Lösung (Ionisirung) der massiven Anoden fördern, also mit den Anodenmetallen leicht lösliche Salze bilden, das andere Anionen besitzen, welche die in Lösung getretenen Metalle in die gewünschten Verbindungen überführen, d. h. mit den Anodenmetallen unlösliche oder schwer lösliche Salze bilden; selbstverständlich fällt den Anionen des ersteren Salzes auch die Aufgabe zu, das Festhaften der direct auf den Anoden entstehenden unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen zu verhüten. Wann der eine und wann der andere Bestandtheil vorwiegen muss, wird durch die Natur der zu gewinnenden Producte bestimmt.

Bei dem vorliegenden Verfahren befinden sich jedoch die Ausgangsmassen, d. h. die Füllmassen der Elektrodengerippe, bereits in einem Zustande mehr oder weniger feiner Vertheilung, wobei eine durchgreifende Ionisirung der Anodenfüllung in der Regel nicht mehr erforderlich ist. Man benutzt daher als Elektrolyt meist (besonders bei Darstellung von Oxyden) nur ein Salz, und zwar ein solches, dessen Anionen die Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Metallverbindungen begünstigen, d. h. ein Salz solcher Säuren, welche mit den Metallen der Anodenfüllung unlösliche bez. schwer lösliche Salze bilden würden. So genügt z. B. bei der Gewinnung von Oxyden (Überoxyden) nur ein Elektrolytsalz.

Handelt es sich aber um die Gewinnung von Salzen, so ist auch hier vielfach eine vorgängige Lösung der Ausgangsmaterialien, obwohl auch dieselben mehr oder weniger fein vertheilt sein mögen, erforderlich; es müssen daher die Elektrolyte in diesem Falle vorzugsweise aus zwei Salzen bestehen, von denen das eine die Lösung der Anodenfüllung fördern soll. Man lässt jedoch im Salzgemisch das Salz solcher Säuren, welche mit den Metallen der Anodenfüllung leicht lösliche Verbindungen ergeben würden, zweckmässig, d. h. wegen der mehr oder weniger feinen Vertheilung der Ausgangsmaterialien nicht in so hohem Maasse vorherrschen, wie es bei der Darstellung derselben Producte aus massiven Anoden der

Fall sein würde, wie beim Patent 91 707, sondern dieses Salz kann je nach der mehr oder weniger feinen Vertheilung der Ausgangsmaterialien und den Eigenschaften der Metalle der Anodenfüllung nur etwa bis $\frac{1}{3}$, oder höchstens bis zu $\frac{2}{3}$ im Salzgemisch vertreten sein.

Als Elektrolyte sind zunächst gut verwendbar die Salze der Alkalien (einschliesslich des Ammoniums) und der alkalischen Erden, insofern Löslichkeit und chemische Eigenschaften die Verwendung gestatten. Man verwendet die Elektrolyte in einer solchen starken Verdünnung, bei welcher ihre elektrolytische bez. hydrolytische Dissociation bei für praktische Zwecke noch guter Leitfähigkeit der Lösungen einen möglichst hohen Grad, also ihr praktisches Maximum erreicht haben. Eine weitere Forderung besteht darin, dass während der Elektrolyse die Lösungen unter Zulassung einer nur schwach sauren oder nur schwach basischen Reaction in möglichst neutralem Zustande erhalten bleiben, was sich in vielen Fällen durch Verwendung hydrolytisch leicht dissociirbarer Salze besonders leicht erreichen lässt. Die Temperatur der Lösungen wird allgemein in mässigen Grenzen gehalten; sie liegt demnach gewöhnlich unter 50° . Höhere Temperaturen, wie sie z. B. durch Einleiten von heisser Luft oder Wasserdampf in die Bäder sich ergeben würden, sollen jedoch nicht ausgeschlossen bleiben.

Die Stromdichte beträgt etwa 50 Ampère auf 1 qm Elektrodenoberfläche; sie kann zwar auf das Doppelte und Mehrfache gesteigert werden, doch zieht man es vor, mit nur mässiger Dichte zu arbeiten. Die Badspannung schwankt mit der Natur der Ausgangsmaterialien, der herzustellenden Producte und der Elektrolyte im Durchschnitt von 2 Volt bis 4 Volt.

Die herzustellenden Verbindungen entstehen zum Theil aus Bestandtheilen des Elektrolyten, zum Theil aus der Substanz der Elektroden. Die während der Elektrolyse an der Bildung der gewünschten Producte betheiligten und aus der Lösung austretenden Bestandtheile, z. B. Wasser, Kohlensäure, Chromsäure u. s. w., sind demnach in einer Weise zu ersetzen, dass sich weder die Concentration noch die Neutralität des Elektrolyten wesentlich ändert. Reichern sich im Betriebe durch Zersetzung von Bestandtheilen der Lösung oder der Elektroden Verbindungen in der Lösung an, welche deren Concentration oder Neutralität ungünstig beeinflussen, so sind dieselben entweder zu entfernen oder durch Neutralisation, Verdünnung u. s. w. unschädlich zu machen.

Behufs Erleichterung der Reaction lässt man mit dem besten Erfolg Luft oder Wasserdampf unter starkem Druck in die Bäder einströmen, was jedoch in der feinsten Vertheilung zu erfolgen hat, um schon allein eine allzu starke Wallung des Elektrolyten zu verhindern. Durch dieses Mittel wird besonders im Verlauf der Elektrolyse die Dichte des Elektrolyten gleichmässig geregelt, was bei grossen Flüssigkeitsmengen und -tiefen der Bäder auf den geregelten Verlauf des Processes von entscheidendem Einfluss ist. Selbstverständlich ist es sodann erforderlich, die Anodengerüste je nach der Widerstandsfähigkeit ihres Materials den zersetzenden Angriffen der Anionen gegenüber nach mehr oder weniger längerer Betriebsdauer zu ersetzen.

Zur Darstellung von Bleiüberoxyd und Blei dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$ bez. 2 proc. wässrige Lösung von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat. Der Elektrolyt ist mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Die Anodengerüste bestehen aus graphitirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleiglätte oder Mennige.

Als Elektrolyt dient die 2 proc. wässrige Lösung von Natriumcarbonat. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anodengerüste bestehen aus graphitirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleistaub, Bleiweiss oder Weissbleierz (Bleispath).

Als Elektrolyt dient die $1\frac{1}{2}$ proc. wässrige Lösung von Natriumsulfat. Der Elektrolyt ist neutral und darf während der Elektrolyse nur schwach schwefelsauer werden. Die Anodengerüste bestehen aus graphitirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Hartblei oder Weichblei. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleisulfat, welches auch zur Beschleunigung des Processes mit Bleioxyden gemischt werden kann, da Bleisulfat ein schlechter Elektricitätsleiter ist. Während der Elektrolyse wird die an beiden Polen frei werdende Schwefelsäure in geeigneter Weise an gepulvertes Bariumcarbonat unter Bildung von Bariumsulfat gebunden.

Als Elektrolyt dient die $1\frac{1}{2}$ proc. wässrige Lösung von Natriumsulfat. Der Elektrolyt ist neutral und darf während der Elektrolyse nur schwach sauer werden. Die Anodengerüste bestehen aus graphitirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Hartblei oder Weichblei. Die Füllung der Elektrodengerüste besteht aus Bleiglanz. Wäh-

rend der Elektrolyse wird die an den Anoden frei werdende Schwefelsäure in geeigneter Weise an gepulvertes Baryumcarbonat unter Bildung von Baryumsulfat gebunden; an den Kathoden entweicht Schwefelwasserstoff, welcher in bekannter Weise aufgefangen wird.

Zur Darstellung von Bleiweiss und Blei dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$ bis 2 proc. wässrige Lösung einer Salzmischung, welche zu $\frac{2}{3}$ aus Natriumchlorat und zu $\frac{1}{3}$ aus Natriumcarbonat besteht. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Bleispath. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Kohlensäure liefern, so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt. Zur Darstellung von basischem Bleichromat (Chromorange) und Blei dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$ bis 2 proc. wässrige Lösung einer Salzmischung, welche zu je $\frac{2}{3}$ aus Natriumchlorat und zu $\frac{1}{3}$ aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Rothbleierz oder Phönicit. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Chromsäure liefern, so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt.

Hüttenwesen.

Analyse von Schmiedeeisen. Nach E. Murmann (Österr. Chemzg. 1898, 383) ist es bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von Corleis nicht zulässig, die Probenahme durch Ausbohren von feinen Spähnen vorzunehmen, da dieselben auch nach der Behandlung mit Kalilauge, Auswaschen und Kochen mit Alkohol noch Fett enthalten. Es bleibt, um eine einwurfsfreie Analyse zu erhalten, nichts übrig, als von der blank gefeilten Eisenprobe etwa 1 mm dicke Blättchen mit einer feinen Säge abzutrennen, in Streifen zu zersägen und diese mittels einer Zange in Stückchen von höchstens 1 mm Seitenlänge zu zerzwicken. Um eine zu heftige Reaction beim Einführen in die Chromsäuremischung zu verhindern, empfiehlt es sich, die allerfeinsten Stückchen abzusieben. Nach dem Auskochen mit Lauge,

dann mit Alkohol, und Waschen mit Alkohol und Wasser, Trocknen auf gewaschenem Filter und gelindem Erhitzen auf dem Uhrglase füllt man sie in das Eimerchen.

Die Bestimmung des Kupfergehaltes, durch Fällung der von der Schwefelbestimmung bleibenden Lösung ausgeführt, gibt nur annähernde Werthe, da der Rückstand immer merkliche Mengen von Kupfer (auch Nickel u. dgl.) enthält.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangangehaltes für genaue Analysen leidet an dem Übelstande, dass das Mangansulfid schwer zu filtriren ist und das Filtrat immer noch Mangan enthält. Doch lassen sich diese Mängel durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung vor der Fällung vermeiden, und ausserdem kann sofort nach dem Absetzen am besten durch einen Rohrtiegel filtrirt werden. Da die Ausfällung vollständig ist, und das Filtrat keine Spur Mangan enthält, sind die Resultate, insbesondere bei kleinen Mangangemengen, merklich höher.

Die Bestimmung von Eisen in Oxydverbindungen durch Reduction mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod hat wesentlich 4 Fehlerquellen: unvollständige Reduction des Oxydsalzes, Zersetzung von Thiosulfat durch Säure, Oxydation des Thiosulfats durch Eisenchlorid zu Sulfat anstatt zu Tetrathionat und endlich die oxydirende Wirkung der Luft auf das reducirte Eisensalz. J. T. Norton (Chem. N. 80, 89) findet, dass die Verbindung mindestens 400 cc für je 0,1 g Eisenoxyd betragen muss, und dass bei dieser Verdünnung nicht mehr als 1 cc conc. Säure vorhanden sein darf. Die Zeit für die Reduction muss möglichst kurz sein; die Temperatur soll Zimmertemperatur nicht übersteigen. Natriumthiosulfat soll wenigstens in einem Überschuss von 10 cc $\frac{1}{10}$ -Normallösung zugegen sein. Für stärkere Verdünnungen wird die Anwendung von frisch ausgekochtem Wasser empfohlen, um die oxydirende Wirkung der Luft zu vermeiden. Man löst eine Probe von nicht mehr als 0,2 g Eisenoxyd in Salzsäure, dampft zu einer breiigen Masse ein, verdünnt mit frischem ausgekochtem Wasser auf 800 cc, fügt einen Tropfen Rhodankalium hinzu und lässt 50 cc $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung einfließen. Man lässt bis zur völligen Entfärbung stehen und titrirt den Überschuss an Thiosulfat mit Jodlösung und Stärke. T. B.

Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure. Entgegen den bisherigen Angaben fanden F. A. Gooch und C. A. Peters