

Elektrochemie.

Herstellung elektrolytischer Bäder. Nach Q. Marino (D.R.P. No. 104 111) wird zwecks Beseitigung von durch Depolarisationswirkungen an den Elektroden hervorgerufenen Stromverlusten als Lösungsmittel für die Metallsalze statt Wasser reines Glycerin benutzt, wobei die Metallsalze direct in dem Glycerin aufgelöst werden, falls sie darin löslich sind, oder aber, falls sie darin schwer oder gar nicht löslich sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Ätzkali, anorganischen oder organischen Säuren aufgelöst und dann erst mit Glycerin vermengt werden.

Die Erzeugung von Draht auf elektrolytischem Wege erfolgt nach R. D. Sanders (D.R.P. No. 104 185) unter Benutzung eines auf einer Walze leicht ablösbar aufgewundenen Grunddrahtes, der mit der negativen Leitung verbunden ist, in der Weise, dass der Grunddraht, statt wie bislang in tiefe Rinnen der Walze eingesenkt zu werden, auf der cylindrischen Oberfläche oder in so flachen Vertiefungen der Walze angeordnet wird, dass der Draht über die cylindrische Fläche der Walze vorragt, so dass die Schleifkontakte beständig auf dem Grunddraht oder dem niedergeschlagenen Metall aufliegen können.

Elektrische Metallfällung. Schlägt man nach Cl. Winkler (Ber. deutsch. 1899, gef. eing. Sonderabdr.) das zur elektrolytischen Abscheidung gelangende Metall nicht auf die breitverlaufende Fläche eines Platinbleches, sondern auf Platindraht nieder, so umhüllt es diesen in Gestalt einer in sich geschlossenen Schicht, einer Röhre vergleichbar, deren Wandung man durch die fort dauernde Wirkung des Stromes fast beliebig verstärken kann. Die Ablagerung vollzieht sich dann mit grösster Gleichmässigkeit rings um den Kathodendraht, und es zeigt sich selbst bei minder compacten Metallniederschlägen nicht die mindeste Neigung zum Abblättern. In Folge dessen wird die Kathodenoberfläche nicht allein weit besser ausgenutzt, sondern man kann auch mit ungleich grösserer Stromdichte und deshalb weit schneller arbeiten, als mit einer conischen, cylindrischen oder auch schalenförmigen Elektrode.

Da ein Platindraht nur geringe Oberfläche darbietet, so ist bei Metallfällungen die Anwendung desselben in gestreckter Form ausgeschlossen. Dagegen wird der Zweck in vorzüglicher Weise erreicht, wenn man den Draht in Gestalt eines Gewebes

verwendet. Eine derartige Elektrode ist durch die Firma G. Siebert in Hanau auf Winkler's Anregung angefertigt worden. Das verwendete Platindrahtgewebe besitzt bei 0,12 mm Drahtstärke 250 Maschen auf 1 qc und wiegt für 100 qc 10 g. Ein 10,5 cm langes und 5,5 cm breites Stück desselben wurde, um die erforderliche Verstärkung zu geben, an seinen Begrenzungen auf 2 bis 3 mm umgefalzt, in der Mitte mit einem angenieteten, starken Leitungsdräht aus Platin versehen und sodann bis auf einen etwa 5 mm weiten Schlitz, der zum Einlass der Anode dient, zu einem Cylinder von 5 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser zusammen gebogen. Das Gewicht dieser Elektrode betrug nur 13 g, also viel weniger als dasjenige einer Blechelektrode von gleicher Grösse, doch war andererseits auch ihre Platinoberfläche eine entsprechend geringere. Denn da die geförmte Drahtlänge des Gewebes 260 cm, die Drahtstärke aber 0,12 mm betrug, so berechnet sie sich nur zu 9,8 qc.

Zu den mit dieser Elektrode vorgenommenen Metallfällungen diente die im Laboratorium übliche Einrichtung für elektrolytische Bestimmungen, bei welcher für gewöhnlich kegelförmige oder cylindrische Kathoden aus Platinblech in Anwendung kommen. Man arbeitete mit ungleich gröserer Stromdichte als sonst und erzielte in Folgedessen, unbeschadet des Festhaftens und meist auch der sonstigen Beschaffenheit der Metallniederschläge, eine ausserordentlich rasche Ausfällung. Die Dauer derselben lässt sich auf den vierten Theil der sonst üblichen Zeit veranschlagen. Nicht unwichtig erscheint es, dass man auf diese Weise die Fällung des Kupfers auch aus schwefelsaurer Lösung vornehmen konnte, sodass sich bei einiger Behendigkeit der Niederschlag mit Stromunterbrechung auswaschen liess. Derselbe besass zwar nicht immer die hochrothe Farbe des aus salpetersaurer Lösung erhaltenen, sondern erschien häufig etwas dunkler und matter, war aber im Übrigen dicht und neigte nicht im Mindesten zum Abfallen, selbst wenn die Stromstärke 0,5 Amp., die Stromdichte, also $D_{100} = 5,1$ Amp. betrug. Unter solchen Umständen konnte man auf das Platindrahtgewebe bis zum gleichen Gewichte desselben, also 13 g, an Kupfer in 16 bis 18 Stunden niederschlagen, wobei die sonst leicht verbiegbare Elektrode starr und fest wurde. Ihre Maschen waren dann noch immer nicht geschlossen, wohl aber stark verengt. Bei kleineren Metallmengen erfolgte die Ausfällung noch schneller und so wie diejenige des Kupfers, liess auch die des Silbers,

Nickels, Kobalts, Zinks, Antimons nichts zu wünschen übrig.

Elektrochemische Technik. K. Kellner besprach auf dem Wiener Congress für angewandte Chemie (vgl. nächst. Heft) die Elektrolyse der Chloralkalien. Zunächst kamen die Diaphragmenverfahren. Als brauchbar hatten sich nur drei Anordnungen bewährt, und zwar das Salz, welches den Elektrolyt bildet in fester Form, die Seife und ein durch Zusatz von Salzlösung und Salzsäure poröser gemachter Cement. Kellner hat vor vielen Jahren diese Körper benutzt und Apparate für den Grossbetrieb damit gebaut. Die Cementdiaphragmen sind auch heute noch im Grossbetriebe angewendet und bewähren sich.

Es haften jedoch allen, auch den idealsten Diaphragmen drei Übelstände an, welche nicht beseitigt werden können, und diese sind: 1. die verhältnismässig geringe Stromdichte, welche damit erreichbar ist, und 2. der Umstand, dass man nicht über einen gewissen Procentsatz von Ätzkali im Kathodenraum kommen kann, ohne mit der Nutzwirkung bedeutend zu sinken. Diesen Übelstand wollen Hargreaves und Bird dadurch beheben, dass sie die Kathode direct in das Diaphragma einbetten und den Elektrolyt durch hydrostatischen Druck durch das Diaphragma pressen. Selbstredend verhindert jedoch der an der Kathode nascende Wasserstoff das Aufrechthalten einer cohärenten Flüssigkeitsschicht und Hargreaves und Bird nehmen daher auch ihre Zuflucht zu dem von Kellner und Marx längst in Vorschlag gebrachten Einleiten von CO_2 , damit das einmal abgespaltene Kathion in eine Verbindung übergeführt wird, welche den Strom schlechter leitet, bez. nicht sobald neben dem Chlorid als Nebenelektrolyt mitthut, 3. dass man keine reinen Ätzalkalilösungen erhält und daher das unzersetzte Chlorid aussoggen muss.

Man hat sich daher auf die feuerflüssige Elektrolyse geworfen und Apparate in Vorschlag gebracht, welche von den Praktikern sehr bald als für den Grossbetrieb untauglich erkannt wurden, trotzdem denselben hie und da ganz gute Ideen zu Grunde lagen, z. B. die Anwendung von geschmolzenem Blei und Zinn als Kathode (Vautin).

Dann kamen von Zeit zu Zeit Vorschläge, Quecksilber als Kathode zu benutzen, aber in einer Form, welche ebenso unbrauchbar war. So wollte z. B. Sindig-Larsen das das Alkali amalgam enthaltende Quecksilber durch Diffusion in den Raum bringen,

der mit der Reactionsflüssigkeit beschickt ist. Selbstverständlich schwimmt das spec. so viel leichtere Amalgam am Quecksilber und es fällt ihm gar nicht ein, sich weiter zu bemühen. Kellner hat dann einen ähnlichen Apparat construirt, bei dem das die Anoden enthaltende Gefäss über das Quecksilber führt und so das Quecksilber mischt bez. den Anodenraum sammt Elektrolyt über dem amalgamreichen Quecksilber wegzieht und dasselbe sodann der Reactionsflüssigkeit aussetzt. Praktisch ist es aber eigentlich nur ein starkes Umrühren der Anodenkammer im Quecksilber. Denselben Apparat hat Rhodin nacherfunden. Castner lässt durch Neigen des Elektrolyseurs das Quecksilber aus dem Anodenraum in den mit der Reactionsflüssigkeit beschickten Raum laufen; Kellner benutzte gerade das Aufsteigen des specifisch leichteren Amalgams, um mit einer feststehenden Quecksilberkathode zu arbeiten.

Durch die Anwendung des Quecksilbers wurden auch die vorhin bei Besprechung der Diaphragmenverfahren erwähnten Übelstände beseitigt, d. h. man erreichte Stromdichten von 8 bis zu 50 Amp. auf 1 qd; man erhält Ätzalkalilaugen von einigen 20 Proc. — kurz von beliebiger Stärke, frei von Elektrolyt, also von nahezu chemischer Reinheit. Dafür aber stellten sich andere Übelstände ein. Vor Allem zersetzt sich das Alkalimetallamalgam nicht so rasch, als es sich bei der hohen Stromdichte bildet. Dadurch wird das Quecksilber bald butterförmig, dann bildet sich Quecksilberamalgam.

Hermite hat nun den Vorschlag gemacht, das Amalgam mit heissem Wasser zu behandeln, und die elektrisch-chemischen Werke „Elektron“ behandeln dasselbe gar mit Dampf. In allen diesen Fällen entstehen aber dadurch Quecksilberverluste, dass der bei der Amalgamzersetzung nascirende Wasserstoff das Quecksilber zerrisst und kleine Theilchen abtrennt, welche dann infolge der Oberflächenspannung sich nicht mehr mit dem Quecksilber der Kathode vereinigen können, im Anodenraume aber bipolar wirken und daher zu Chlorid gelöst werden, weil an ihnen Chlor nascirt. Dieser Quecksilberverlust stellte die ganze sonst so verlockende Sache in Frage.

Da gelang es Kellner, diesen Übelstand dadurch zu beseitigen, dass er das Amalgam als Lösungselektrode eines galvanischen Elementes benutzt und eine eigene, also dritte Elektrode anordnet. Diese dritte Elektrode schliesst er mit dem Quecksilber kurz und bewirkt dadurch eine rasche Zersetzung des Amalgams, d. h. in derselben Zeiteinheit, als es gebildet wird, dabei aber beseitigt er den

letzten Übelstand, denn bei seiner Anordnung wird der Wasserstoff an der Nebenelektrode und nicht am Quecksilber frei, daher sind die Quecksilberverluste vermieden. Dieses Verfahren hat sich in der grossen industriellen Praxis bewährt und ist vollkommen betriebssicher.

In England arbeitet die Castner-Kellner Co. anstandslos. Die Ausbeuten sind dort 90 Proc.; die Verluste röhren zumeist von der directen Wiedervereinigung von Chlor und Natrium aus dem Amalgam her. Um auch diese wenigen Procante zu holen, wird nach Solvay & Co. in Brüssel (welche Kellner's Patente besitzen) die Anodenkohle nach dem Verfahren Castner graphitisirt und dadurch haltbar gemacht. Es wurde nämlich gefunden, dass die gewöhnliche Kohle Mellogen- und Mellitsäure bildet und dass darin der Grund der rapiden Zerstörung liegt. Die Praxis der Grossindustrie hat somit bewiesen, dass die Benutzung von Quecksilber als Kathode zur Herstellung von Ätzalkali und Chlor nicht nur ausführbar, sondern allen anderen Combinationen überlegen ist.

Thermodynamische Berechnung des Carbidoofens. Eine Zuschrift der Compagnie Electro-Metallurgique (Elektr. 1899, 357) gibt folgende Berechnung:

Die specifische Molecularwärme des Kohlenstoffes wird gewöhnlich zu 1,92 angenommen. Diese Zahl gilt jedoch nur für die Temperatur 0°. Bei höheren Temperaturen ist sie erheblich grösser; bei 3300° etwa 6,6. Die Verbindungswärme des Calciumoxyds ist nach den Versuchen Moissan's 145 000 kleine Calorien und nicht 131 500, wie früher Thomson angegeben hatte. Wenn man nun die Reaction



bei der Temperatur des elektrischen Ofens, etwa 3300°, thermodynamisch nachrechnet, so erhält man Folgendes:

Für die Erwärmung von CaO	43 060
- 3 C	53 940
Verbindungswärme von CaO	145 000
	242 000

Davon ab:

Verbindungswärme von CaC ₂	3 900
- CO	26 100

30 000

Bleibt zu liefern 212 000

Das entspricht einer Arbeit von 245,5 Wattstunden pro Molekül (64 g) Carbid. Zur Erzeugung von 1 k Carbid ist mithin ein Aufwand an elektrischer Arbeit von

$$\frac{1000}{64} \cdot 0,2455 = 3,837 \text{ KW-Stunden}$$

nöthig. Unter Annahme, dass 10 Proc. der zugeführten Arbeit durch Übergangswiderstände im Ofen selbst

verloren geht, erhält man als Arbeitsbedarf 4,26 KW-Stunden. Dabei ist der Verlust durch Strahlung des Ofens und Widerstand in den Zuleitungen noch nicht berücksichtigt. Mit Rücksicht auf diese weiteren Verluste würde man im praktischen Leben wohl kaum weniger als 5 KW-Stunden für 1 k Carbid, oder bei ununterbrochenem Betriebe mehr als 4,8 k Carbid täglich für 1 KW Leistungsfähigkeit der Stromquelle erwarten können.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Herstellung von durch Wasser nicht zersetzbarem Carbid wird nach K. J. Lundström (D.R.P. No. 104 925) das Carbid in einer mit trocknendem Öl angefüllten Zerkleinerungsvorrichtung unter Einhaltung bestimmter Wärmegrade in kleine Stücke zerlegt. Die völlig von dem Öl durchdrungenen Carbidstücke werden dann getrocknet und darauf in nicht trocknendem Öl herumgewälzt. Durch diese Behandlung wird das Carbid gegen die Einwirkung des Wassers oder der Wasserdämpfe dauernd und vollständig unempfindlich gemacht. Um aus solchem Carbide Acetylen zu erzeugen, bedient man sich der Natronlauge als Entwicklungsflüssigkeit.

Zu der Verstärkung des Kopfes von Glühstrümpfen durch Tränken desselben mit einer Flüssigkeit eignet sich nach G. Kohl (D.R.P. No. 104 834) besonders eine Lösung, die in 1,5 k Wasser etwa enthält: 300 g Aluminiumnitrat, 300 g Magnesiumnitrat, 5 g Alaun, 2 g Chromnitrat, 2 g Mangannitrat, 20 g Calciumnitrat und 5 g Borax.

Reinigung von Erdöl. Nach W. Stelzner und P. Opitz (D.R.P. No. 106 516) wird Erdöl, welches zweckmässig durch einmalige Destillation von den hochsiedenden Bestandtheilen befreit worden ist, in einem entsprechend grossen Behälter mit Terpentinöl vermischt (zu ungefähr 10 hl Petroleum setzt man 1/4, bis 1 l Terpentinöl) und in diese Mischung atmosphärische Luft eingeführt. Das in dem Petroleum befindliche Terpentinöl nimmt den Sauерstoff der Luft auf und überträgt ihn auf die Beimengungen des Petroleum, welche hierdurch verharzt werden. Dieses wird ununterbrochen fortgesetzt, bis alle Beimengungen des Petroleums vollständig verharzt sind. Die gebildeten Harze können mit Natronlauge oder, nach dem jetzt üblichen Verfahren, mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt und so entfernt werden. Die im ersten Falle gewonnenen Nebenproducte sind zur Herstellung von Harzseifen geeignet.