

grosse Geschichtswerk Kopp's zurück, der allerdings zu seiner Zeit den Pseudo-Geber noch als echt ansah und ansehen durfte, immerhin aber merklichen Zweifeln an mehreren Stellen seiner Schriften Ausdruck gab, — Stellen, die, infolge der durchwegs mangelhaften Indices, leider nicht jederzeit leicht aufzufinden sind.

Im Hinblick auf die erwähnte Streitfrage ist die Thatsache, dass Mansur mineralische Säuren und deren Verbindungen nicht anführt, von grosser Bedeutung, und festigt das Übergewicht der von Steinschneider und Berthelot verfochtenen Behauptung neuerdings in entscheidender Weise; zugleich liefert sie ein Beispiel dafür, wie gewiss auch noch so manche andere der sehr zahlreichen dunklen Punkte in der Geschichte der Chemie, der reinen wie der angewandten, durch gründliches Studium von Werken aufzuklären wären, die jenem Mansur's analog sind, und in die nämliche Zeitperiode zurückreichen. Solcher Werke gibt es noch eine ganze Anzahl, und ihnen die Aufmerksamkeit auch der Chemiker in höherem als dem bisherigen Maasse zuwenden, war mit ein Hauptzweck der heutigen Darlegungen.

Ueber den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkali- chloridelektrolyse.

Von F. Foerster.

M. H.! Für viele in wässriger Lösung sich abspielenden elektrochemischen Processe bedürfen wir unangreifbarer Anoden. Als solche dienen manchmal, z. B. bei der Elektrolyse von schwefelsauren Lösungen des Nickels oder des Zinks, mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatten, welche auch in vielen Fällen bei der elektrolytischen Reduction organischer Stoffe als Anoden zweckmässig sind. Häufig auch benutzt man Platin- zumal Platiniridium-anoden. Trotz des hohen Preises ist dieses Material für vielerlei Zwecke nach unserer heutigen Kenntniss das einzige anwendbare. Seine Benutzung, besonders in etwas grösseren Abmessungen, wird dadurch erleichtert, dass seitdem unsere Platinindustrie rutheniumfreies Iridium zu erzeugen versteht, die Herstellung von nur wenige Hundert Millimeter starken und dennoch auch bei grosser Strombelastung sehr haltbaren Platiniridiumblechen von 0,5 qm und mehr mit Sicherheit gelingt.

Immerhin ist aber, zumal augenblicklich, der Platinpreis ein so hoher, dass, so anerkennenswerth und in geeigneten Fällen auch aussichtsvoll das Streben unserer Platinin-

dustrie nach Verminderung des Anodengewichtes ist, man überall, wo in grossen Abmessungen auf elektrolytischem Wege billigere Stoffe gewonnen werden sollen, von Platin-anoden absicht. Dann greift man stets zur Kohle als Anodenmaterial, obgleich man seit lange weiss, dass sie streng genommen als unangreifbar unter solchen Umständen nicht gelten darf. Die Kohle kommt allein in Betracht für die Herstellung von Anoden bei der heut im Stil der chemischen Grossindustrie betriebenen elektrolytischen Darstellung von Kalihydrat und Chlor aus Chlor-kalium.

Dass hierbei die elektrisch gut leitenden, bei hoher Temperatur erzeugten und dem reinen Kohlenstoff nahestehenden Kohlenformen, die Retortenkohle und der Koks, wesentlich in Betracht kommen, ist selbstverständlich. Nur von der erstenen kommen gelegentlich Stücke von solcher Form und Gleichmässigkeit vor, dass sie unmittelbar als Anoden im Grossbetriebe Verwendung finden können. Dafür hat sich eine besondere Industrie entwickelt, welche gut leitende, aus möglichst reiner Kohle bestehende Anoden künstlich in beliebigen Formen darstellt und vornehmlich in Nürnberg, daneben auch an anderen Orten Deutschlands und der Schweiz, sowie in vielen elektrochemisch arbeitenden Fabriken ihren Sitz hat. Im Wesentlichen die schon vor etwa 50 Jahren vom Altmeister Bunsen gewiesenen Wege beschreitend, benutzt diese Industrie fein vertheilte Retortenkohle, Koks oder Russ, röhrt diese mit Theer an, formt die Masse unter starkem Druck und brennt sie bei möglichst hoher Temperatur.

Die so erhaltenen Kohlen sind von manigfachster mechanischer Beschaffenheit, bald weicher, bald so hart, dass sie auch den besten Werkzeugen sehr starken Widerstand bieten. Falls die Verkohlung der theerigen Bestandtheile möglichst vollkommen war, können sie chemisch insofern wenigstens als identisch gelten, als sie stets aus amorphem Kohlenstoff bestehen; denn sie geben durchweg beim Erwärmten mit Kaliumchlorat und rauhender Salpetersäure neben Kohlensäure als Oxydationsproduct die grade die amorphe Kohle kennzeichnenden braunen, humusartigen Stoffe, Mellogen u. s. f. Die Bezeichnung Retortengraphit ist also eine ungenaue.

Dagegen gelingt es auch, künstlichen Graphit zu erzeugen, wenn man ein Gemenge, welches in gewöhnlichen Ofenfeuerungen zu amorpher Kohle verkocht, zumal bei Gegenwart kleiner Mengen von Metalloxyden, im elektrischen Ofen erhitzt. Das so erhaltene Product, welches in Savoyen durch die Gesellschaft La Carbone, in Niagara-Falls durch

die Acheson Gesellschaft technisch erzeugt wird, giebt mit Kaliumchlorat und Salpetersäure neben CO_2 keine braunen humusartigen Stoffe, sondern Graphitoxyd, ist also Graphit.

Die für Anoden zum Angebot kommenden Materialien sind somit ungemein verschieden, und wiederholt begegnete ich dem Wunsche aus der Technik, ein Verfahren zur Gütebestimmung von Anodenkohlen, zumal für die Alkalichloridelektrolyse, zu haben. Die Literatur bot hierfür nur sehr wenig befriedigende Anhaltspunkte. Deshalb hat im vorigen Jahr die Chemische Abtheilung unserer Hochschule die Ausarbeitung eines Verfahrens, nach welchem Anodenkohlen nach ihrer Brauchbarkeit bei der Alkalichloridelektrolyse verglichen werden können, zur Preisaufgabe gestellt. Diese hat im hiesigen elektrochemischen Laboratorium durch Herrn L. Sprösser eine erfolgreiche Lösung erfahren; über die wichtigsten seiner Ergebnisse möchte ich zunächst berichten.

Es kam vor Allem darauf an, für die Angreifbarkeit möglichst vieler verschiedenartiger, und wenn thunlich, technisch auch benutzter Kohlen bei ihrer Verwendung als Anoden für die Chloralkalielektrolyse zu einem zahlenmässigen Ausdruck zu gelangen. Dazu wurde von der betreffenden Kohle eine rechteckige, oben mit einem Schaft versehene Platte hergestellt und senkrecht und ohne Diaphragma zwischen zwei parallel angeordnete Platinkathoden in ein mit Gummiostopen versehenes Gefäß eingesetzt, in welchem dann die Elektrolyse einer 20 prozentigen, mit etwas gelbem Kaliumchromat versetzten Chlornatriumlösung bei 60° stattfand. Der erwähnte Zusatz geschieht in Folge der von E. Müller gemachten, für die hier in Rede stehenden Untersuchungen außerordentlich wichtigen Entdeckung, dass neutrales Chromat durch Erzeugung eines hauchdünnen, aber sehr wirkungsvollen Diaphragmas von chromsaurem Chromoxyd auf den Kathoden die sonst die Verfolgung der anodischen Vorgänge sehr erschwerenden kathodischen Reductionserscheinungen völlig ausschliesst. In den Stromkreis war außer der Zelle und dem Strommesser ein Knallgas- und ein Kupfervoltameter eingeschaltet. Vergleicht man die aus der Zelle in irgend einem Augenblick austretenden Mengen an Wasserstoff und Sauerstoff mit den gleichzeitig im Knallgasvoltameter entwickelten Mengen dieser Gase, so ergab sich eine Stromausbeute an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff, welche in diesem Augenblick auftreten müsste, wenn an der Anode kein Angriff der Kohlen stattfindet. Das Mittel dieser Ausbeuten über die ganze Dauer der Elektrolyse hinweg lässt sich durch wiederholte

Bestimmungen finden. Andererseits konnte man die wirkliche Stromausbeute an aktivem Sauerstoff durch analytische Bestimmung des letzteren und Vergleich seiner Menge mit der gleichzeitig im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Kupfermenge ermitteln. Die Differenz der aus den Gasanalysen berechneten und der wirklich gefundenen Stromausbeute ist ein unmittelbares Maass des auf die Zerstörung der Anodenkohle verwendeten Theiles der anodischen Stromarbeit.

In der folgenden Übersicht sind die auf diese Weise gefundenen Ergebnisse mit Bestimmungen der Porosität und des Aschengehaltes der Kohlen sowie mit solchen Beobachtungen vereinigt, welche einen Vergleich der Brauchbarkeit der Kohlen bei ihrer Benutzung mit Diaphragma erlauben, also vor Allem den den Anodengasen ertheilten Kohlensäuregehalt und die Gewichtsabnahme der Kohlen bei lange fortgesetzten Elektrolysen betreffen.

Man sieht, die den chemischen Angriff der Kohlen wiedergebenden Zahlen zeigen sehr grosse Unterschiede; am besten ist der künstliche Graphit, während manche Kunstkohlen guten Retortenkohlen nicht nachstehen. Da die ohne Diaphragma ungünstig sich verhaltende Kohle No. 10 dies auch beim Diaphragmenprocess zeigt, und dort gute Kohlen dies auch hier sind, so erlaubt die oben geschilderte Untersuchungsweise der Kohlen sie ganz allgemein hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die Alkalichloridelektrolyse zu beurtheilen.

Neben dem bisher allein besprochenen chemischen Angriff beobachtet man nun aber stets einen starken mechanischen Zerfall der Kohlen durch Abfallen unveränderter Kohletheilchen; beide Arten der Zerstörung zusammen geben den Gewichtsverlust der Kohlen bei ihrem Gebrauch als Anoden. Der Abfall von Kohletheilchen röhrt nicht unmittelbar von der sprengenden Wirkung der an den Kohlen sich entwickelnden Gase her, da eine als Kathode benutzte, also Wasserstoff entwickelnde Kohle nicht zerstört wird, sondern er erstreckt sich nur auf die durch chemische Zerstörung der umliegenden Kohle bereits gelockerten Theilchen. Der chemische Angriff ist also hier das Primäre und kann also auch in dieser Hinsicht eine vergleichende Beurtheilung der Kohlen erlauben. Nichtsdestoweniger ist es erwünscht, diese Seite des Verhaltens der Kohlen auch unmittelbar zu bestimmen, und dazu ist, wie wir sehen werden, deren Untersuchung in Schwefelsäure sehr bequem.

Worauf beruht nun bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen der chemische An-

No. der Kohle	Kennzeichnung der Kohle	Porenvolumen in Proc. des Gesamtvolumens	Aschengehalt in Proc.	Verhalten bei der Chlornatriumelektrolyse										
				ohne Diaphragma				mit Diaphragma				Die Elektrolyse bei 18° gibt im Anodengase ³⁾		
				Antheil der ano- dischen Strom- arbeit ²⁾ benutzt zur	Nach Behandl. mit 370 Amp.-Std. bei 60° war der Gewichtsverlust	durch Oxydation	durch Abfall	nach 5 Stunden	nach 23 Stunden	Proc. CO ₂	Proc. O ₂	Proc. CO ₂	Proc. O ₂	
				Erzeugung von aktiven Sauerstoff Proc.	Zerstörung der Anoden- kohlen Proc.	g	g	Proc. CO ₂	Proc. O ₂	Proc. CO ₂	Proc. O ₂	Proc. CO ₂	Proc. O ₂	
1	Graphit der Acheson-Gesellschaft, Niagara-Falls	22,9	0,8	69	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Graphit von Le Carbone, Paris ¹⁾	23,2	3,0	54	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3	3,7	—	—	—	—	—	—	—
4	Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4	3,4	1,7	4,1	5,4	11,1	2,45		
5	Retortenkohle, weniger dicht	18,3	0,8	—	—	—	—	1,5	4,4	5,3	12,7	5,95		
6	Künstliche Anodenkohle, weich, vom Haas-Oettelschen Bleichapparat	22,2	1,8	61	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Künstliche Anodenkohle (Kronenkohle von Conradty), sehr feinkörnig	21,1	2,3	56	27	13,0	10,6	1,6	1,3	7,0	8,7	3,72		
8	Künstliche Anodenkohle, äusserst hart	—	6,1	45	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Künstliche Anodenkohle, sehr hart, von Dr. Lessing	22,5	1,1	46	37	16,0	5,0	—	—	—	—	—	—	—
10	Künstliche Anodenkohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1	32,5	2,9	1,0	13,6	3,7	18,8		

griff der Anodenkohlen? An ihnen wird durch die anodischen Vorgänge Chlor und Sauerstoff entwickelt. Ersteres greift Kohle selbst nicht an, dagegen vermag es auf etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe chlorirend einzuwirken. Angesichts der hohen Temperatur, bei welcher unsere Anodenkohlen hergestellt werden, sind es nur seltene und ganz minderwerthige Producte, welche solchem Angriff unterliegen können. In der That fanden wir bei den im Ganzen untersuchten 15 Kohlensorten nur eine einzige Art, welche sich als chlorirbar erwies, also z. B. bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma infolge Verschwindens eines Theils des anodischen Chlors einen alkalisch reagirenden Elektrolyten gab. Man kann also von dieser Art des Angriffs der Anoden praktisch absehen, und es bleibt nur der Sauerstoff als zerstörendes Agens übrig. Der chemische Angriff, den Anodenkohlen bei der

Alkalielektrolyse erleiden, ist ein Oxydationsprocess.

Das wesentlichste Oxydationsproduct, welches hierbei entsteht, ist Kohlensäure; daneben bilden sich stets erhebliche Mengen der auch sonst bei nasser Oxydation amorpher Kohle auftretenden humusartigen und harzigen Stoffe, über deren Natur wir nur sehr wenig wissen. In mancher Hinsicht zeigen sie die Eigenschaften colloïdaler Stoffe: Durch Salze werden sie aus ihrer Lösung gefällt, durch Wasser, zumal schwach alkalisches Wasser mit tiefbrauner Farbe gelöst, welche hervortritt, wenn man eine in starker Kochsalzlösung als Anode benutzte Kohle in Wasser taucht (Versuch). Unter dem Einfluss des Stromes wandern diese Stoffe, sofern sie in die Lösung übergehen, nach der Kathode und überziehen diese mit einem schwarzen Überzuge (Versuch); dies hat den Irrthum erweckt, dass man Kohle wie Metalle elektro-

¹⁾ Die Gesellschaft Le Carbone hat erst vor wenigen Monaten die Herstellung von Graphitanoden in Angriff genommen.

²⁾ 250 ccm einer 50 g reines NaCl und 0,5 g K₂CrO₄ enthaltenden Lösung wurden 6 Std. bei 60° mit 2,1 Amp. elektrolysiert, d. h. da die Anode 7,0 × 4,5 qcm gross, mit Da = 3,33 Amp./qdm.

³⁾ In einer rechteckigen Pukall'schen Thonzelle befanden sich Anfangs 400 ccm 5 fach normaler NaCl-Lösung, die Anode tauchte mit 1 qdm beiderseitiger Oberfläche ein, Stromstärke 3 Amp. Die Kathodenlauge, 800 ccm 20 proc. NaCl-Lösung, war nach 23 Stunden 2 fach normal alkalisch, die Chloridconc. der Anodenlauge dann 2,5—2,9 normal.

lytisch von der Anode zur Kathode transportiren könne.

Die beobachtete Verschiedenheit der Anodenkohlen könnte nun auf der eine verschiedene Oxydierbarkeit bedingenden wechselnden chemischen Widerstandsfähigkeit der einzelnen Kohlenarten beruhen. Um diese Frage zu prüfen, wurden die gleichen Kohlen wie oben bei der Elektrolyse 20 proc. Schwefelsäure als Anoden benutzt. Hierbei ist bekanntlich der Angriff ungemein stark; schon bei gewöhnlicher Temperatur werden, wie Versuche ergaben, mehr als 90 Proc. der anodischen Stromarbeit zur Verbrennung der Kohle angewendet, und zwar bei allen benutzten Kohlen einschliesslich des Graphits in fast gleichem Maasse. Der starke Angriff bedingt es, dass schon nach 24 stündiger Elektrolyse mit der anodischen Stromdichte von 3,33 Amp./qdm eine weitgehende Zerstörung der Kohlen eintritt. Man hat vielfach die Gewichtsabnahme so behandelter Kohlen zur Beurtheilung ihrer Brauchbarkeit für die Alkalichloridelektrolyse benutzt. Da aber der chemische Angriff in demselben Umfang aufweist, so zeigen die auf solchem Wege gefundenen Unterschiede nur den verschiedenen Grad des die chemische Zerstörung begleitenden mechanischen Zerfalls ungefähr an; diese Prüfungsweise kann also bei geeigneter Ausführung die vorbeschriebene ergänzen. Unsere Versuche ergaben, dass grade die besonders harten Kohlen verhältnissmässig wenig Abfall zeigten, ohne deshalb in chemischer Hinsicht besonders gut zu sein.

Viel weniger stark als in Schwefelsäure ist der chemische Angriff von Kohlenanoden in Natronlauge; der Graphit No. 1 wird hier selbst bei 60° nur sehr schwach oxydiert. Bei den amorphen Kohlen ist aber der Angriff beträchtlich; es zeigten sich hier aber viel geringere Unterschiede als bei der Alkalielektrolyse und ergaben auch keineswegs die hierbei beobachtete Reihenfolge in der Angreifbarkeit der Kohlen.

Sieht man von den durch sehr geringe Oxydierbarkeit ausgezeichneten Graphiten ab, so ergibt sich, dass die chemische Widerstandskraft der amorphen Anodenkohlen nur wenig wechselt und für ihr so verschiedenes Verhalten bei der Alkalichloridelektrolyse nur in untergeordnetem Maasse bestimmend ist. Die Ursache hierfür müssen wir vielmehr darin erblicken, dass die einzelnen Kohlen in sehr verschiedenem Maasse die Menge des an ihnen bei der Alkalichloridelektrolyse auftretenden Sauerstoffs beeinflussen

und zwar in Folge ihrer wechselnden Porosität.

Wie die obige Übersicht zeigt, haben wir keine einzige Kohle, welche nicht eine gewisse Porosität besitzt. Es wird sich also stets in der Kohle Elektrolyt befinden. Schliesst man den Strom, in welchem Kohle als Anode dient, so bemerkt man, auch wenn der Elektrolyt aus Schwefelsäure besteht, anfangs an der Kohle keine Gasentwickelung; erst allmäthlich, von einzelnen Punkten aus sich über die ganze Fläche verbreitend, tritt diese ein, und man sieht deutlich, wie die Gasbläschen dem Innern der Kohle entströmen (Versuch). Es erstreckt sich also die Elektrolyse in hohem Grade auf den in den Poren eingeschlossenen Elektrolyten. Dadurch unterscheidet sich eine Kohlenanode ganz wesentlich von einer Metallanode.

Der Elektrolyt wird nun durch Stromtransport und Diffusion dauernd ins Innere der Kohle geführt, aber offenbar nicht in dem Maasse, dass seine Concentration innerhalb der Kohle dieselbe bleibt wie außerhalb derselben. Vielmehr werden der Theorie nach bei der Alkalichloridelektrolyse die ihr unmittelbar unterworfenen Theile der Lösung stets eine Verdünnung erfahren. Je grösser nun die in den Poren der Kohle aufgesaugte Menge der Lösung ist, umso mehr wird sich die Elektrolyse auf dieselbe, also auf den verhältnissmässig verdünnten Elektrolyten erstrecken. Je verdünnter aber eine Alkalichloridlösung ist, umso mehr wächst bei gegebener Stromdichte die anodische Sauerstoffentwicklung; daher wird die porösere Kohle bei der Alkalichloridelektrolyse sehr viel stärker angegriffen als die weniger poröse.

Hierfür ist nun allerdings das Porenvolumen allein nicht ausschlaggebend. Abgesehen davon, dass dasselbe durch das Vorhandensein auslaugbarer Aschenbestandtheile vermehrt werden wird, kann auch die Gestalt der Poren sehr verschieden sein, wie es der Vergleich zweier von Anodenkohlen durch Herrn Professor Kalkowsky hergestellter Dünnschliffe zeigt (Demonstration). Je mehr die Poren zu nach aussen führenden Kanälen vereinigt sind, um so besser wird die in ihnen enthaltene Lösung immer wieder etwas vom Elektrolyten aufnehmen können, um so fühlbarer wird sich die Porosität für den Gang der Elektrolyse erweisen. Daher darf man eine Kohle nicht ohne Weiteres durch den Betrag ihres Porenvolumens kennzeichnen wollen, sondern thut gut, die Aufmerksamkeit auf die im chemischen Angriff der Kohlen zu Tage tretende Wirksamkeit der Porosität zu lenken.

Die Kürze der mir zur Gebote stehenden

Zeit verbietet es mir, die eingehenden Versuche zu schildern, durch welche Herr Sprösser die eben erwähnte Auffassung als den Thatsachen entsprechend dargethan hat. Die damit gewonnenen Gesichtspunkte erlauben, das Verhalten der Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse an Kohlenanoden in allen Einzelheiten zu deuten und gelegentlich vorhandene Irrthümer richtig zu stellen. So ist in der Litteratur allgemein die Ansicht verbreitet, dass niedrige Stromdichte an Kohlenanoden für deren Bestand bei der Alkalichloridelektrolyse wichtig sei, während der Versuch in Übereinstimmung mit der Theorie gerade das Gegentheil überzeugend nachweist.

Von mancherlei Nutzanwendungen unserer theoretischen Erwägungen will ich nur eine erwähnen. Es ist Ihnen wohl bekannt, dass für die elektrolytische Darstellung von Alkalihydrat und Chlor in der neueren Zeit neben dem Diaphragmenprocess und dem Quecksilberverfahren eine dritte, an sich nicht neue, Arbeitsweise ihre technische Durchbildung erfahren hat, welche als Glockenverfahren bezeichnet wird. Die horizontal angebrachte Kohlenanode befindet sich in einer flachen und weiten, nach unten offenen Glocke aus nicht leitendem Material; außerhalb derselben und oberhalb ihres unteren Randes befindet sich die Kathode; der Elektrolyt strömt oberhalb der Anode ein und fliesst durch einen Überlauf aus dem Kathodenabtheil ab. Schickt man Strom in diesen Apparat, so bildet sich im Kathodenraum die Alkalilauge, aus der Glocke entweicht Chlor und ihre Wiedervereinigung wird durch eine Anoden- und Kathodenlösung dauernd getrennt haltende neutrale Zwischenschicht verhindert. Wie Häussermann⁴⁾ mittheilte, sollte dies Verfahren bei 85 bis 90 Proc. Stromausbeute 100—150 g Alkalihydrat im Liter enthaltende Lauge zu gewinnen gestatten, wäre also dem Diaphragmenprocess in dieser Hinsicht weit überlegen.

Diese Verhältnisse waren theoretisch nicht recht durchsichtig. Ich veranlasste daher Herrn Dr. G. Adolph⁵⁾ zu ihrer näheren experimentellen Untersuchung.

Anfangs wurde mit Benutzung einer hohen Anodenglocke und einer Platinanode gearbeitet. Wie zu erwarten, entstand zunächst im Kathodenraum Alkalihydrat in theoretischer Ausbeute, und nahezu völlig reines Chlor entwich aus der Anoden Zelle. Allmählich aber drangen die den Stromtransport so leicht besorgenden Hydroxylionen

vom Kathodenraum nach dem Anodenraum vor und erreichten die chlorhaltige Anodenlösung schon, als die Kathodenlauge erst 0,5 fach normal alkalisch war, d. h. 28 g KOH im Liter enthielt. Von nun an nahm die Stromausbeute an Alkali und Chlor bald ab, indem ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Diaphragmenprocess eintraten. Soweit war Alles unseren bekannten Theorien entsprechend verlaufen.

Eine überraschende Umgestaltung erfuhren aber die Verhältnisse, als die Platinanode durch eine solche aus Kohle ersetzt wurde. Brachte man jetzt in der Kathodenlauge die Alkaliconcentration auf den Betrag, bei welchem vorher die Stromausbeute noch 100 Proc. betrug, so erhielt man nicht mehr voll die theoretische Ausbeute, ohne dass aber auch ein durch das Auftreten von unterchloriger Säure sicher erkennbares, die Verluste bedingendes Eindringen von Hydroxylionen in die Anodenlauge stattfand. Ein solches trat nun aber auch noch nicht ein, als im Kathodenraum die Alkaliconcentration immer weiter, schliesslich auf den Werth einer zweifach normalen Kalilauge, gesteigert wurde. Vielmehr bildete sich eine bei Öffnen des Stomes deutlich sichtbare, die Kathoden- und Anodenlauge scharf trennende Grenzfläche in der Glocke heraus, oberhalb der kein von eingedrungenem Hydroxyl herührender Hypochloritsauerstoff nachweisbar war. Diese Grenzfläche bewegte sich mit steigender kathodischer Alkalität nur ganz langsam auf die Anode zu.

Die Erklärung für diese Erscheinung brachte die Untersuchung der aus der Anoden-glocke entweichenden Gase. Diese waren schon sehr bald nach Stromschluss nicht mehr wie an Platin nahezu chemisch reines Chlor, sondern enthielten mit der Zeit wachsende Mengen von Sauerstoff und Kohlensäure, welche ihre Entstehung einer Entladung von Hydroxylionen des Wassers in der an Chlorid verarmten, die Poren der Kohle erfüllenden Lauge verdanken. Wenn aber aus dem Wasser OH-Ionen entladen werden, bleiben H-Ionen zurück. Diese befinden sich neben Cl-Ionen in der Lösung, d. h. dieselbe wird sauer durch freie Salzsäure. Da aber die Wasserstoffionen, wie wir es nach ihrer Wanderungsgeschwindigkeit wissen, ausserordentlich beweglich sind, so wird schon eine kleine, neben Chlorkalium vorhandene Salzsäuremenge verhältnissmässig sehr stark am Stromtransport theilnehmen und Wasserstoffionen nach dem Kathodenraum hin entsenden. Diese begegnen dem Vortrab der von dort kommenden Hydroxylionen und fangen diese gewissermassen ab,

⁴⁾ Dingler's polytechn. Journ. 315, Heft 30.

⁵⁾ Vergl. die ausführliche Mittheilung. Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 581.

indem sie mit ihnen Wasser bilden, sich gegenseitig neutralisirend. So kommt die neutrale Grenzfläche zu Stande, und so kommt es auch, dass etwa in dem Maasse, wie an der Kohle Sauerstoff entladen wird und in irgend einer Gestalt, sei es als freier Sauerstoff, als Kohlensäure, oder als Chloratsauerstoff in der Lösung, auftritt, auch die Alkaliausbeute eine Einbusse erleidet.

Da mit fortschreitender Elektrolyse das Alkalichlorid im Anodenraum verbraucht wird, dementsprechend die Sauerstoffentwickelung an der Kohle und damit deren Zerstörung und die Verunreinigung des Chlors ebenso wie die Badspannung wächst, thut man gut, eine constante Chloridconcentration im Anodenraum aufrechtzuerhalten durch continuirlichen Zufluss der Chloridlösung. Dafür will man in gleichem Maasse aus dem Kathodenraum Lauge von gewünschter Alkalität abfliessen lassen. Hierdurch und durch die angewandte Stromstärke sowie durch die zu erzielende Ausbeute ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung gegeben; sie ist verhältnissmässig langsam und stört das Zustandekommen der neutralen Trennungsfläche nicht im geringsten.

Dr. Adolph hat in einem bei gewöhnlicher Temperatur so durchgeführten Dauerversuch (welcher in dem dem 3. Tage entsprechenden Stadium vorgeführt wird) im Laufe einer Woche mit einer Stromstärke von 2 Ampère und einer Badspannung von 4,0 Volt 7 Liter einer 80 g KOH im Liter enthaltenden Lauge mit einer Stromausbeute von 82 Proc. dargestellt, während das entweichende Anodengas dauernd 2,0 Proc. CO₂, 1,5 Proc. O₂ und 96,5 Proc. Cl₂ enthielt.

Wir haben also in der That im Glockenverfahren ein dem Diaphragmenprocess in Hinblick auf Ausnutzung des Stromes und des in Betrieb genommenen Salzes sowie hinsichtlich des Dampfverbrauches sehr erheblich überlegenes Verfahren. Dasselbe hängt aber seiner ganzen Eigenart nach gerade mit der Anwendung von Kohlenanoden zusammen, deren Ersatz durch Platiniridium hier ausgeschlossen erscheint. Die genauere Kenntniss über das Verhalten der Kohlenanoden bei der Alkalichloridelektrolyse gab uns sofort den richtigen Schlüssel zum theoretischen Verständniss des für die Zukunft unserer Alkalichloridelektrolyse so hervorragend wichtigen Glockenverfahrens.

M. H.! Lassen Sie mich zum Schluss noch einmal auf die im Eingange meines Vortrages besprochene Industrie künstlicher Anodenkohlen zurückkommen. Soweit es sich um die Alkalichloridelektrolyse handelt — für die Calciumcarbid- oder Aluminiumherstellung müssen ja die Anodenkohlen unter

ganz anderen Gesichtspunkten hergestellt werden — wird diese Industrie ihre Fabrikate, wo es wünschenswerth ist, noch verbessern, wenn sie möglichst wenig poröse, aschenarme Anoden auch von grösseren Abmessungen erzeugt, wohin ja ihr Streben stets gegangen ist. Die Gewinnung völlig dichter Anodenkohlen darf nach der ganzen Art der Herstellung als ausgeschlossen gelten. Als eine ideale Kohle kann man wohl den amerikanischen künstlichen Graphit ansprechen. Ob seine Einführung — falls die Herstellungskosten es überhaupt erlaubten — in die technische Alkalichloridelektrolyse hier besondere Vortheile bieten würde, möchte ich hinsichtlich der Hypochlorit- wie der Chlorgewinnung bezweifeln. Dagegen wäre vielleicht zu versuchen, ob man ihn in Platten, wie sie als Anoden für die elektrolytische Chloratdarstellung erforderlich sind, so gewinnen könnte, dass dadurch diese Fabrikation noch eine Verbilligung erführe. Wenn man einen Theil der Kräfte der Gewässer, an denen die Chloratfabriken liegen, zum Betriebe elektrischer Öfen verwendete, in denen die Graphitanoden erzeugt würden, könnte vielleicht mit Gewinn die Benutzung der Platiniridiumanoden umgangen werden. Jedoch die Lösung dieser ausschliesslich ökonomischen Frage muss ich der Zukunft überlassen.

Ueber das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgas.

Von Professor Dr. H. Kunz-Krause.¹⁾

M. H.! Das Vorkommen von freiem Cyan als accessorischer Bestandtheil in dem aus Kohlen gewonnenen Leuchtgas ist, ebenso wie die Schwierigkeit seiner vollständigen Entfernung, eine den Fachkreisen wohlbekannte Thatsache. Das Gleiche gilt von dem zunächst durch den Handelswerth der Cyanverbindungen bedingten Interesse an seiner möglichst vollständigen Gewinnung: eine Frage, deren Lösung mit Rücksicht auf die dadurch bedingte Steigerung der Rentabilität für die betreffenden Verwaltungsbehörden von grösster praktischer Bedeutung ist. So wurde u. A. in der Sitzung vom 7. Februar d. Js. der Stadtverordneten unserer Stadt die Beschaffung zweier neuer Standard-Wäscher für die Gasanstalt Dresden-Neustadt Seitens des Rathes durch den besonderen Hinweis auf die damit voraussichtlich mögliche Gewinnung des Cyans begründet.

¹⁾ Aus dem Laboratorium der chemischen Abtheilung der Königlichen thierärztlichen Hochschule zu Dresden.