

überall als möglich annehmen müssen, wo Silberoxyd und Ammoniak zusammenkommen. Auch aus ammoniakalischen Silberlösungen bildet sich unter verschiedenen Umständen Knallsilber. Es ist deshalb beim Arbeiten mit diesen Substanzen die größte Vorsicht geboten.

Ich bin mir bewußt, in den vorstehenden Zeilen nichts eigentlich Neues gesagt zu haben, aber bei dem vorliegenden Gegenstand hielt ich es für erlaubt, ja sogar für meine Pflicht, das schon Bekannte zusammenzustellen und mit der eigenen Erfahrung zu vergleichen<sup>8)</sup>.

## Studien über eine billige Darstellung von Hypochloriten der Alkalien durch Elektrolyse und das elektrolytische Bleichverfahren.

VON FRANCIS J. G. BELTZER.

(Revue générale de Chimie pure et appliquée 1908, 220 ff.)

(Eingeg. d. 7./11. 1908.)

Die billige Herstellung von Lösungen der Alkalihypochlorite, hauptsächlich die der Lösungen von Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) mit Hilfe der Elektrolyse hat in den letzten Jahren in beträchtlicher Weise Fortschritte gemacht. Mehr und mehr haben sich die elektrolytischen Verfahren eingebürgert, und die Industriezweige, welche davon Gebrauch machen, vermehren sich fortwährend. Namentlich aber haben die Wäschereien und Bleichereien, die naturgemäß die größten Quantitäten von Hypochlorit verbrauchen, die großen Vorteile erkannt, die sich ihnen durch selbständige und unabhängige Gewinnung der Bleichlösungen auf elektrolytischem Wege darbieten. Sie sichern sich auf diese Weise ohne Frage außer der rationellen Chlorproduktion für ihren unmittelbaren Bedarf ein schnelleres, sicheres und regelmäßigeres Arbeiten.

Zur Erzeugung der elektrischen Energie verwendet man bekanntlich Dampfkraft, Gasmotoren oder Wasserkraft. Im letzten Falle sind die Kosten naturgemäß am geringsten.

Die Herstellung von Eau de Javelle läßt sich mit Salzlösungen verschiedener Konzentration von 4–6° Bé. an, spez. Gew. 1,029–1,045, bis zu 14 bis 16° Bé. mit 1,1074 bis 1,1277 spez. Gew. durchführen. Empfehlenswert ist es, diese zuletzt an-

geführten Lösungen mit stärkerer Konzentration zu elektrolysieren, der Verbrauch an elektrischer Energie ist dann geringer. Der Widerstand in Ohm einer konz. Salzlösung ist kleiner.

Bei 18° besitzt eine Lösung von Kochsalz vom spez. Gew. 1,0345 = 5° Bé. eine Stärke von 5% NaCl, oder 50 g im Liter. Der Widerstand in Ohm bei 18° einer Lösung dieser Stärke von 1 cdm Rauminhalt beträgt 1,5022. Der Widerstand einer Lösung von gleichem Rauminhalt von der Dichte 1,1087 = 14° Bé. mit einem Gehalt an 15% Chlornatrium oder 150 g im Liter beträgt bei 18° nur 0,6146. Daraus ist ersichtlich, daß der Widerstand im zweiten Falle um mehr als die Hälfte vermindert ist, die verbrauchte Energie ist geringer. Es ist daher erforderlich, die zu elektrolysierenden Lösungen auf den entsprechenden Konzentrationsgrad einzustellen.

Im Interesse der Rentabilität kann man das Meerwasser der Elektrolyse unterwerfen.

Das Wasser des Mittelländischen Meeres beispielsweise besitzt das spez. Gew. 1,029 = 4° Bé. und enthält etwa 4% mineralische Bestandteile, (40 g pro Liter) zum größten Teile aus Kochsalz bestehend. Um den Widerstand des Stromes in diesem Wasser zu verringern und an Energie zu sparen, genügt es, es bis auf die angegebene Konzentration von etwa 15° Bé. einzudampfen. Wenn die Dampfkessel, welche als Kraftquelle dienen, so eingerichtet sind, daß sie mit Meerwasser gespeist werden können, so erzielt man auf diesem Wege eine doppelte Wirkung, einmal die Konzentration des Salzwassers und gleichzeitig die Erzeugung des notwendigen Dampfes.

Jedenfalls bedeuten die Benutzung von Wasserkraft zum Hervorbringen der elektrischen Energie und die direkte Entnahme der Salzlösung aus dem Meere die billigsten Hilfsmittel, deren man sich zur rentablen Gewinnung von Natriumhypochlorit bedienen kann.

Berechnung der notwendigen Elektrizitätsmenge, welche zur Entwicklung von 1 kg Chlorgas in einem Salzwasserelektrolyten erforderlich ist. (Lösung von Chlornatrium.)

Der Verfasser verbreitet sich zunächst über die bekannte Berechnungsweise der Grammäquivalente von Chlor und Natrium bei der Zerlegung des Elektrolyten unter Zugrundelegung der entsprechenden Stromeinheiten von 1 Coulomb und einer Ampèrestunde = 3600 Coulomb, ferner über das Verhältnis von Wärme und elektrischer Energie im Hinblick auf die Entstehung und Zerlegung des Elektrolyten.

Bezeichnet man mit E die elektrische Spannung oder die notwendige elektromotorische Kraft zur Zersetzung eines gegebenen Elektrolyten und mit Q die Elektrizitätsmenge, welche diesen Elektrolyten durchströmt, so ergibt sich die elektrochemische Arbeit der Zersetzung zu E.Q.

Wenn E die elektromotorische Kraft in Volt berechnet ausdrückt und Q die Elektrizitätsmenge in Ampère darstellt, dann ist die Arbeit  $T = E \times Q$  in Watt angegeben. Um diese Arbeit in Gestalt von mechanischen Einheiten auszudrücken, hat man bekanntlich das Produkt QE durch die Einheit der

<sup>8)</sup> Erst nachträglich werde ich durch die eben erschienenen Lieferungen des Gmelin-Kraut-schen Handbuchs (7. Aufl., Artikel „Silber“) auf eine Notiz von A. Stock aufmerksam. In einer längeren Abhandlung über Schwefelphosphorverbindungen (Berl. Berichte 39, 1967 [1906]) findet sich (S. 2002) in einer Anmerkung der Satz: „In schwachem Ammoniak ist das Silberoxyd nur langsam löslich; der Versuch, die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, hatte heftige Explosionen zur Folge.“ Auch hier also war das Silberoxyd durch Berührung mit verdünntem Ammoniak in Knallsilber übergegangen.

Beschleunigung = 9,8088 oder 9,81 zu dividieren.  
 $\frac{QE}{9,81}$  = Arbeit ausgedrückt in mechanischen Einheiten. Diese elektrochemisch zu leistende Arbeit ist äquivalent der Arbeit bei der Bildung des Elektrolyten in Form von Calorien.

Mit H sei die Wärmemenge in Calorien bezeichnet, welche von 1 g eines bei der Elektrolyse frei gewordenen Ions geliefert wird, sobald dieses Ion aufs neue mit einem anderen Element in Verbindung tritt, um den Elektrolyten wieder zurückzubilden. Mit z sei das elektrochemische Äquivalent des frei gewordenen Körpers bezeichnet. Das im ganzen frei gewordene Gewicht durch Q Coulomb sei gleich Qz.

Die Entstehungswärme der Elektrolyten bei der Bildung aus diesem Elemente ist QzH; sie ist gleich der Arbeit der Zersetzung QE. Um diese Entstehungswärme in Gestalt von mechanischer Kraft zum Ausdruck zu bringen, genügt es, das Produkt QzH mit dem mechanischen Wärmeäquivalent von 245 kgm pro Calorie oder 0,425 pro Grammcallee zu multiplizieren.

Um die Arbeit bei der Zerlegung, der Arbeit bei der Entstehung gleichzusetzen, besteht die Formel:

$$\frac{QE}{9,81} = 0,425 QzH, \text{ daraus } E = 4,162 H.$$

Wendet man diese Formel für die Elektrolyse einer Chlornatriumlösung an und ruft sich ins Gedächtnis, daß die entstehende Wärme bei der Vereinigung von 1 g Chlor mit 1 g Natrium aus  $\frac{97,600}{35,5}$  cal.

= 2,750 cal. besteht, denken wir ferner daran, daß das elektrochemische Äquivalent von Chlor gleich 0,000 3682 g beträgt, so ist die geringste notwendige elektromotorische Kraft zur Elektrolyse von Kochsalz  $E = 4,16 \times 0,000\,3682 \cdot 2,750 = 4 \text{ Volt } 20$ .

Praktisch ist es notwendig, im Minimum eine elektromotorische Kraft von 5 Volt zu verwenden, welche imstande ist, den Widerstand des Elektrolyten von 4 Volt 20 zu überwinden.

Zur Berechnung der nötigen elektrischen Energie, um 1 Kilo Chlorgas aus seinem Elektrolyten Salzwasser freizumachen, genügt es, festzuhalten, daß 1 Amp.-Stunde 1,3245 g Chlor bei einer Spannung von 5 Volt in Freiheit setzt.

5 Watt erzeugen = 1,3245 g Chlor,

5 Kilowatt erzeugen = 1,3245 kg Chlor.

Nimmt man eine Krafterzeugung von 80% der theoretischen an, so bedürfte es also im Minimum 5 Kilowatt, um ungefähr 1 kg Chlorgas zu gewinnen.

Praktisch hat man stets noch mit unvermeidlichen Verlusten zu rechnen. So geht ein kleiner Teil des frei gemachten Chlors durch sekundäre Reaktionen verloren oder verflüchtigt sich in die Luft in Gestalt von Unterchlorigsäureanhydrid oder führt zur Abscheidung von Sauerstoff. Andererseits ist, worauf schon oben hingewiesen wurde, der Widerstand des Elektrolyten veränderlich, er ändert sich mit der Verdünnung der Lösung und mit der Temperatur. Infolge davon wird der Verlust an elektrischer Energie vermehrt. Diese Umstände zusammengenommen, bedingen eine Verstärkung des Stromes und bringen es mit sich, daß man bei der

praktischen Durchführung des Prozesses gezwungen ist, eine Kraft von 7 Kilowatt zu verwenden, um eine Lösung von Natriumhypochlorit zu erhalten, welche 1 kg Chlorgas entspricht.

#### Berechnung des Kostenpreises einer Kilowattstunde unter bestimmten Bedingungen.

1. Bei Berechnung von Dampfkraft oder Gasbetrieb:

1 Pferdekraft = 736 Watt,

1 horse power = 746 Watt.

Bei den besten Motoren hat man zur Erzeugung von einer Pferdekraft (horse power) = 746 Watt praktisch 13,6 kg Dampf nötig. Auf 1 kg verbrannte Kohle kann man bei modernen Einrichtungen 10 kg Dampf rechnen. Unter Berechnung eines mittleren Preises von 15 Frs. für die Tonne Kohlen stellt sich der Kostenpreis für die Pferdekraft (horse power) auf 0,0204 Frs. = 746 Watt. Der Kilowattpreis beträgt:

$$\frac{0,0204 \cdot 1000}{746} = 0,027 \text{ Frs.}$$

Zur Erzeugung von 7 Kilowatt entsprechend einer Produktion von 1 kg Chlor bedarf man also  $7 \cdot 0,027 = 0,19$  Frs. für Kohle = 12,76 kg. Der verbrauchte Dampf beläuft sich dann auf 127,6 kg.

Die Zentrifugalsteammotoren, welche mit den Dynamos verbunden werden, weisen besonders gute Krafterleistungen auf und verursachen nur wenig Unterhaltungskosten, so daß der Kostenpreis der 7 Kilowattstunden genau der vorstehend angegebene ist. Es braucht nicht erst darauf hingewiesen zu werden, daß man sich der besten Dynamos bedienen soll. Die Handelsverzeichnisse weisen ja auch jetzt Motoren und Dynamomaschinen von ausgezeichneter Leistungsfähigkeit auf, so daß sich der Preis für die Kohle unter Umständen noch etwas reduzieren läßt. Der oben angeführte Preis ist eine Durchschnittszahl, welche den normalen Bedingungen angepaßt ist.

Im Falle die Kraftquelle mit Hilfe eines Kleingasmotors zustande kommt, kommen folgende Zahlen in Betracht: 0,4 bis 0,5 kg Anthracitkohle pro Pferdekraft und Stunde. Dies entspricht einer Ausgabe von ungefähr 1 Centime für die Pferdestunde oder 0,0135 Frs. pro Kilowatt und 0,095 Frs. pro Kilo Chlorgas.

Steht aber Wasserkraft zur Verfügung, so gestalten sich die Verhältnisse folgendermaßen: Von der Annahme ausgehend, daß das Wasserkraftkilowatt ungefähr 0,0042 Frs. durchschnittlich kostet, so kommen die 7 Kilowatt, die 1 kg elektrolytisches Chlorgas produzieren, auf 0,03 Frs.

Berechnung der Mengenverhältnisse von Kochsalz, welche verwendet werden müssen, um 1 kg aktives Chlorgas durch Elektrolyse von Salzwasser zu erzeugen.

Es ist bekannt, daß der Widerstand des Elektrolyten mit der Verdünnung wächst. Die nachfolgende Tabelle zeigt uns die Verminderung des Widerstandes in Ohm mit der Konzentration der Lösung.

Gehalt d. Lösung in Proz. NaCl	Dichte	Beaumé Grade	Widerstand in Ohm bei 16° einer Säule von 11 cm	Verminder- ung d. Widerst. für 1°
5%	1,0345	5° Bé.	1,5022	2,18
10%	1,0707	10° „	0,8334	2,15
15%	1,1087	14° „	0,6146	2,13
20%	1,1447	18° „	0,5153	2,17
25%	1,1898	23° „	0,4726	2,28
26%	1,1982	24° „	0,4691	2,31
26,4%	1,2014	25° „	0,4680	2,3

Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Wasser des Meeres mehr oder weniger konzentriert ist. Das spez. Gew. schwankt von 1,016 für das Wasser des Baltischen Meeres und das des Schwarzen Meeres bis zu 1,029 und 1,036 für das Wasser des Mitteländischen Meeres und des Roten Meeres und 1,1700 für das Wasser des Toten Meeres.

Dementsprechend lassen sich folgende Prozentzahlen für diese Wässer aufstellen:

pro Liter	Proz. Salz
5—15 g Baltisches u. Schwarzes Meer	0,5—1,58
37—45 g, Mittelländ. u. Rotes Meer	3,7—4,5
220—230 g, Totes Meer, . . . . .	22—23
35 g, Atlantischer Ozean . . . . .	3,5

Um 1 kg Chlor zu produzieren, bedarf man der Berechnung nach ungefähr 2 kg trockenes Kochsalz. Das gewöhnliche Handelspräparat weist in der Regel viel Feuchtigkeit und Einschlußwasser auf. Praktisch dürfte es wohl unmöglich sein, das ganze in einer Lösung befindliche Kochsalz zu elektrolysieren, ohne daß ein erheblicher Restbestandteil übrig bleibt. Mit Hilfe eines guten Elektrolysators gelingt es, etwa 50—60% des in Lösung befindlichen Salzes zu zerlegen, so daß man für das Kilo Chlorgas, welches unter diesen Bedingungen frei wird, immerhin 5 Kilo Handelskochsalz in Anrechnung bringen kann.

Wenn man Meerwasser verbraucht, so erfordert diese Maßnahme nur die Kosten, welche die Entnahme und vielleicht das nachfolgende Abdampfen verursachen zwecks Herstellung eines geeigneten Konzentrationsgrades.

Ist man jedoch gezwungen, das Salz für die Herstellung der Lösungen zu kaufen, so kann man im Maximum auf einen Preis von 3 Frs. für 100 kg rechnen, wenn keine Steuer darauf lastet.

Unter diesen Umständen kosten die 5 Kilo des für die Produktion von 1 Kilo Chlorgas erforderlichen Kochsalzes  $5 \cdot 0,03 = 0,15$  Frs.

#### Preis von 1 Kilo elektrolytisch hergestelltem Chlorgas.

Derselbe läßt sich auch unter den wenigsten günstigsten Bedingungen folgendermaßen angeben:

1. Verbrauchte elektrische Energie = 0,19 Fr.
  2. Verbrauchtes Salz . . . . . = 0,15 Fr.
- Im ganzen 0,34 Fr.

Dabei würden vielleicht noch 0,02 Fr. für Nebenkosten in Anrechnung zu bringen sein, welche entstehen können, bis der Apparat allein arbeitet und Handarbeit entbehrlich wird. Unterhaltungskosten des Apparates und seine Abnutzung fallen nicht ins Gewicht. Das Platin läßt sich ohne Wertverminderung wieder benutzen.

Das Kilo Chlorgas würde also etwa mit 0,35 Fr. in Rechnung zu setzen sein.

Das Liter Chlorgas wiegt 3,17 g bei 0° und 760 mm Druck. 1 Kilo Chlorgas repräsentiert demnach etwa 325 l gasförmiges Chlor.

#### Beschreibung des Elektrolysators mit Platinelektroden von „The Electrolytic Bleaching, Co. Ltd.“

Der Apparat entspricht den vorher genannten Kräfteleistungen. Den Hauptanteil bilden die Elektroden aus reinem Platin, die in keiner Weise durch die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten zu leiden haben. Das Salzwasser tritt in entsprechender Konzentration, durch eine besondere Führung vom Klärbassin kommend, ein. Der Zufluß wird mit Hilfe eines Hahnes reguliert.

Die Lösung zirkuliert in dem Elektrolysator zwischen den Elektroden, so daß die elektrochemische Wirkung den größten Effekt erreichen kann. Die elektrolysierte Flüssigkeit mit ihrem Gehalt an unterchlorigsaurem Natrium oder dem Chlor im status nascens verläßt den Apparat und läuft nach einem besonderen Behälter oder verteilt sich in die Bleichkufen, welche die Baumwolle oder andere zum Bleichen bestimmte Textilmaterialien enthalten, im Falle man die Laugen direkt für die elektrolytische Bleiche zu verwenden wünscht. Soll die Lösung dagegen als Eau de Javelle oder Extrakt de Javelle in den Handel kommen, so füllt man auf Flaschen oder Tonkrüge.

Die beigelegte Zeichnung ermöglicht einen Begriff von einer derartigen Einrichtung, welche imstande ist, 35 Kilo Chlorgas pro Tag zu produzieren.

Diese Menge genügt zum Bleichen von 5000 Kilo Baumwollgewebe und entspricht einer Produktion von 1170 l Hypochloritlösung mit 30 g Chlor im Liter oder ungefähr 10 l Chlorgas pro Kilo der Bleichflüssigkeit.

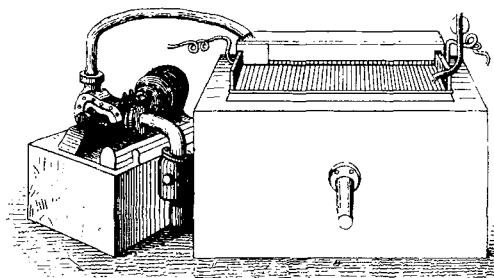


Fig. 1.

Ansicht eines Elektrolysators.  
System von The Electrolytic Bleaching Co. Ltd.

Das so erhaltene Eau de Javelle zeigt also einen Gehalt von 10 chlorometrischen Graden und bedarf  $35 \text{ Kilo} \cdot 5 = 175 \text{ Kilo}$  Kochsalz oder  $175 = 150 \text{ g}$  pro Liter zu seiner Herstellung.

Natürlich lassen sich auch 11700 l Bleichflüssigkeit zum direkten Verbrauch erzeugen. Die Lösung enthält dann nur 3 g Chlor pro Liter oder ungefähr 1 l aktives Chlor. Dieselbe weist demnach 1° chlorometrische Messung auf und entsteht aus einer 1,5%igen Kochsalzlösung.

Unter Zugrundelegung von 10 Arbeitsstunden und einem Dynamo mit einer Voltzahl von 110 beträgt die Leistungsfähigkeit dieses Dynamo 35.7 = 245 Kilowattstunden = 24,5 Kilowatt bei einer Arbeitszeit von 10 Stunden = 24 500 Watt.

$$\frac{24\,500}{110} = 223 \text{ Ampère.}$$

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß 1 Kilo elektrolytisches Chlorgas 1,2 Kilo gewöhnlichem Chlorgas entspricht.

Die nachfolgende Tabelle ermöglicht einen Überblick über die notwendigen Chlormengen zum

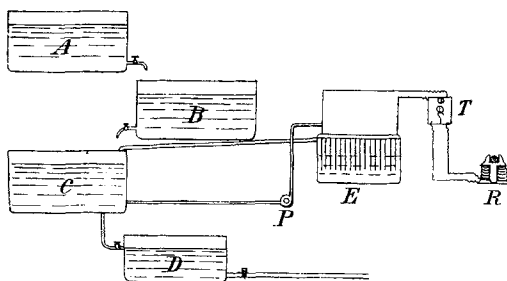


Fig. 2.

Schema für das Prinzip der Einrichtung einer elektrolytischen Bleicherei.

A u. B Kuven mit Salzwasser. C u. D Barken zur Aufnahme der Hypochloritlaugen. E Elektrolysator R Dynamo. T Schalttafel. P Pumpe für die Zirkulation der Lösungen.

Bleichen eines bestimmten Quantums Baumwolle sowie die aus dem Chlor gewonnenen Liter Natriumhypochloritlauge.

Kilo Baumwolle pro Tag zu 10 Stunden	Kilo produziert. Chlor. 1 Kilo Chlor im stat. nascens 1,2 Kilo gewöhnl. Chlor	Watt pro 10 Stunden	Liter Eau de Javelle		Preis der Platin-elektroden
			à 30 g Chlorgas pro Liter oder 10 0 Chlorum.	à 3 g Chlorgas pro Liter oder 1 0 Chlorum.	
Kilo	Kilo	W	l	l	Fr.
500	3,50	2 450	117	1 170	7 500
1000	7,00	4 900	233	2 330	10 000
2000	10,50	7 350	350	3 500	12 500
5000	35,00	24 500	1170	11 700	20 000

Unter gewöhnlichen Bedingungen beträgt der Kostenpreis für 1 Kilo elektrolytisches Chlor 0,35 Fr., die Auslage für das Chlor zum Bleichen von 100 Kilo Baumwolle beläuft sich auf 0,25 Fr. Da 1 Kilo elektrolytisch hergestelltes Chlor 1,2 Kilo gewöhnlichem Chlorgas, wie es in dem Natriumhypochlorit oder der Javellelauge des Handels vorkommt, ebenbürtig ist, so läßt sich ohne weiteres der Schluß ziehen, daß der Verlauf der Bleichoperation sich bei der elektrolytischen Methode schneller und billiger abspielen muß.

### Die elektrolytische Bleiche.

Man kann die hauptsächlichsten Vorteile, welche die Herstellung von Bleichlaugen an Ort und Stelle bedingt, folgendermaßen zusammenfassen:

Es darf als bekannt gelten, daß die Hypochlorite von Natrium oder Kalium, welche auf rein chemischem Wege entstehen, stets eine stark alkalische Reaktion aufweisen, sei es nun, daß sie durch direktes Einleiten von Chlor in kaustische Laugen, sei es, daß sie durch Umsetzung zwischen einer Lösung von Chlorkalk und einer solchen von Alkali-

carbonat erhalten wurden oder nach anderen Methoden. Es ist praktisch in der Tat nicht möglich, das kaustische Alkali vollständig abzusättigen. Dies gelingt weder durch Chlor, noch durch Unterchlorigsäuregas, welche man auf die kalten kaustischen Laugen einwirken lassen könnte<sup>1)</sup>. Andererseits bleibt das Alkalicarbonat stets im Überschuß, wenn man die Doppelumsetzung mit einer Chlorkalklösung vornimmt. Infolge davon gibt die so erhaltene Bleichflüssigkeit ihr Chlor nur langsam und schwierig an die zu bleichenden Gegenstände ab. Um die Reaktion zu beschleunigen, ist man genötigt, das Chlorbad leicht, etwa auf 30° zu erwärmen oder die Bäder schwach anzusäuern, um sie zu neutralisieren. Dieses Erwärmen oder Ansäuern bedingt anfangs einen kleinen Verlust an Chlor durch Umsetzung des Hypochlorits in Chlorat und durch Verflüchtigung eines kleinen Teiles des Gases. Außerdem aber bleibt zu bedenken, daß, wenn das Ansäuern nicht mit der nötigen Vorsicht geschieht, leicht eine nur stellenweise Abscheidung von Chlor bewirkt werden kann, und damit eine örtliche allzu energische Wirkung, die zur Schädigung des Bleichgutes Veranlassung geben könnte. Infolge der Unmöglichkeit, die Säure sofort auf einmal in der ganzen Flüssigkeit zu zerteilen, wirkt dieselbe zunächst auf eine begrenzte Partie und veranlaßt an dieser Stelle eine allzu energische Zersetzung, wobei aber das übrige von der Wirkung ganz verschont bleibt.

Bei dem elektrolytischen Verfahren sind diese Nachteile nicht vorhanden, denn die entstandenen Alkalihypochlorite sind neutral, es darf als bekannt gelten, daß die elektrolysierte Lösung von Meersalz oder Chlornatrium neutral reagiert. Bei der Elektrolyse solcher Lösungen entspricht jedem freigesetzten, äquivalenten Natriumion. Es ist ferner bekannt, daß diese Ionen von Chlor und Natrium, die sich in dem Elektrolyten gebildet haben, sich in der Folge bei niedriger Temperatur unter Bildung eines neutralen Hypochlorits wieder entsprechend vereinigen. Dieses Hypochlorit enthält das Chlor in frisch hergestelltem Zustande in naszierender Form. Es zeigt infolge davon große Aktivität beim Bleichen der Materialien und diese Tatsache macht sich bemerkbar, ohne daß es nötig wäre, erst anzusäuern oder die Flüssigkeit zu erwärmen. Man erzielt dadurch eine große Sicherheit beim Gebrauch der elektrolytischen Lösungen und außerdem entstehen keine Verluste an Chlor, so daß die Ausnutzung eine vollkommene genannt werden darf.

Im ganzen dürfte das Chlor in den Hypochloriten von Kalk und Natrium in einem Zustande vorhanden sein, in welchem es sich nur relativ langsam bei dem Bleichen und Entfärben der aus Cellulose bestehenden Substanzen oder anderer Materialien betätigt. Eine gewisse Menge des Chlors ist unwirksam und kommt für die Bleichwirkung nicht in Betracht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach einem Patente der chemischen Fabrik Griesheim Elektron ist es möglich, einen trockenen Chlorkalk von etwa 47% aktivem Chlorgehalt herzustellen. Das Produkt soll sehr beständig sein.

<sup>2)</sup> Siehe auch: La grande industrie tinctoriale, pag. 56—76. Dunod et E. Pinat éditeurs 49 Quai des Grands Augustins, Paris.

Im Gegensatz dazu befindet sich also das durch Elektrolyse einer Lösung von Chlornatrium erhaltene Chlor, das elektrolytisch abgeschiedene Chlor, in der frisch bereiteten Lauge in naszierendem Zustande und wirkt bei der Verwendung sofort ohne Hilfe einer Säure.

Praktisch läßt sich beobachten, daß die Wirksamkeit von 0,8 g Chlor in der frisch elektrolysierten Kochsalzlösung dem Effekt von 1 g Chlor in der gewöhnlichen Natriumhypochloritlösung gleichkommt.

Vergleicht man vom ökonomischen Standpunkte aus betrachtet den Preis für 1 Kilo elektrolytisches Chlorgas mit demjenigen für ein im Chlorkalk oder Natriumhypochlorit des Handels enthaltenen gleichen Chlorquantum, so springt der Vorteil in die Augen.

Beim Vergleich des neuen elektrolytischen Verfahrens mit dem alten fällt ferner die größere Sauberkeit und Einfachheit der Arbeit auf. Die Unzuträglichkeiten, welche sich aus der Auflösung des Chlorkalks ergeben, sind nicht vorhanden. (Staubteilchen von Chlorkalk, die sich auf den Baumwollwaren durch Zufall absetzen und durch sie veranlaßte Schäden fallen weg.) Elektrolytisches Chlor bewirkt ferner ein viel gleichmäßigeres und dauernderes Weiß. Dieser Vorzug dürfte zum großen Teil auf die Abwesenheit von Kalksalz in der Faser und auch auf die größere Löslichkeit und Durchdringungskraft des Natriumsalzes zurückführbar sein. Werden die Gewebe nach dem Bleichen gefärbt oder bedruckt, so nehmen sie die Farbstoffe besser und einheitlicher auf als die mit Chlorkalklösung gebleichten Stücke.

Die bessere Qualität, die größere Widerstandsfähigkeit, das schönere Aussehen und der angenehmere Griff von Strang und Gewebe bei der Anwendung des elektrolytischen Verfahrens sind alles Punkte wesentlicher Bedeutung.

Für die Gewebe der Strumpfwirkerei, welche ein angenehmes Gefühl bewirken, geschmeidig und elastisch sein sollen, empfiehlt sich die elektrolytische Bleiche ganz besonders. Die Operation gewinnt an Einfachheit, verlangt weniger Wäsche und keine Absäuerung. Dies alles aber bedeutet eine Verrbilligung und schnelleres Arbeiten.

Es ist auf diese Weise möglich, 1000 Kilo Bleichgut im Stück in ein und derselben Vorrichtung zu verarbeiten. Die Gewebe werden, ohne daß Platzverschiebungen notwendig wären, abgekocht, gebleicht, gewaschen, entchlort, gespült, alles ohne Handarbeit. Die Stück für Stück auf der Maschine befindliche Ware wird von den Walzen abgerollt und zwecks kontinuierlicher Behandlung in der Bleichkufe in losen Zustände aufgestapelt. Man geht alsdann zur Behandlung mit Sodälösung oder einer dünnen Ätznatronlauge über, wäscht gründlich, passiert das Chlorbad, wäscht, passiert ein Antichlorbad und spült.

Nach der elektrolytischen Methode erhält man ein Weiß auf Leinen, welches dem der Rasenbleiche als ebenbürtig erachtet werden kann.

Die Elektroden aus Platin, welche den oben angeführten Elektrolyseur ausmachen, bieten, worauf bereits hingewiesen wurde, praktisch ganz außerordentliche Vorzüge. Sie erleiden keinerlei

Abnutzung und bedürfen keine Unterhaltungskosten. Abkühlung des Elektrolyten ist nicht erforderlich, und der ganze Apparat funktioniert kontinuierlich ohne spezielle Aufsicht. Mit Hilfe eines so eingerichteten Elektrolysators lassen sich alle vegetabilischen Fasern bleichen, auch die Kunstseiden, Holzpasten und Papiersorten. Die Billigkeit und die feine Qualität des erreichten Bleich-effektes ist ganz unbestreitbar.

Einrichtung einer elektrolytischen Bleicherei zur Verarbeitung von 5000 Kilo Baumwolle täglich bei 10-stündigem Betrieb.

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß die 5000 Kilo Baumwolle zum Bleichen 35 Kilo elektrolytisches Chlor nötig haben. Dabei mögen 0,7 Kilo aktives Chlor = 220 l Chlorgas für 100 Kilo Baumwolle oder 220 l einer Lösung mit einem Gehalt von 1° Chlorometrie für 100 Kilo Baumwolle in Rechnung gestellt sein.

Auf diesen Angaben fußend, ist es nicht schwierig, die nötige Kraftstärke zu berechnen, welche zur Erzeugung dieser Chlormenge in 10 Stunden erforderlich ist.

Es wurde bereits vorstehend erörtert, daß zur Entwicklung von 35 Kilo Chlorgas aus ihrem Elektrolyten Chlornatrium eine elektrische Kraft von 24 500 Watt oder 24,5 Kilowatt während 10 Stunden aufgewendet werden muß. Um diese Kraft zu erhalten, die einem Dynamo von 110 Volt und 223 Ampèrestunden entspricht, bedarf man einer mechanischen Kraft von  $\frac{24\,500}{736} = 34$  Pferdekraften.

In der Praxis benutzt man zu diesem Zwecke einen Motor von 40 Pferdekraften, um nicht in Verlegenheit zu kommen. (Dabei ist ein Krafftleistungsminimum in Rechnung gestellt.)

Dampfkraft. Die guten Motoren verbrauchen im Mittel 1 Kilo Kohle pro Pferdestunde, 1 Kilo  $\times$  40 Pferdekraften = 40 Kilo sind dann erforderlich, um die nötige elektrische Krafftleistung zur Erzeugung von 3,5 Kilo Chlor pro Stunde zu bewirken. Dann kommt die Ausgabe an Kohle für 1 Kilo Chlor auf etwa 0,19 Fr.

Mit einem Dampfkessel von großem Rauminhalt und entsprechender Zirkulationsvorrichtung lassen sich 10 Kilo Wasser mit 1 Kilo guter Kohle verdampfen, unter Umständen ist das Kohlenquantum noch etwas geringer.

Wasserkraft. In einem gut eingerichteten Betriebe dürfte wohl der Kostenpreis eines Kilowatt 0,005 Fr. nicht übersteigen. Diese Zahl stützt sich auf die in Notodden in Norwegen bestehenden Verhältnisse und Anlagen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur elektrischen Herstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff.

Die Ausgabe für die hydraulische Kraft beträgt für das Kilo Chlor ungefähr 0,03 Fr. in der Annahme von 7 Kilowatt für 1 Kilo Chlorgas.

Chlornatrium. Verwendet man gewöhnliches Kochsalz zur Herstellung der Lösungen, so beträgt der Preis für 100 Kilo etwa 3 Fr. Der Preis von einem Kilo elektrolytischem Chlor stellt sich also in diesem Falle auf:

1. Dampfkraft . . . . .	0,19 Fr.
Kochsalz 5 Kilo . . . . .	0,15 „
	0,34—0,35 Fr.
2. Wasserkraft . . . . .	0,03 Fr.
Kochsalz . . . . .	0,15 „
	0,18—0,20 Fr.
3. Kleingasbetrieb. . . . .	0,10 Fr.
	0,15 „
	0,25 Fr.
Verwendet man Meerwasser, so erniedrigt sich der Preis auf ein Minimum.	
1. Dampfkraft . . . . .	0,19 Fr.
Entnahme des Meerwassers. . . . .	0,02 „
	0,21 Fr.
2. Wasserkraft. . . . .	0,03 Fr.
Entnahme des Meerwassers. . . . .	0,02 „
	0,05 Fr.
3. Kleingasbetrieb . . . . .	0,10 Fr.
	0,02 „
	0,12 Fr.

Unter den günstigsten Bedingungen kommt also der Kostenpreis für das Kilo elektrolytisches Chlor auf 0,05 Fr., unter den ungünstigsten Verhältnissen dagegen auf 0,35—0,40 Fr.

Vergleich zwischen den Kostenpreisen von elektrolytischem Chlor und den Fabrikationspreisen des Chlors, welches im Chlorkalk und dem Natriumhypochlorit des Handels enthalten ist.

Der Chlorkalk des Handels mit 105/110° Chlorometrie kostet 18 Fr. pro 100 Kilo. In 100 Kilo des Präparates sind 10 500 bis 11 000 l Chlorgas enthalten.  $10\,500 \cdot 3,17 = 33,28$  Kilo,  $11\,000 \cdot 3,17 = 34,87$  Kilo. Ein Teil dieses Chlorgases entspricht in bezug auf Aktivität nur 0,8 elektrolytischem Chlor, so daß dem Wert von 33,5 rund 27 Kilo entsprechen.  $33,5 \cdot 0,8 = 26,80$ .

Der Preis für ein Kilo Chlorgas, das im Chlorkalk enthalten ist, stellt sich auf  $\frac{18}{27} = 0,66—0,70$  Fr.

Das Natriumhypochlorit oder Javelleextrakt mit 40 chlorometrischen Graden kostet pro 100 Kilo = 11,50 Fr. In 100 Kilo sind 4000 l Chlorgas enthalten.  $4000 \cdot 3,17 = 12\,620$  g = 12,680 .  $0,8 = 10$  Kilo Chlorgas, welche der Aktivität des elektrolytischen Chlors entsprechen.

Der Preis für 1 Kilo Chlorgas, welches in dem Natriumhypochlorit enthalten und in diesem Falle dem elektrolytischen Chlor gleichwertig ist, beträgt  $\frac{11,50}{10}$  Fr. = 1,15 Fr.

Die Ersparnis, welche bei dem Gebrauche des Elektrolysators zum Bleichprozeß erzielt wird, dürfte damit als bewiesen gelten.

Die folgende Zusammenstellung erlaubt einen Überblick über die in Frage kommenden zum Vergleich geeigneten Werte:

	Preis von 1 Kilo elektrolytischem Chlor			Preis v. 1 Kilo chem. Chlor	
	Dampfkraft	Kleingasbetrieb	Wasserkraft	in dem Chlorkalk	in dem Natriumhypochlorit
	Fr.	Fr.		Fr.	Fr.
Handelschlornatrium	0,35	0,25	0,20	0,70	1,15
Meerwasser . . . . .	0,21	0,12	0,05		

Ein Betrieb, welcher 5000 Kilo Baumwolle (Strang oder Gewebe) pro Tag verarbeitet, ermöglicht auch unter den ungünstigsten Bedingungen  $0,35 \cdot 35$  Kilo = 12 Fr. Ersparnis im Verhältnis zur Chlorkalkverwendung und  $0,80 \cdot 35 = 29$  Fr. in bezug auf Natriumhypochloritverbrauch.

In den günstigsten Fällen aber stellt sich die Ersparnis auf  $0,65 \cdot 35$  Kilo = 22,75 Fr. im Verhältnis zu Chlorkalk und 1,10 Fr.  $\cdot 35,50 = 38$  Fr. im Verhältnis zu Natriumhypochlorit.

Diese materiellen Vorteile vergrößern sich zugleich noch mit der Ersparnis an Handarbeit, welche bei der Anwendung von elektrolytischem Chlor geringfügiger ist. Bei der Schnelligkeit der einzelnen Operationen läßt sich mit einer Einrichtung, wie sie für den Gebrauch von Chlorkalk oder Javelleextrakt nötig oder üblich ist, die Leistungsfähigkeit erweitern.

Alle Bleicheinrichtungen können benutzt werden, Es ist nicht eine einzige Änderung in der schon bestehenden Anlage vorzunehmen. Es genügt, einen einfachen Elektrolysator als Chlorerzeugungsapparat und die dazu gehörigen elektrischen Vorrichtungen aufzustellen, die dem zehnstündigen täglichen Bleicharbeitsgange entsprechen. Diese Apparate beanspruchen nur wenig Platz und können in einer Ecke des Arbeitsraumes der Bleicherei untergebracht werden.

Was die Einrichtung der elektrolytischen Bleiche in größerem Maßstabe anbelangt, so findet dieselbe recht vorteilhaft unter den Gesichtspunkten statt, welche in dem bereits erwähnten Werke des Verfassers niedergelegt sind. (Fr. J. G. Beltzer, La grande industrie tinctoriale, S. 41—76. H. Dunod und E. Pinat, Quai des Grands Augustins, Paris.)

Eine elektrolytische Bleicheinrichtung, um ungefähr 5000 Kilo Baumwolle pro Tag bleichen zu können, entspricht der nachfolgenden Kostenaufstellung für die elektrische Apparatur.

#### Kostenausschlag:

1 Gasmotor mit Generator, Kraft 40 bis 45 Pferdekkräfte, vollständig aufgestellt . . . . .	15 000 Fr.
1 Dynamo von 28 Kilowatt (110 Volt $\times$ 240 Ampère) = . . . . .	2 200 „
1 Schalttafel . . . . .	600 „
1 Elektrolysator mit Pumpe . . . . .	20 000 „
Verschiedene Behälter und ihre Aufstellung . . . . .	2 400 „
Im ganzen	40 000 Fr.

Unter den im vorstehenden gemachten Darlegungen kann es, abgesehen von der Verwendung der Hypochlorite in der Bleicherei, als erwiesen gelten, daß alle Industriezweige, welche diese Laugen benutzen und gezwungen sind, sie zu produzieren, das größte Interesse daran haben müssen,

dieselben elektrolytisch, mit Hilfe des Platinelektrolysatoren herzustellen.

Sobald ein geeigneter Platz zur Anlage gewählt wird, dürfte es auf diesem Wege gelingen, das Chlor zu einem relativ niederen Kostenpreise zu gewinnen. Damit wäre aber auch gleichzeitig die Möglichkeit geschaffen, die Gesteungskosten der daraus erhältlichen Produkte und Präparate entsprechend zu ermäßigen.

## Ein Fortschritt auf dem Gebiete der indirekten Farbenphotographie.

(Jan Szczezanik's neuer Mehrfarbenraster.)

Mitteilung von FR. LIMMER.

(Eingeg. d. 16./12. 1908.)

Die Lumière'sche Autochromplatte ist auf dem Gebiete der indirekten Farbenphotographie ein großer, äußerst dankenswerter Fortschritt gewesen. Ein Fortschritt, den man erst ganz zu würdigen versteht, wenn man selbst auf ähnlichem Gebiete arbeitet, wenn man aus eigener Erfahrung weiß, wieviel Ausdauer und wieviel Kleinarbeit gerade auf farbenphotographischem Gebiete für jede Vervollkommnung nötig sind.

Die Autochromplatte hat sich in kurzer Zeit die Welt erobert. Während nun Fachwelt und Amateure sich dieser neuesten Errungenschaft der Farbenphotographie herzlich freuen, hat Herr Jan Szczezanik (der den Herren Fachgenossen als Erfinder des „dreischichtigen Ausbleichpapiers“ bekannt sein wird) bereits am 14./8. 1907 ein für die indirekte Farbenphotographie wichtiges Verfahren zum Patent angemeldet. Ein Verfahren, das, wenn es die Vorteile hält, welche es verspricht, dem Lumière'schen Verfahren wohl Konkurrenz machen wird.

Ich will zunächst mit ein paar kurzen Worten auf die Autochromplatte eingehen. (Mit „Autochromplatte“ wird eine von Lumière in Lyon fabrizierte photographische Platte bezeichnet, welche es ermöglicht, mit Hilfe einer einzigen Aufnahme ein annähernd farbenrichtiges Bild eines farbigen Gegenstandes herzustellen.) Der wesentlichste Teil der Autochromplatte ist ein auf sehr geniale Weise verfertigter Dreifarbenkornraster. Dieser Raster wird hergestellt aus gefärbten Stärkekörnchen. Auf eine geeignet präparierte Platte werden blau, grün und rot gefärbte Stärkekörnchen (in einem bestimmten Verhältnis gemischt) aufgestäubt. Die unvermeidlichen kleinen Räume zwischen den einzelnen Stärkekörnchen werden mit einer schwarzen Masse ausgefüllt. Die Lichtempfindlichkeit der Autochromplatte ist eine verhältnismäßig geringe. Dies hat seine Ursache zum Teil in der ungenügenden Lichtdurchlässigkeit der Stärkekörnchen, die schwarze Füllmasse hält natürlich auch Licht zurück. Diese beiden Fehler weist der Szczezanik'sche Dreifarbenraster nicht auf. Ich will nur das Wichtigste aus der sehr umfangreichen Patentschrift mitteilen.

Szczezanik stützt sich bei seinem neuen Verfahren auf das Gesetz der „Farbenwanderung“. Dieses Gesetz der Farbenwanderung ist aus Erfahrung gewonnen, eine einleuchtende Erklärung

dafür ist mir bis jetzt nicht bekannt geworden. Es haben gewisse Farbstoffe eine Vorliebe für gewisse Farbstoffträger. Gibt man z. B. auf eine farblose Gelatineschicht eine mit Erythrosin (rot) gefärbte Kollodiumschicht, so „wandert“ das Erythrosin (fast) vollständig aus dem Kollodium in die Gelatine. Man hat (mit wenigen Ausnahmen!) die Tatsache feststellen können, daß basische Farbstoffe eine ausgesprochene Zuneigung zu Kollodium, saure Farbstoffe eine große Vorliebe für Gelatine besitzen. Diesen Neigungen entspricht auch das „Wanderungsbedürfnis“, d. h. sobald Gelegenheit gegeben ist, „wandern“ die sauren Farbstoffe von Kollodium in Gelatine und die basischen von Gelatine in Kollodium. Es gibt nun Farbstoffträger, welche sich den Farbstoffen gegenüber ähnlich wie Kollodium und solche, die sich annähernd wie Gelatine verhalten. Gummipulver z. B. zeigt ähnliche Eigenschaften wie Gelatine.

Szczezanik stellt sich drei Lösungen aus Gelatine oder Gummi her. Diese werden mit drei verschiedenen passenden Farbstoffen angefärbt und die Lösungen dann vorsichtig „zur Trockne“ eingedampft. Die betreffenden Farbstoffe müssen natürlich eine „Zuneigung für“ Kollodium haben, technisch ausgedrückt „kollodiumfreundlich“ sein. Die durch das Eintrocknen gewonnenen „festen“ Gelatine- oder Gummimassen werden fein pulverisiert und die drei verschiedenfarbigen Pulver sorgfältigst gemischt. Die Farbpulvermischung wird mittels geeigneter Einstaubapparate auf eine noch etwas feuchte Kollodiumplatte gesiebt. Die Farbstoffe wandern aus dem Gelatinepulver in die Kollodiumfläche und es entsteht ein Mosaik von kleinen, bunten Feldern, ähnlich dem Stärkekörnchenraster der Autochromplatte. Das aufgestäubte, farbarm gewordene Pulver wird gewegewaschen.

Es kommt allerdings vor, daß beim Aufstäuben die einzelnen Farbpulverteilchen sich überdecken. Ein Farbaustausch der Teilchen untereinander tritt trotzdem nicht ein. Die überdeckenden Teilchen werden gleichzeitig mit den farbarmen Teilchen gewegewaschen. Infolge ungenügenden Kontaktes zwischen Pulver und Kollodiumschicht entstehen an manchen Stellen farblose Felder. Dieser Fehler läßt sich u. a. dadurch ausgleichen, daß man beim Einstauben von einem der Farbpulver etwas weniger anwendet, als an sich nötig ist. Die eingestaubte Platte wird dann in einer Gelatinefarblösung desjenigen Farbstoffes gebadet, von welchem weniger zum Einstauben gewonnen wurde. Auf diese Weise werden auch die farblosen Felder in zweckentsprechender Weise angefärbt.

Man erhält nach dem Szczezanik'schen Verfahren einen Dreifarbenraster, der eine Reihe offenkundiger Vorzüge vor dem Raster der Autochromplatte besitzt.

Der Szczezanik'sche Raster ist wesentlich lichtdurchlässiger als der Autochromraster. Er besitzt keinerlei Füllmasse. Ein Farbfeld liegt direkt am andern. Die Vorteile, die sich daraus ergeben, sind: „Eine größere Lichtempfindlichkeit der Platte. Eine erhöhte Brillanz und vermehrte Helligkeit der Bilder. Ferner Parallaxenfreiheit, was für das ev. Kopieren der Platten sehr wesentlich ist.“