

Über Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien.

Von

Dr. F. Regelsberger.

Der Bedarf der Industrie, und nicht nur der chemischen, sondern auch der Textilindustrie, an Chromsäure ist ein sehr grosser. Dementsprechend entstehen auch grosse Mengen chromoxydhaltiger Abfälle, deren Wiederverwerthung, besonders bei den Hauptconsumenten, den Alizarinfabriken, schon sehr früh bethätigt wurde.

Da 100 k Chromsäure, rein (Ende September) 260 bis 270 M.¹⁾, 100 k Kaliumbichromat 60 M., die darin enthaltene Chromsäure für 100 k also 88 M., 100 k Natriumbichromat 54 M., die darin enthaltene Chromsäure für 100 k 72 M. kosten, wozu allerdings in den letzten beiden Fällen noch die zur Zersetzung nöthige Schwefelsäure tritt, so wendet man in der Industrie meist die Bichromate und zwar das billigere Natriumbichromat an, aus denen die Chromsäure zu Oxydationszwecken mit Schwefelsäure, seltener mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Die meisten chromoxydhaltigen Abfälle kommen deshalb in schwefelsaurer Lösung als „Natriumchromalaun“ vor.

Der bisherige Weg der Wiederbelebung ging darauf hinaus, zuerst Chromhydroxyd zu fällen, indem die chromhaltigen Laugen mit Kalk oder Magnesia versetzt wurden, und schloss sich sodann an den bekannten Weg der Aufarbeitung des Chromeisensteins durch Glühen mit Kalk bez. Kreide und Soda an. Es sind jedoch damit einige Unzuträglichkeiten und Kosten verknüpft, die den Wunsch nach einem einfacheren und billigeren Weg hervorrufen.

Dazu rechnet z. B. die gesundheitsschädliche Einwirkung des trockenen Chromatstaubes, gegen welche besondere, für den sonst einfachen Betrieb lästige Vorkehrungen getroffen werden müssen²⁾. Am allermeisten aber fällt wohl ins Gewicht der Umstand, dass der gesammte Schwefelsäuregehalt der

Abfalllaugen zusammen mit dem Fällungsmaterial verloren geht, so dass sowohl zur Darstellung der Bichromate aus den Schmelzen wie zur Zersetzung derselben von Neuem Säure zugeführt werden muss.

Einen Theil dieser Übelstände will ein Vorschlag von Häussermann (Dingl. 288, 163) vermeiden dadurch, dass die alkalische Chromitlauge elektrolytisch unter Anwendung eines Diaphragmas zu Chromat oxydirt wird. Derselbe gab an die Anodenseite die alkalische Chromlösung, wie sie durch Auslaugen aus der Schmelze gewonnen werden kann, an die Kathodenseite anfangs Wasser. Als Anoden benutzte er Platin, als Kathoden Eisen. Die Spannung betrug bei einer Kathodenfläche von $7 \times 12 = 84$ qc und 2 Amp. ($D_k = 240$ A/qm) anfangs, wegen der schlechten Leitfähigkeit der Kathodenflüssigkeit; 17 Volt, ging aber auf 5 Volt zurück. Es bildete sich hierbei Monochromat in der Anodenabtheilung, während sich in der Kathodenabtheilung Alkali ansammelte. Die Ausbeute betrug etwa 42 Proc. des Stromäquivalents (an Na_2CrO_4).

Durch weitere Elektrolyse der Monochromatlösung unter sonst ähnlicher Anordnung liess sich die Anodenflüssigkeit soweit mit Bichromat anreichern, dass dasselbe durch Krystallisation abgeschieden werden konnte. Die Kathodenflüssigkeit, welche Alkali neben etwas Monochromat enthielt, sollte wieder im Processe selbst Verwendung finden. Die anfangs hohe Spannung ging auf 6 Volt zurück bei 2 bis 3,5 A ($D_k = 240$ bis 420 A/qm). Die Ausbeute an Bichromat (aus dem Monochromat) betrug 80 Proc. der Theorie (aus dem angewandten Strom berechnet).

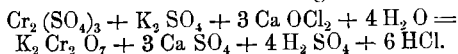
Andere Vorschläge, wie von Lorenz (Z. anorg. 1896, 391) und Heibling (Franz. Pat. 275 274) gehen vom Ferrochrom aus, einer chromhaltigen Eisenlegirung, welche sich durch Zusatz von Chromerz oder chromoxydhaltigem Material zu Eisenerz im Hochofen oder pyroelektrisch erzeugen lässt, und welche als Anode in Alkalilösung (Lorenz) oder in Alkalichlorid bez. -nitrit (Heibling) von einem durchgehenden elektrischen Strom in Lösung gebracht wird oder durch Eintragen in geschmolzenes Ätzkali (Moissan) zu Chromat oxydirt wird.

¹⁾ Die angeführten Preise sind der Z. Elektr. 1899 No. 16 entnommen.

²⁾ Bekanntmachung des Bundesraths vom 2. Februar 1897 betreffend die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen zur Herstellung von Alkalichromaten.

Bedeutend näher dem Ziele kommen nun zwei Vorschläge, die in englischen Patenten niedergelegt sind, von Fitzgerald und Dercum. Fitzgerald (Engl. Pat. 1886, No. 5542) wollte aus Chromsäure durch Behandlung mit H_2SO_4 und HCl Chlor gewinnen und die Chromsäure durch Elektrolyse aus der erhaltenen Chromsulfatlösung regenerieren. Zu diesem Behufe soll ein Apparat mit Diaphragma dienen, dessen Anodenraum mit der Chromlösung, dessen Kathodenraum behufs gleichzeitiger Zinkgewinnung mit Zinksulfat oder Zinkammonsulfat gefüllt wird. Als Anoden sollten Blei, Kohle oder Platin, als Kathoden Blei oder Zink dienen.

Dercum (Engl. Pat. 1898 No. 3801) benutzt eine schon durch Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie (VI. A. Bd. 2, S. 289) bekannte Reaction, wonach Chromhydroxyd beim Behandeln mit Chlorkalk in Chromsäure übergeführt wird. D. behandelt aber nicht das Chromhydroxyd, sondern die chromhaltigen Lösungen selbst z. B. Elementenflüssigkeiten, welche ausserdem noch Alkalisulfat enthalten, mit Chlorkalk. Nach Abstumpfen erwaiger freier Säure mit Kalk verrührt er eine entsprechende Menge Chlorkalk in der Lösung, zweckmässig in der Wärme und erhält dadurch Bichromat, gemäss nachstehender Gleichung:



Nach seinen Angaben braucht er auf 100 k Bichromat rund 193 k Chlorkalk von 28 Proc. Chlor, also 110 Proc. der Theorie. Nach genügend weitem Eindampfen der Lösung soll das dem ursprünglichen Alkali- und Chromsulfat entsprechende Alkalibichromat sich in Krystallen gewinnen lassen.

In der neuesten Zeit ist von Seiten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 103 860) ein Verfahren bekannt geworden, welches in einfacher und rationeller Weise eine Verarbeitung der sauren Chromlaugen ohne Schwefelsäureverluste gestattet und sich bereits in einer grösseren Anlage bewährt haben soll. Dasselbe hat den Grundgedanken mit Fitzgerald's Vorschlag gemein, hat aber die Klippen desselben glücklich zu vermeiden gewusst.

Die Farbwerke füllen die saure chromsulfathaltende Lösung an beide Elektroden-seiten eines ausgebleiten, mit Diaphragmen versehenen Gefässes; als Elektroden wenden sie Bleiplatten an. Als ihre Erfindung beanspruchen sie die Anordnung, wonach die Fabrikationsablaugen zunächst an die Kathodenseiten kommen, wo sie schwefelsäureärmer werden, um dann nach geeigneter Zeit (wenn nämlich die vorherige Anodenlauge genügend

mitoxydirt ist) an die Anodenseite überführt zu werden, wo dann die Regenerierung der Chromsäure stattfindet und wieder eine entsprechende Menge Schwefelsäure, in Folge Wanderung von der Kathode zur Anode, hinzukommt. Es geht aus der Patentbeschreibung nicht hervor, welcher Art diese Klippen waren, an denen bisher alle Bemühungen gescheitert sind.

Bei der eigenen experimentellen Verfolgung vorliegender Aufgabe in den Jahren 1897 und 1898 und zu einer Zeit, wo die Höchster Patentanmeldung noch nicht ausgelegt war, habe ich Beobachtungen und Erfahrungen gesammelt, welche mich die Ursachen der bisherigen Misserfolge in der Oxydation saurer Chromlaugen kennen lehrten und welche deshalb wohl auch ein allgemeineres Interesse beanspruchen können.

Es ergaben sich mir im Verlaufe dieser Arbeiten zwei verschiedene Wege der elektrolitischen Regenerierung, welche ich im Nachstehenden als „Oxydation in alkalischer Lösung“ und „Oxydation in saurer Lösung“ bezeichnen will.

1. Oxydation in alkalischer Lösung. Um feste chromoxydhaltige Rückstände zu verarbeiten, ging ich von der oxydirenden Wirkung des Chlorkalks aus (wie dies auch Dercum für die Chromlaugen gethan hat). Da die durch directe Behandlung mit festem Chlorkalk erzielten Resultate nicht weiter aufmunterten, versuchte ich, das zu oxydirende Chromhydroxyd mit Alkalilauge oder Kalkmilch oder auch Alkalisulfat und Kalkmilch zusammen durch Rühren aufzumischen und in diese schlammige Flüssigkeit Chlorgas einzuleiten. Es gelang so, besonders in der Wärme, fast sämtliches Chromoxyd in Bichromat überzuführen. Dabei waren auch geringe Mengen Hypochlorit bez. Chlorat gebildet und der Rückstand enthielt meist etwas Chromsäure (an Kalk gebunden).

Trotz der weitgehenden Umsetzung erscheint es jedoch ökonomisch nicht vorthellhaft, Chlor oder Chlorkalk zuvor für sich darzustellen; es ist wünschenswerth, beide Operationen, Gewinnung des Oxydationsmittels und Regenerierung der Chromsäure, in einem Process zu verbinden.

Nun entstehen bekanntlich bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ohne Diaphragma vorübergehend Hypochlorite; trägt man daher gleichzeitig — so schloss ich — in angemessenen Mengen während der Elektrolyse Chromhydroxyd oder Chromsalze in einen solchen Elektrolyten ein, so sollte in secundärem Process Chromatbildung statthaben.

Diese Annahme erwies sich als richtig. Bei der Anwendung von Chloriden als „Hilfselektrolyten“ findet in der That bei genügend langem Stromdurchgang vollständige Überführung des zugesetzten Chromoxyds in Chromsäure statt, während z. B. bei Anwendung von Alkalisulfat als Elektrolyten eine derartige Oxydation nicht nachzuweisen ist, aber sofort beginnt, sobald dem Elektrolyten eine gewisse Menge Chlorid zugesetzt wird.

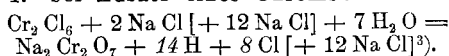
Auch bei Anwendung von Chromchlorid allein entsteht nur Chlor neben metallischem Chrom; hier bedarf es aber einer grösseren Menge Chloridzusatzes, um Oxydation zu Chromsäure einzuleiten.

Es ergibt sich daraus die Folgerung, dass die beste Stromausnutzung dann erreicht werden muss, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung stets so viel Chromoxyd erhalten wird, als dem angewandten Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich für eine gute Vertheilung des Chromoxyds Sorge zu tragen ist.

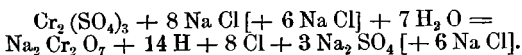
Die entstehende Chromsäure ist stets als Bichromat gebunden und lässt sich als solches ziemlich weit in der Lösung anreichern ohne bedenkliche, wenn auch merkliche Herabminderung der Stromausbeute. Bei Anwendung von KCl als Hilfselektrolyten krystallisirt nach genügender Ansammlung Kaliumbichromat aus der heissen Lösung in reinster Form aus, während Natriumbichromatlösungen zuvor durch Auskochen vom grössten Theil ihres Chlornatriumgehaltes befreit werden müssen.

Dass bei dieser Elektrolyse noch mehr oder weniger freies Chlorgas entbunden wird, je nachdem man ein Chromsalz, Chromoxyd oder Chromoxyd mit Alkali zusetzt, kann nicht befremden, wenn man sich den Vorgang klar macht, wozu folgende Gleichungen dienen mögen.

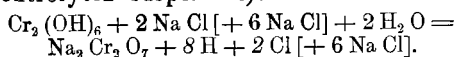
I. bei Zusatz eines Chromsalzes:



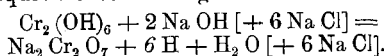
oder



II. bei Zusatz von Chromhydroxyd (im Elektrolyten suspendirt):



III. bei Zusatz von Chromhydroxyd mit der äquivalenten Menge Alkali oder Kalk:



³⁾ Die eingeklammerten Molecularformeln bezeichnen diejenigen Mengen des Hilfselektrolyten, welche zwar bei der Elektrolyse zersetzt, aber im weiteren secundären Verlaufe des Processes wieder zurückgebildet werden.

Man kann sich demnach den Vorgang der Chromatbildung folgendermaassen vorstellen.

Durch Elektrolyse der Chloridlösung bildet sich zuerst Hypochlorit und dieses wirkt sofort oxydierend auf die ihm zunächst liegenden Chromoxydverbindungen, indem es selbst wieder in das Chlorid zurückverwandelt wird. Ist eine freie Base vorhanden, so wird Chromsäure bez. etwaige zuvor an Chrom gebundene Säure neutralisirt, im andern Fall zersetzt die frei gewordene Säure neue Mengen von Hypochlorit unter Chlorentwicklung.

In Wirklichkeit finden diese Reactionen wegen der ungleichen und fortwährend veränderten Zusammensetzung des Elektrolyten selbstverständlich nicht völlig der Gleichung gemäss statt; es müssen Nebenreactionen wie Reduction von Hypochlorit, Elektrolyse desselben, Übergang in Chlorat u. a. auftreten, welche völlig theoretische Endergebnisse ausschliessen. Immerhin erweisen sich die erhaltenen Resultate meist als recht gute in Bezug auf Stromausnutzung bei weitgehender oder vollständiger Oxydationswirkung.

Die im einzelnen Falle theoretisch anzuwendende Strommenge lässt sich aus dem elektrochemischen Äquivalent der jeweils entstehenden Wasserstoffmenge berechnen. Es ergibt sich bei der Vergleichung obiger drei Fälle der praktisch wichtige Schluss, dass bei gleicher Leistung in Bezug auf Chromatbildung der höchste Stromverbrauch (in Ampèrestunden) bei Anwendung eines Chromsalzes, ein bedeutend geringerer ($\frac{4}{7}$ des ersteren) bei Anwendung von Chromhydroxyd und der geringste ($\frac{3}{7}$ des ersteren) bei Anwesenheit einer der Bichromatbindung äquivalenten Menge einer Base statthat.

Was nun die Anordnung der diesbezüglichen Versuche anlangt, so wurde schon erwähnt, dass ein Diaphragma nicht erforderlich ist. Für grössere Versuche (mit 40 A. und darüber) benutzte ich einen viereckigen Metallkasten, dessen Untertheil dachförmig gebildet und mit Flansch an einen innen mit vulkanisirtem Gummi bekleideten Obertheil angeschlossen wurde. In diesem Falle diente der Untertheil gleichzeitig als Kathode, der gegenüber eine ebenfalls dachförmig ausgebildete Anode aus Platinnetz eingehängt wird. Behufs gründlicher Durchmischung des Hilfselektrolyten mit dem Chrommaterial wurde Luft eingeblasen. Für kleinere Versuche genügt die übliche Anordnung, z. B. zwei lothrechte Platinelektroden in einem Becherglas oder der Apparat mit zwei übereinander liegenden Elektroden aus Drahtspiralen (unten Eisen als Kathode, oben Pla-

tin als Anode), wie ihn Fuchs (Z. Elektr. 3, 223, Fig. 169) beschreibt. Wegen des primär entstehenden Chlors müssen die Anoden von unangreifbarem Material, am besten von Platin sein; Pb O₂ oder ähnliche Stoffe eignen sich nicht wegen ihrer geringen Leitfähigkeit, Kohle wird sehr stark angegriffen und gibt schlechte Stromausbeuten.

Einige Beispiele allgemeinerer Natur aus einer grossen Zahl zumeist speciellen Zwecken dienender Versuche mögen das Gesagte noch weiter veranschaulichen:

a) 400 cc gesättigter Na₂ SO₄-Lösung + 100 g Na Cl zu 450 cc Lösung und allmählicher Zusatz von 140 cc Chromalaunlösung ~ 4,20 g Cr₂ O₃.

12,84 Amp.-Std. (3 Std.). Theoret. 16,987 g Cl. 3,55 Volt bei 49 bis 66° und etwa 15 mm Elektrodenabstand.

D_a = 1780 A/qm (A = 24 qc); D_k = 454 A/qm (K = 94 qc)

als K₂ Cr₂ O₇ gef. 5,8 g Cl
= 34,2 Proc. des Stromes od. 80 Proc. nach Gleich. I,
als Chlorgas gef. 7,196 g Cl
= 42,5 Proc. des Stromes od. 74 Proc. nach Gleich. I
= 76,7 Proc. Gesamt-Stromausbeute.

In Lösung befand sich kein Chromoxyd — ein sehr geringer Rückstand enthielt noch solches.

b) 200 cc (25 proc.) K Cl-Lösung mit allmählichem Zusatz von 62,6 cc neutr. Chromalaunlösung ~ 1,9 Cr₂ O₃.

5,6 Amp.-Std. (8 A × 40 Min.) entspr. 7,409 g Chlor.

Anfangs entstand ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag; derselbe löste sich in der Folge bis auf einige Flöckchen zur rothgelben Lösung — Cr₂ O₃ war am Ende nicht mehr vorhanden.

Erhalten als K₂ Cr₂ O₇ ~ 2,66 g Cl
= 36 Proc. d. Th. = 84 Proc. d. Gleich. I,
als Chlorgas: 3,227 g Cl
= 43,5 Proc. d. Th. = 76 Proc. d. Gleich. I
= 79,5 Proc.

c) 25 proc. K Cl-Lösung — allmählich Zusatz von Chromchloridlösung (aus 100 g Chromhydroxyd = 50 g Cr₂ O₃ mit H Cl gelöst und durch mehrmaliges Eindampfen möglichst neutralisirt).

5,0 A 6 1/2 Std. (= 32,5 Amp.-Std.). 4,0 Volt bei 60° Theorie = 42,998 g Cl.

Gefunden als Chlorgas: 22,77 g Cl
= 53 Proc. d. Th. (= 92,5 Proc. d. Gleich. I).

Gefunden als K₂ Cr₂ O₇: 15,0 g Cl
= 35 Proc. d. Th. (= 81,5 Proc. d. Gleich. I).
88 Proc.

Von dem erhaltenen Bichromat war nahezu die Hälfte in schönen reinen Krystallen nach dem Erkalten des Elektrolyten auskrystallisirt.

d) 25 proc. K Cl-Lösung, allmählich 50 g gefälltes Chromhydroxyd mit 21 g Ätzkalk eingetragen.

3 Std. 9,8 A (29,5 Amp.-Std.). D_a = 7540 A/qm. 4,45 Volt bei 48°.

Erhalten

Chlor als Gas: 3,056 g Cl	} 12,6 Proc. d. Strom-Th.
als Chlorathchlor	
in Lösung: 1,880 - -	
als K ₂ Cr ₂ O ₇ : 24,19 - -	
	61,9 - -
	74,5 Proc.

Ein Theil des Bichromates krystallisirte beim Erkalten aus.

e) Gesättigte Na Cl-Lösung — eingetragen Lösung von 50 g Chromhydroxyd in 12,75 g Na OH. 4 Std. 9 A (36 Amp.-Std.) ~ 47,63 g Cl. 5,2 Volt bei 78°. D_a = 6920 A/qm.

Gefunden

Chlor, gasförmig	1,000 g Cl	} 6,134 g = 12,9 Proc. d. Str.
Chlor in Lösung als solches oder als Hypochlorit-Chlorat	5,134 - -	
als Bichromat	30,000 g = 63,0 - -	
	75,9 Proc.	

Bei Versuchen dieser Gruppe fiel besonders die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags auf, der sich aus Cr₂ O₃ und Cr O₃ bestehend erwies und dessen Entstehung in gemischten Chromit- und Chromatlösungen bekannt ist. Derselbe bildete sich in geringen und bald wieder lösenden Mengen auch in den andern Gruppen.

Was nun die praktische Verwendbarkeit der Methode anlangt, so wäre dieselbe discutabel, wenn nicht die Oxydation in saurer Lösung einen für die meisten Chromabfälle einfacheren Weg darböte. Es ist aber für einige besondere Fälle ihre Verwendung in Betracht zu ziehen, z. B. wenn die Chromlaugen, wie dies bei organischen Chromsäureoxydationen häufig der Fall ist, noch grössere Mengen organischer Substanz enthalten, oder wenn die Abfälle in fester Form vorliegen. Im ersteren Fall ist eine directe elektrolytische Oxydation der Ablaugen wegen der zur Zerstörung der organischen Substanz benötigten elektrischen Energie nicht zu empfehlen und eine vorübergehende Ausfällung des Chromoxyds angezeigt.

Es ist unter Umständen — billige Kraftquelle vorausgesetzt — auch nicht undenkbar, die alkalisch-elektrolytische Oxydation als Hülfsoperation auf die Glühung des Chromoxyds mit Kalk folgen zu lassen, weil nach dieser Methode die Oxydation der Chromschmelze vollständig beendet und gleichzeitig alles Chromat in Bichromat übergeführt wird, letzteres ohne Zuhülfenahme von Säure. Man würde so auch den Zusatz von Na₂ CO₃ oder K₂ CO₃ zum Schmelzprocess vermeiden können.

Der Vorthail der einfacheren Apparatur, den das Nichtvorhandensein eines Diaphragmas bringt, wird durch die Nothwendigkeit von Platin als Anodenmaterial bei dem jetzigen hohen Preisstand desselben wieder aufgewogen.

2. Oxydation in saurer Lösung. Wenn man Chromsulfat- oder Chromchloridlösung in einem Apparat ohne Diaphragma der Elektrolyse unterwirft, so erhält man,

wie schon erwähnt, metallisches Chrom und u. U. Chlor, aber keine Chromsäure. Auch bei Anwendung eines Diaphragmas und unter verschiedenen Modificationen in Bezug auf Concentration, Säuregehalt und Temperatur konnte ein wesentlich anderes Resultat anfangs nicht erhalten werden. Als Anodenmaterial diente mir bei den bezüglichen Versuchen stets Platin.

Eine Bemerkung in Gmelin-Kraut's anorganischer Chemie, wonach Chromoxyd durch Pb O_2 bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure in Chromsäure übergeführt werden kann, brachte mich auf den Gedanken, das nothwendige Pb O_2 elektrolytisch im Chrombade selbst zu erzeugen, zu welchem Behufe ich Bleianoden anwenden wollte. Der Gedankengang war also der, dass elektrolytisch entwickelter O zuerst Pb O_2 an der Anode bilden und dieses dann in zweiter Linie unter Mitwirkung von elektrolytisch gebildeter oder schon vorhandener Schwefelsäure oxydirend auf das Chromsalz einwirken werde.

Der Gedanke erwies sich als glücklicher: bei Anwendung von Bleianoden wurde in der That bei der Elektrolyse einer Chromsulfatlösung sowohl mit als ohne Diaphragma Chromsäure gebildet. Bei Anwendung eines Diaphragmas lässt sich die Stromausbeute der theoretischen Zahl sogar sehr nahe bringen.

Diese Eigenschaft der Bleianoden, in schwefelsaurer Lösung Sauerstoff übertragend zu wirken, wird sich, wie mich einige dahin zielende Versuche hoffen lassen, auch für andere Oxydationszwecke, z. B. organischer Natur, fruchtbringend verwenden lassen.

Was nun die Ausführung der Elektrolyse anlangt, so geht dieselbe in kalter wie in warmer Lösung von statten; man wird aber (wenigstens für die Chromsäureregeneration) aus Gründen der Spannungsersparniss heiss arbeiten.

Der Apparat ist sehr einfach in seiner Construction; es genügt ein Bleikasten, der gleichzeitig als Anode dienen kann. In demselben befinden sich die Diaphragmen mit den Kathoden aus beliebig leitendem Material, z. B. Blei, Eisen, Nickel oder Kupfer. Es dürfte jedoch wegen der Spannungserniedrigung sich empfehlen, noch besondere, die Diaphragmen umschliessende Anoden aus dünnem Bleiblech anzubringen, welche man behufs freier Circulation der Lauge vortheilhaft durchlocht.

Man kann nun dieselbe Lösung an beide Elektroden bringen, wobei, wie dies die Höchster Farbwerke in ihrem Patente hervorheben und für sich beanspruchen, der

Vortheil entsteht, dass ein grosser Theil der freien Säure der Abfalllaugen an der Kathodenseite neutralisirt wird, so dass, wenn diese Lauge später an die Anodenseite gebracht wird, durch die weitere Elektrolyse nur diejenige Menge Schwefelsäure wieder zurückgebildet wird, welche vorher neutralisirt wurde (gleiche Stromeinwirkung vorausgesetzt), und somit eine sonst schwer vermeidliche Anreicherung an Schwefelsäure geschickt umgangen wird. Bringt man dagegen an der Kathodenseite Schwefelsäure oder Bisulfat, so wird erstere zu Bisulfat, letzteres zu Glaubersalz neutralisirt. Freilich ist in diesen beiden Fällen eine Verunreinigung mit Chromsalz nicht zu vermeiden.

Ein Eisengehalt der Laugen muss vermieden werden, da derselbe zu Stromverlusten Veranlassung geben würde.

Die Ausbeute (bei Anwendung von reiner Chromalaunlösung mit oder ohne freie Schwefelsäure als Elektrolyt) betrug bei meinen Versuchen bis zu

92,5 Proc. d. Th. bei 70 Proc. Oxydationswirkung	
80 - - - - 86 - - -	

Die Concentration der Chromsulfatlösung war in diesen Fällen nicht so gross gewesen, als die Höchster Farbwerke sie anwenden. Jene gehen bis zu 100 g Cr_2O_3 im Liter, während die von mir angewandte Chromalaunlösung im Liter etwa 30 g Cr_2O_3 enthielt, im Uebrigen aber entweder neutral oder verschieden stark sauer war.

Sobald der grösste Theil des Chroms oxydirt ist, tritt an der Bleianode lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. Dies dürfte praktisch als Zeichen aufgefasst werden, dass die Lauge entfernt werden muss, oder dass (bei Circulationsapparaten) die Circulationsgeschwindigkeit der Anodenlange zu vergrössern ist.

Erhöhung der Temperatur, welche für Erniedrigung der Spannung sehr werthvoll ist, scheint auf die Stromausbeute selbst eher von günstigem Einfluss zu sein.

Bei jeder Elektrolyse bildet sich in geringer Menge ein gelblich weisser Schlamm, der aus Bleisulfat und Bleichromat besteht, und bräunlicher Belag der Anoden, der jedoch die Spannung kaum beeinflusst, da er, wie es scheint, leicht abstossbar ist.

Bei einer Anodenstromdichte von $D_a = 650$ bis 700 A/qm , einer etwas grösseren Kathodenstromdichte und einem Gesamtstrom von 42 Amp. konnte bei 75° mit 3,0 Volt Spannung gearbeitet werden; um diese Spannung bei 30° zu erreichen, durfte D_a nicht über 300 A/qm hinausgehen.

Der Kraftverbrauch berechnet sich nach den Ergebnissen meiner Versuche auf 8 bis

11 KW (24 Stunden) für 100 k $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Hierzu kommen noch die Kosten der einfachen Apparatur, wobei hauptsächlich die Diaphragmen in Betracht fallen, und endlich die Bedienung der Apparate, welche zum grössten Theile maschinell und einfach eingerichtet werden kann.

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass mit dem neuen Verfahren die Regenerationskosten für 100 k $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nicht über 20 M. hinausgehen, während 100 k käufli. Bichromat 54 M. kosten, ungerechnet bei letzterem noch die zur Hervorrufung der Oxydationswirkung nothwendige Menge Schwefelsäure, welche bisher immer verloren gegeben wurde.

Dem Verfahren der „Oxydation in saurer Lösung“ dürfte zweifelsohne ein grosser Erfolg beschieden sein, sobald es gelingt, die Diaphragmenfrage, die noch heute ein heikler Punkt in der Technik der elektrochemischen Industrie ist, zur Zufriedenheit zu lösen. Denn da das Verfahren schwefelsaure Laugen direct verarbeitet, so können die ihrer Menge nach wichtigsten Abfalllaugen, diejenigen der Alizarinfabrikation, jetzt direct verarbeitet werden und unterliegen einem vollständigen Kreislauf. Vielleicht gewinnen auch die Chromsäurebatterien noch eine grössere Bedeutung, die sie bisher wegen des hohen Preises der dazu benöthigten Materialien nicht erreichen konnten.

Berichtigung.

Von

R. Gnehm.

In dem Artikel „Über Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins“ (Heft No. 43, S. 1030) ist die Darstellungsweise der Triphenyltriimidotriphenylmethantrisulfosäure (infolge Wegfall des Nachsatzes) derart knapp angedeutet, dass, um Missverständnissen vorzubeugen, eine kleine Ergänzung wünschenswerth erscheint. Die Bildung des Körpers erfolgte durch Erwärmen von 3 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure mit 1 Mol. Formaldehyd in saurer wässriger Lösung „unter Anwendung von bloss so viel Oxydationsmittel, dass eine weitergehende Oxydation zu Farbstoff möglichst vermieden wird“.

Der internationale Congress für angewandte Chemie in Wien.

[Schluss von S. 1113.]

6. Section (Wein).

Die Untersuchung von Wein besprechen ausführlich S. Konya und Bein; besonders auf letzteres Referat sei verwiesen.

Die flüchtigen Säuren des Weines. Nach G. Morpurgo beziehen sich die Resultate, welche durch die bis jetzt übliche Methode, die zur Untersuchung des Weines auf flüchtige Säuren allgemein angewendet wird, erhalten werden, nicht auf die freien flüchtigen Säuren des Weines, sondern geben den Gesamtgehalt der flüchtigen Säuren überhaupt an, die sich sowohl frei als auch gebunden im Weine vorfinden. Aus dem Gehalte an flüchtigen Säuren ist im Allgemeinen für die Beurtheilung des Weines kein Schluss berechtigt, denn gerade feinere aromatische Weinsorten geben oft bei der Untersuchung nach der üblichen Methode der Destillation im Wasserdampfe verhältnissmässig hohe Resultate, und die organolettische Probe wird stets in erster Linie einen Aufschluss über den Zustand des Weines geben können. Das „Entsäuern“ des essigstichigen Weines mittels Kalkcarbonat ist nicht zweckmässig, da, obwohl durch Anwendung des Calciumcarbonates die Essigsäure gebunden wird, durch verschiedene Ursachen eine Umsetzung zwischen den sauren weinsteinsäuren Salzen des Weines und dem Calciumacetat stattfinden kann, was die Bildung von weinsäurem Kalk und theilweises Freiwerden der ursprünglichen Essigsäure zur Folge hat.

Es wird folgende Resolution angenommen:

„Bei der Beurtheilung eines Weines hinsichtlich Essigstich soll nicht nur auf den Gehalt desselben an „flüchtigen Säuren“ und die Geschmacksprobe, sondern auch auf alle weiteren Momente Rücksicht genommen werden, wie Alter, Herkunft, Zustand, Vergährungsgrad u. dgl.“

Chemische Zusammensetzung des Weinstockes und seiner Theile besprechen B. Haas und Barth.

Chemische Zusammensetzung des Weines. Nach B. Haas sind die Bestandtheile des Weines theils solche, die aus den Trauben stammen, theils solche, die bei der Gährung des Mostes und beim Lagern des Weines entstehen.

Die aus den Trauben stammenden Bestandtheile des Weines sind folgende:

Wasser,
Zucker (Lävulose, Dextrose, Inosit),