

TECHNISCHE ELEKTROCHEMIE

VON
DR. PAUL ASKENASY

III
ELEKTROLYSE
WASSERIGER LÖSUNGEN
UND DIE
GEWINNUNG DES ALUMINIUMS

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRUNSCHWIG

A
00

EINFÜHRUNG IN DIE TECHNISCHE

ELEKTROCHEMIE

UNTER
MITWIRKUNG HERVORRAGENDER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN
VON
DR. PAUL ASKENASY

ZWEITER BAND

AUSGEWÄHLTE KAPITEL DER ELEKTROLYSE
WÄSSERIGER LÖSUNGEN UND DIE GEWINNUNG
DES ALUMINIUMS

MIT 118 ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

EINFÜHRUNG IN DIE TECHNISCHE

ELEKTROCHEMIE

ZWEITER BAND

AUSGEWÄHLTE KAPITEL DER ELEKTROLYSE
WÄSSERIGER LÖSUNGEN UND DIE GEWINNUNG
DES ALUMINIUMS

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN L. ADDICKS-PERTH-AMBOY,
DR. B. FRAASS-NÜRNBERG †, DR.-ING. A. KOENIG-KARLSRUHE (BADEN),
INGENIEUR H. KRAUSE-ISERLOHN,
DR. J. NUSSBAUM-WIEN, DR. R. TAUSSIG-WIEN

HERAUSGEGEBEN
VON
DR. PAUL ASKENASY

MIT 118 ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

IV A 4600
✓

Alle Rechte vorbehalten.



VORWORT.

Der Zeitpunkt des Erscheinens dieses zweiten Bandes rechtfertigt es, wenn ich davon abgesehen habe, die Fabrikation der Chlorate und Perchlorate, in erster Linie des Kaliumchlorates und des Kaliumperchlorates mitaufzunehmen. Wenn schon im Frieden der deutsche chemische Techniker bei Veröffentlichungen über erfolgreiche Methoden der chemischen Industrie vorsichtig sein muß, so ist es in kriegerischen Zeiten gewiß nicht erlaubt, den chemischen Fabrikanten im feindlichen Auslande oder solchen in angeblich neutralen, in Wirklichkeit aber, wie wir wissen, uns meist feindlich gesinnten Ländern, Anleitung zur Erzeugung von Trieb- und Sprengstoffen zu geben, die natürlich gegen Deutschland verwandt werden können. Dies mußte im Augenblicke um so sorgfältiger vermieden werden, da gerade in Deutschland die Erzeugung des Kaliumchlorates und Perchlorates, besonders was den Kraftverbrauch anbelangt, zu einer unerwarteten Vollkommenheit gelangt ist. Ich will auch gewiß nicht einen ähnlichen Fehler machen, wie ihn einer oder der andere Chemiker dadurch beging, daß er das Ausland in Zeitungen auf die Bedeutung chemischer Fabriken aufmerksam machte, deren Erhaltung in diesen Zeiten für uns ganz besonders wichtig ist, und deren Gefährdung durch die modernen Kriegsmittel gerade solche Publikationen Vorschub leisten.

Ohne das Verdienst meiner übrigen Mitarbeiter zu verkleinern, darf ich doch an dieser Stelle sagen, daß ich Herrn Dr. J. Nußbaum-Wien zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Er hat den Abschnitt Elektrolytbleiche des leider zu früh verstorbenen Herrn Dr. B. Fraaß-Nürnberg ergänzt und auf einen ganz

modernen Stand gebracht, Ergänzungen zu dem Artikel des Herrn Dr. R. Taussig-Wien geliefert, der seinerseits zu den Waffen gerufen wurde, und hat schließlich für die Kapitel der Chloralkalielektrolyse mit Diaphragma und mit Schichtung seine reiche Erfahrung zur Verfügung gestellt.

Ich habe, von befreundeter Seite hierzu aufgefordert, zu dem Abschnitt: Die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums noch die Versuche zu seiner thermischen Erzeugung hinzugenommen. Ich selbst habe mich zusammen mit meinen Schülern und Freunden mit diesem Gegenstande eingehender beschäftigt. Er bietet so viel des Interessanten und Wichtigen, daß es angebracht schien, einmal eine zusammenhängende Darstellung aller auf diesem schwierigen Gebiete geleisteten Arbeit zu geben, die am zweckmäßigsten im Anschluß an eine Beschreibung der Aluminiumelektrolyse untergebracht werden konnte.

Schließlich habe ich auch Herrn Dr. K. Fajans-Karlsruhe (Baden) für seine freundliche Hilfe bei der phasentheoretischen Darstellung auf S. 255 bis 265, dann auch Herrn Dr. F. Regelsberger-Berlin-Lichterfelde für seine mir äußerst wertvollen historischen Hinweise beim Kapitel Aluminium zu danken.

Karlsruhe (Baden) im Dezember 1915.

Paul Askenasy.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Galvanotechnik von Ingenieur H. Krause-Iserlohn	1
Die Kupferraffination von L. Addicks-Perth-Amboy (Deutsch von Ingenieur H. Krause-Iserlohn)	46
Überrangensaures Kali von Prof. Dr. P. Askenasy-Karlsruhe (Baden)	69
Chromsäure von Dr.-Ing. A. Koenig-Karlsruhe (Baden)	75
Elektrolytbleiche von Dr. B. Fraaß-Nürnberg† (ergänzt von Dr. J. Nuß- baum-Wien)	81
Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit Quecksilberkathoden von Dr. R. Taußig-Wien	101
Die gebräuchlichen Diaphragmenverfahren der Chloralkalielektrolyse von Dr. J. Nußbaum-Wien	179
Schichtungsverfahren von Dr. J. Nußbaum-Wien	236
Magnetitelektroden von Prof. Dr. P. Askenasy-Karlsruhe (Baden) . .	246
Die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums und die Versuche zu seiner thermischen Erzeugung von Prof. Dr. P. Askenasy-Karls- ruhe (Baden).	252

Ga
ste
stie
kun
der
(E
zur
nie
stä
Eig
ge
no
älte

Jah
der
gal
Die
unc
lisc
Mu
er
Jah
zue
unc
ein
Nie
her
ma
in

Galvanotechnik.

Von Ingenieur Hugo Krause (Iserlohn).

Die Galvanotechnik umfaßt die Gebiete der Galvanoplastik und Galvanostegie. Die Galvanoplastik beschäftigt sich mit der Herstellung selbständiger Metallgegenstände (Kopien von Münzen, Kupferstichen usw., Klischees nach Holzschnitten, Autotypen, Schriftsätzen, kunstgewerblicher Gegenstände und größerer Kunstwerke) mit Hilfe der elektrolytischen Wirkungen des Stromes. Die Galvanostegie (Elektroplattierung) verwendet die elektrolytischen Metallniederschläge zum Überziehen anderer Metalle. Die Herstellung stärkerer Metallniederschläge auf nichtmetallischen Körpern (Gips, Holz, Naturgegenständen), durch die diesen Körpern äußerlich das Aussehen und die Eigenschaften eines Metallgegenstandes gegeben werden, rechnet man gewöhnlich zur Galvanoplastik. Zur Galvanotechnik können ferner noch gerechnet werden die elektrolytischen Ätzverfahren, die jedoch die älteren Ätzverfahren nicht zu verdrängen vermocht haben.

Als Geburtsjahr der praktischen Galvanotechnik kann man das Jahr 1838 bezeichnen, in welchem Jacoby der Petersburger Akademie der Wissenschaften die Mitteilung machte, daß sich vermittelst des galvanischen Stromes Kopien plastischer Gegenstände herstellen lassen. Die gleiche Entdeckung machten unabhängig von Jacoby Spencer und Jordan. Während man zunächst solche Kopien nur von metallischen, den Strom leitenden Körpern machen konnte, dehnte 1840 Murray das Verfahren auch auf nichtleitende Gegenstände aus, indem er diese durch Überziehen mit Graphit leitend machte. In demselben Jahre wurde auch von De la Rive die Versilberung und Vergoldung zuerst praktisch angewandt, während die noch heute verwendeten Silber- und Goldbäder mit Cyansilber- bzw. Cyangoldkalium 1841 von Wrigth eingeführt wurden. 1842 wurden durch Böttger praktisch brauchbare Nickelniederschläge aus Lösungen von Nickelsulfat und Ammoniumsulfat hergestellt und von de Ruolz bereits Messingniederschläge. Solange man mit Elementen arbeiten mußte, wurden außer der Galvanoplastik in der Hauptsache nur die Edelmetallniederschläge praktisch angewandt.

Erst mit der Erfindung der Dynamomaschine, durch die die Stromerzeugung bequemer und billiger wurde, kamen andere Metallniederschläge, in erster Linie die Vernickelung in Aufnahme. Beide Zweige der Galvanotechnik haben seitdem einen bedeutenden Aufschwung genommen.

Literatur.

- Binder, Dr. F., Handbuch der Galvanoplastik (5. Aufl. von Walkers Galvanoplastik) 1884. (Die 6. Auflage, bearbeitet von Max Zapfe ist unter dem Titel „Der Galvanotechniker“ erschienen.)
- Buchner, Georg, Elektrolytische Metallabscheidungen 1912.
- Cowper-Coles, Elektrolytische Verzinkung, übersetzt von Dr. Emil Abel, 1905.
- Hering, A., Die Galvanoplastik in der Buchdruckerkunst 1898.
- Jenisch, Paul, Handbuch für alle galvanostegischen und galvanoplastischen Arbeiten 1905.
- Jordis, Dr. E., Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen 1901.
- Krause, Hugo, Galvanotechnik (92. Bd. d. Bibl. d. ges. Techn.) 1908.
- Langbein, Dr. Georg, Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge, 6. Aufl., 1906.
- Derselbe und Dr.-Ing. Alfr. Friessner, Galvanoplastik und Galvanostegie, 4. Aufl., 1900.
- Pfanhauser, Dr. W. jun., Die elektrolytischen Metallniederschläge, 1910, V. Auflage von Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung.
- Pfanhauser, Dr. W., Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre 1903.
- Derselbe, Die Galvanoplastik 1904.
- Richter, Karl, Die galvanische Verzinkung des Eisens 1895.
- Schaschl, Jos., Die Galvanostegie 1886.
- Schlötter, Dr.-Ing. M., Galvanostegie, I. Teil 1910, II. Teil 1911.
- Steinach, Hubert und Georg Buchner, Die galvanischen Metallniederschläge, 3. Aufl., von G. Buchner u. Dr. A. Wogrinz 1911.
- Stockmeier, Dr. Hans, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik 1899.
- Taucher, Konrad, Handbuch der Galvanoplastik, 5. Aufl. des Roseleur-Kaselowskyschen Handbuchs, 1900.
- Volkmer, Otto, Betrieb der Galvanoplastik mit dynamo-elektrischen Maschinen 1888.
- Weiss, Julius, Die Galvanoplastik, 5. Aufl., 1909.
- „Das Metall“, Zeitschr. für die ges. mechan.-chem. u. elektrochem. Metallbearbeitung.

Die Einrichtung der galvanischen Anstalten.

Der Raum, der zur Aufstellung der Bäder dient, soll nicht zu klein bemessen werden. Die Bäder müssen von allen Seiten bequem zugänglich sein, es muß-deshalb zwischen je zwei Bädern ein Zwischenraum von mindestens $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ m frei bleiben. Entfettungstisch, Laugenkessel usw. sind so aufzustellen, daß die Bäder nicht durch verspritzende Flüssigkeiten, Kalk u. dgl. verunreinigt werden, sonst aber auch die zurückzulegenden Wege nicht zu groß sind. Man wird deshalb

in Betrieben mit mehreren Bädern diejenigen Bäder dem Entfettungstisch am nächsten stellen, die am häufigsten gebraucht werden. Die Dynamomaschine stellt man am besten in einem besonderen oder wenigstens durch einen Bretterverschlag abgeschlossenen Raume auf, wenn sie im Bäderraum steht, aber jedenfalls so weit von den Bädern, Entfettungstisch usw. entfernt, daß sie nicht durch Verspritzen verunreinigt wird.

Der Galvanisiererraum soll mit guten Lüftungseinrichtungen versehen sein. Alle Bestandteile der Einrichtung, welche giftige und ätzende Gase entwickeln, sind in einem Abzugsschrank oder einem besonderen, gut gelüfteten Raume aufzustellen (Akkumulatoren, Elemente, Gelbbrenne usw.).

Im Galvanisiererraum ist eine rotierende Kratzbürste zum Kratzen der Niederschläge während des Prozesses und nach der Fertigstellung aufzustellen, alle Schleif- und Poliermaschinen müssen aber des Staubes wegen in einem besonderen, gegen den Bäderraum staubdicht abgeschlossenen Raume untergebracht werden.

Als Fußboden für den Bäderraum eignen sich am besten Asphalt oder in Zement verlegte Steine oder Fliesen mit Neigung zu einem Abflußloch, damit verschüttete Flüssigkeiten leicht entfernt werden können. An den Arbeitsplätzen bringt man Lattenroste an.

Der Bäderraum muß gute Beleuchtung haben, direktes Sonnenlicht muß sich aber abblenden lassen.

Wenn irgend möglich, soll der Bäderraum selbst mit Wasserleitung versehen sein.

Da die Temperatur der Bäder nie unter 15° sinken soll, so muß für ausreichende Heizung auch während der Nacht gesorgt sein. Sollten sich die Bäder doch einmal zu stark abgekühlt haben, so kann man sie, wenn Dampf zur Verfügung steht, am besten durch eine Bleirohrschlange, die man an die Dampfleitung anschließt, schnell wieder auf die richtige Temperatur bringen. Hat man keinen Dampfbetrieb, so muß man einen Teil des Bades ausschöpfen und für sich erwärmen.

Die Hauptzuleitung des Stromes kann aus blanken Kupferschienen oder Rundkupfer hergestellt und in bequemer erreichbarer Höhe verlegt werden, da eine Berührung der Leitung bei der niedrigen Spannung keine Gefahr mit sich bringt. Eine solche Leitung hat auch den Vorteil, daß man neue Anschlüsse an jeder beliebigen Stelle herstellen kann. Die Einzelzuleitungen nach den Bädern können, wenn sie stark genug sind, auch blank verlegt werden, für dünnere biegsame Leitungen nimmt man allerdings, um Kurzschluß zu vermeiden, besser isolierte Drähte. In der Regel kann man auf 1 mm² Leitungsquerschnitt 1 Amp. Stromstärke rechnen.

Als Wannen verwendet man für ganz kleine Bäder Glas- oder Porzellangefäße, für größere säurefeste Steinzeugwannen, emaillierte

Eisenwannen, Holzwannen aus Lärchenholz oder noch besser aus Pitchpine, mit Blei ausgekleidete, ausgepichte oder auch mit Celluloid ausgekleidete Holzwannen, gemauerte Behälter oder auch aus Kesselblech genietete und mit Zement ausgekleidete Behälter. Steinzeugwannen eignen sich für alle Bäder, vertragen aber nur eine mäßige Erwärmung und sind in sehr großen Abmessungen nicht herstellbar. Wenn sie unter dem Einfluß des Flüssigkeitsgewichts nicht bersten sollen, müssen sie gleichmäßig aufstehen; man schüttet unter Umständen Sand unter. Die emaillierten Eisenwannen werden hauptsächlich für heiße Bäder angewandt. Die ausgebleiten Holzwannen können sowohl für saure wie für cyankalische Bäder Verwendung finden, ausgepichte Wannen sind billiger, dürfen jedoch nicht für cyankalische Bäder verwendet werden. Gemauerte Behälter müssen in Zement gemauert werden und sind, wenn sie für saure Bäder verwendet werden sollen, durch einen mehrfachen Anstrich mit Asphaltlack zu schützen.

Bei Steinzeugwannen und ausgebleiten Wannen schützt man den Boden gegen herabfallende Waren und Anoden durch einen Bretterbelag, bei ausgebleiten Wannen häufig auch die Seitenwände durch dicke Glasplatten, um Kurzschluß zu vermeiden.

Zum Aufhängen der Waren und Anoden dienen in der Regel Stangen aus Hartkupfer oder bei geringen Stromstärken auch Kupfer- oder Messingrohre mit eingeschobenen Eisenstangen bzw. Eisenstangen, die galvanisch mit einem starken Kupfermantel überzogen sind. Um diese Stangen sicher auflegen zu können, sind die Schmalseiten der Wannen gewöhnlich mit halbrunden Einschnitten versehen oder man legt Holzleisten mit solchen Einschnitten auf.

Vor jedes Bad schaltet man einen Regulierwiderstand, um die Stromspannung und damit die Stromdichte auf den für die Niederschlagsbildung günstigsten Wert bringen zu können. Verwendet man für jedes Bad einen Strommesser, was nur zu empfehlen ist, so ist dieser gleichfalls in Hintereinanderschaltung mit dem Bad angeordnet; der Spannungsmesser liegt im Nebenschluß. Im Nebenschluß liegende Regulierwiderstände verwendet man nur bei hintereinandergeschalteten Bädern, um die durch verschiedene Beschickung der einzelnen Bäder hervorgerufenen Unterschiede in den Stromstärken ausgleichen zu können. Diese Hintereinanderschaltung von Bädern wird aber in galvanischen Anstalten sehr selten angewandt. Will man an Meßinstrumenten sparen, so kann man für mehrere Bäder einen Spannungsmesser so anordnen, daß man ihn mit Hilfe eines Voltmeterumschalters beliebig mit einem der Bäder in Verbindung bringen kann.

Bei Akkumulatorenbetrieb treten zu diesen Einrichtungsteilen noch hinzu ein Stromrichtungsanzeiger, ein Minimalausschalter und unter Umständen ein Umschalter, um die Akkumulatorenzellen zur Erreichung verschiedener Spannungen in mehrere Gruppen schalten zu können.

Galvanostegie.

Die Vorbereitung der Waren.

Die Vorbereitung der Waren bezweckt, ihnen eine metallisch reine und je nach Wunsch mehr oder weniger glanzpolierte oder auch mattierte Oberfläche zu geben. Sie zerfällt in eine mechanische und eine chemische Vorbereitung.

1. Mechanische Vorbereitung.

Um die Oberfläche von Metallgegenständen metallisch rein zu machen, bearbeitet man sie häufig mit Stahl- oder Messingdrahtbürsten, entweder von Hand oder durch rotierende Bürsten, die auf die Poliermaschine gespannt werden. Wenn nötig, nimmt man dabei Sand, Schmirgel oder Bimssteinpulver zu Hilfe. Gußkrusten oder Glühspan kann man vorher durch Einlegen der Gegenstände in Beizen (verdünnte Säuren) erweichen. Beim Kratzen sind die Spitzen der Drähte wirksam. Man darf deshalb nicht so stark andrücken, daß sich die Drähte umbiegen. Ist dies dennoch geschehen, so kann man sie wieder gerade richten, indem man die Bürste über ein Reibeisen streicht. Sehr zu empfehlen sind die Bürsten mit auswechselbaren Drahtbündeln.

Gegenstände mit großen Erhöhungen und Vertiefungen, die sich mit der rotierenden Kratzbürste schwer oder gar nicht bearbeiten lassen, reinigt man am besten mit dem Sandstrahlgebläse. Ein aus einer Düse ausströmender Strahl stark zusammengepreßter Luft reißt Sand mit und schleudert diesen mit großer Kraft gegen die in den Sandstrahl gehaltenen oder langsam unter ihm vorbei transportierten Waren. Das Sandstrahlgebläse verwendet man auch zur Erzeugung einer schön mattierten Oberfläche.

Zum Reinigen kleinerer Massenartikel werden auch häufig die Rollfässer oder Scheuertrommeln verwendet. Dies sind zylindrische oder prismatische Kästen, die sich um eine Achse drehen. Die zu reinigenden Waren werden mit Sand, Schmirgel oder einem anderen Schleifmittel in die Trommeln eingebracht und scheuern sich bei der Umdrehung derselben blank. Besonders vorteilhaft sind Trommeln, die schief auf der Achse sitzen; bei diesen kollern die Waren nicht nur in der Richtung des Umfanges, sondern sie gleiten auch in der Längsrichtung hin und her. Trägt man statt des Schleifmittels ein Poliermittel in die Trommel ein, so kann man diese Trommeln auch zum Polieren kleinerer Gegenstände verwenden. In neuerer Zeit kommt das Polieren mit Stahlkugeln unter Benutzung von Seifenlösung u. dgl. in der Trommel immer mehr in Aufnahme.

Zur Erzielung einer glatten und glänzenden Oberfläche muß man die Waren schleifen und polieren. Zum Schleifen harter Metalle,

namentlich des Eisens und Stahles, verwendet man Schleifräder, die aus Schmirgel, Korund, Carbosilit usw. verschiedener Körnung bestehen, der mit einem Bindemittel zu kompakten Scheiben gepreßt ist. Man schleift auf diesen Scheiben trocken oder mit Wasser. Öl weicht das Bindemittel der Scheiben auf. Auch die Sandsteinschleifscheiben finden Verwendung. Um einen feineren Schliff zu erzielen, nimmt man Holz-scheiben, meist mit Leder belegt, Filz-, Kork- oder Pappscheiben, die am Umfang, manchmal auch auf der Stirnfläche mit Schmirgel beleimt werden. Das Vorschleifen geschieht auf den Feuerscheiben, meist mit Schmirgel Nr. 60 bis 80, das feinere Schleifen auf den Polierscheiben mit Schmirgel Nr. 00 und das Fertigschleifen auf den Glänzscheiben mit Schmirgel Nr. 000. Beim Feinschleifen und Glänzen befeuchtet man die Scheiben mit Öl oder Fett, oder man verwendet eine geeignete Schleifkomposition (Schleifmittel mit Talg, Wachs u. dgl. gemischt und zu Stangen geformt). Das Glänzen geschieht auch mit rotierenden Borstenbürsten mit Öl und Schmirgel Nr. 00 bis 0000. Beim Schleifen mit einer feineren Schmirgelsorte wechselt man, wenn die Form der zu schleifenden Gegenstände dies gestattet, die Schleifrichtung und schleift, bis die von der gröberen Schmirgelsorte herrührenden Risse entfernt sind.

Auf das Schleifen folgt das Polieren. Hierzu verwendet man Holz-scheiben, die mit Wildleder, Tuch oder Filz bespannt sind, Scheiben, die ganz aus Filz bestehen, oder die Schwabbel, viereckige Tuch-, Flanell- oder Nessellappen, die immer etwas versetzt gegeneinander, durch zwei Metallscheiben zusammengepreßt werden. Die wichtigsten Poliermittel sind Eisenoxyd (Schleifrot, Pariser Rot, Englisch Rot, Rouge), Kieselerde (Tripel oder Trippel) und gebrannter reiner Dolomit (Wiener Kalk). Diese Poliermittel werden mit Öl (Wiener Kalk gewöhnlich mit Stearinöl) zusammen angewandt und werden auch mit Fett gemischt als Polierkompositionen in den Handel gebracht. Die mit Öl polierten Waren müssen nach dem Polieren durch Abschwabbeln oder Abwischen mit feinstem trockenen Wiener Kalk, Bürsten mit Seifenwasser, schwacher Lauge oder mit Benzin vom Polierschmutz befreit werden. Die Schleif- und Poliermittel sind so aufzubewahren, daß beim Herausnehmen nicht ein größeres Pulver in das Gefäß eines feineren fallen kann. Der beim Schleifen und Polieren entstehende Staub muß durch Exhaustoren abgesaugt werden.

Die Wellen der Schleif- und Poliermaschinen haben Gewinde, so daß man die Scheiben zwischen zwei Muttern festspannen kann. Holz-scheiben können auf ein konisches Gewinde direkt aufgeschraubt werden. Die Lagerung der Welle geschieht entweder zwischen Spitzen oder in der Mitte durch Ringschmierlager oder Kugellager. Der Antrieb erfolgt durch Riemen entweder von einer vorgelegten Welle mit Krummzapfen durch Fußbetrieb oder von der Transmission aus, oder man verwendet einen Elektromotor, dessen Welle nach beiden Seiten hin zur Aufnahme

der
Schl
find
Brei
verl
250

weg
mec
vom
mit

auch
Das
folg
gew
Met

man
Lös
den
noch
und
sich
Wa
mit
kol
ver
stof
lös
das
ent

den
Ob
nig

kru
säu
Säu
säu
es
setz

der Schleifscheiben verlängert ist (Poliermotore). Für schwereres Schleifen können diese Poliermotore allerdings nicht gut Verwendung finden, da es ihnen an der nötigen Schwungmasse fehlt, durch die ein Bremsen bei scharfem Andrücken des zu schleifenden Gegenstandes verhindert wird. Die Schleif- und Poliermaschinen machen 2000 bis 2500 Umdrehungen in der Minute.

2. Chemische Vorbereitung.

Chemische Mittel werden angewandt, um die unreine Oberfläche wegzubeizen oder, wie schon gesagt wurde, zur Erleichterung der mechanischen Bearbeitung wenigstens aufzuweichen, um die Oberfläche vom anhaftenden Fett zu befreien und endlich um die beim Entfetten mit Laugen entstehenden Oxydschichten aufzulösen.

Um die Waren zu entfetten, taucht man sie in heiße Natron- oder auch Kalilauge, wenn nötig, kocht man sie einige Zeit in der Lauge. Das Fett wird dabei verseift und löst sich nun, besonders bei nachfolgendem Bürsten, leicht von der Oberfläche ab. Man verwendet gewöhnlich eine Lösung von 1 Tl. Ätznatron in 10 Tln. Wasser. Für Metalle, die durch eine so starke Lauge angegriffen werden, verwendet man eine Lösung von 1 Tl. Ätznatron in 20 Tln. Wasser oder eine Lösung von 1 Tl. Soda oder auch Pottasche in 10 Tln. Wasser. Nach dem Entfetten in der Lauge werden die Waren gut gespült und meist noch mit einer Borstenbürste mit einem Brei aus gleichen Teilen Ätzkalk und Schlemmkreide abgebürstet. Nach nochmaligem Abspülen müssen sich die Waren auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig benetzt zeigen. Waren, die die Einwirkung dieser Lösungen nicht vertragen, muß man mit fettlösenden Mitteln, Benzin, Äther, Terpentinöl oder Tetrachlorkohlenstoff entfetten. Zur ersten Reinigung kann man auch Petroleum verwenden. Bei Verwendung von Terpentinöl oder Tetrachlorkohlenstoff muß man mit Alkohol nachspülen. Beim Entfetten mit Fettlösungsmitteln, z. B. Benzin, nimmt man am besten zwei bis drei Gefäße, das schon länger gebrauchte Benzin nimmt man noch zum Vor-entfetten, das frische zum letzten vollständigen Reinigen der Waren.

Zum Beizen verwendet man verschiedene Säuremischungen, je nach dem zu beizenden Metall. Diese greifen aber nur auf einer fettfreien Oberfläche gleichmäßig an, ein gründliches Entfetten und ev. eine Reinigung von Lack usw. muß deshalb dem Beizen vorausgehen.

Um Schmiedeeisenartikel vom Glühspan oder Gußeisen von der Gußkruste zu befreien, legt man die Gegenstände in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, etwa 1:15. Die in den Poren sitzenbleibende Säure gibt den Gegenständen starke Neigung, später zu rosten, Schwefelsäure weniger als Salzsäure. Man muß deshalb gründlich spülen, wobei es von Vorteil ist, dem Spülwasser etwas Ätznatron oder Soda zuzusetzen. Rost entfernt man, indem man die Waren einige Tage in

Petroleum legt und dann kratzt, auch durch Eintauchen in eine konzentrierte Zinnchloridlösung.

Kupfer und Kupferlegierungen werden mit der Gelbbrenne gebeizt, meist mit einer Vorbrenne und einer Glanzbrenne. Die Vorbrenne besteht gewöhnlich aus ungefähr 200 Gewichtsteilen Salpetersäure von 1,33 spez. Gew., 1 bis 2 Tln. Glanzruß und 1 bis 2 Tln. Kochsalz, die Glanzbrenne aus 75 Gewichtsteilen Salpetersäure von 1,38 spez. Gew., 100 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew., 1 Gewichtsteil Kochsalz. Die Waren werden in die Vorbrenne getaucht, bis die Oberfläche rein ist, gut abgespült, in kochendes Wasser getaucht, damit sie schnell trocknen, kurz durch die Glanzbrenne gezogen, abermals gründlich gespült und direkt ins Bad gebracht. Die Glanzbrenne darf nicht mit Wasser verdünnt werden, deshalb dürfen nur trockene Waren eingetaucht werden. Zinnlötstellen werden schwarz und müssen mit Bimsstein blank geputzt werden.

Um eine matte Oberfläche zu erzielen, kann man die Glanzbrenne erwärmen oder man nimmt 300 Gewichtsteile Salpetersäure (1,33 spez. Gew.), 200 Gewichtsteile Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.), 1 bis 2 Tle. Kochsalz und setzt dieser Mischung nach dem Erkalten eine Lösung von 1 Gewichtsteil Zinkvitriol in 5 Tln. Wasser zu.

Beim Entfetten mit Laugen bildet sich auf der Oberfläche eine Oxydschicht, die durch das Dekapieren entfernt werden muß, wenn die Waren nicht mit der Gelbbrenne behandelt werden. Kupfer und Kupferlegierungen werden in einer Lösung von 5 bis 7 g 60proz. Cyankalium in 100 Tln. Wasser dekapiert, gut gespült und sofort ins Bad gebracht. Eisen, Stahl und Zink taucht man kurz in verdünnte Schwefelsäure (1 Tl. Säure, 20 Tle. Wasser), bürstet rasch mit Kalkbrei und spült gut ab. Blei, Blei-Zinnlegierungen u. dgl. dekapiert man am besten auf mechanischem Wege, unter Umständen auch in Wasser, welches ganz schwach mit Salpetersäure angesäuert ist.

Besondere Schwierigkeiten verursacht die Vorbereitung des Aluminiums. Man kann die Waren so lange in 10proz. Natronlauge tauchen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt, gut spülen, in 1 bis 2proz. Fluorwasserstoffsäure tauchen, abermals gut spülen und sofort ins Bad bringen. Polierte Waren entfettet man am besten nur mit fettlösenden Mitteln, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder dgl. Nach der Angabe der Aluminiumindustrie-A.-G. Neuhausen soll das Aluminium etwa 15 Sekunden lang in 10proz. Natronlauge getaucht werden, die heiß mit Kochsalz gesättigt wurde, hierauf wird sorgfältig abgewaschen, mit feinem Bimsstein geschleuert, abermals 20 Sekunden eingetaucht und mit einer Neusilberbürste gebürstet. Über verschiedene andere Verfahren gibt die Patentliteratur Auskunft.

Können die Waren nach dem Beizen oder Dekapieren nicht sofort ins Bad gebracht werden, so bewahrt man sie inzwischen in einem Gefäß mit reinem Wasser auf.

In neuerer Zeit ist die elektrolytische Entfettung sehr in Aufnahme gekommen. Man hängt die Waren als Kathode in eine Alkalisalzlösung (Hydroxyde, Karbonate, Cyanide mit Zusatz von schäumenden Mitteln) und setzt sie der Wirkung eines kräftigen Stromes aus. Diese Art der Entfettung wirkt nicht nur durch Verseifung des Fettes, sondern dieses wird durch die Wasserstoffentwicklung mechanisch abgestoßen, so daß sich auch nicht verseifbare Fettstoffe sehr gut entfernen lassen. Erwärmen des Entfettungsbades ist von Vorteil. Wichtig ist die Entfernung des abgestoßenen Fettes von der Oberfläche des Bades. Bei dem elektrolytischen Entfettungsbad Brescit von Emil Brescius in Rödelheim bei Frankfurt a. M. wird das an die Oberfläche steigende Fett durch einen Flüssigkeitsstrom ständig fortgeschwemmt und in einem Fettabscheider abgeschieden. Zur gründlichen Entfettung auf diesem elektrolytischen Wege genügen wenige Minuten. Die elektrolytische Entfettung ist besonders geeignet für einfach gestaltete Massenartikel.

Der Betrieb der Bäder im allgemeinen.

Die Waren werden an Haken aus Draht oder Blechstreifen an der Warenstange (Kathodenstange) aufgehängt. Diese Warenhaken müssen einen ausreichenden Querschnitt haben, damit sie dem Stromdurchgang keinen zu großen Widerstand entgegensetzen. Sie müssen deshalb gut aufliegen (Blechstreifen liegen in einer breiteren Fläche auf als Draht-haken). Um gut metallischen Kontakt zu erzielen, reibt man sie beim Einhängen etwas auf der Stange hin und her. Kleine Massenartikel reiht man unter Zwischenschaltung von Glasperlen an dünnen Drähten auf, oder bringt sie auch in Sieben, runden, sich langsam drehenden Trommeln, eine schaukelnde Bewegung ausführenden Trögen oder dergleichen ins Bad. Vorrichtungen der genannten Art müssen natürlich mit ausreichenden Stromzuführungen versehen sein und auch eine gute Zirkulation des Bades ermöglichen. Waren mit Hohlräumen muß man beim Einhängen mehrmals hin und her bewegen bzw. drehen, damit keine Luftblasen in den Hohlräumen oder Vertiefungen der Oberfläche zurückbleiben. Bleche, die nur einseitig galvanisiert werden sollen, legt man zu je zwei mit den Rückseiten zusammen und hängt sie so ins Bad ein.

In der Regel hängt man die Waren zwischen je zwei Reihen von Anoden, nur bei einseitig zu galvanisierenden Waren macht man eine Ausnahme von dieser Regel. Für die Haken, die zum Aufhängen der Anoden dienen, gilt das für die Warenhaken Gesagte, sie müssen aus demselben Metall sein, wie die Anoden. Besonders bei dünnen Anoden ist die Berührungsfläche mit einem Drahthaken eine äußerst geringe; man nimmt dann besser Blechstreifen und nietet sie, natürlich mit Nieten aus dem Anodenmetall, an diese an. Hierbei kann man auch

mehrere dünn gewordene Anoden zusammennieten und sie so noch weiter ausnutzen. Die Anoden dürfen nicht zu dünn sein, sonst kommt der Strom nicht bis in die äußeren Ecken, sondern tritt nur in der Nähe der Haken über. Die gewalzten Anoden haben eine Stärke von 2 bis 5 mm, die gegossenen 3 bis 10 mm; unter 1 mm soll man möglichst auch bei Edelmetallbädern nicht herabgehen, höchstens bei sehr kleiner Anodenfläche. Man hat gewalzte, gegossene und elektrolytisch niedergeschlagene Anoden. Die gegossenen Anoden sind am leichtesten löslich, die gewalzten am schwersten. Die Anoden müssen frei von fremden Metallen sein, durch die das Bad nach und nach verunreinigt werden würde. Sie müssen auf der Oberfläche metallisch rein sein, man beizt sie deshalb oder scheuert sie blank. Die in Eisenformen gegossenen Anoden müssen langsam gekühlt werden, weil sie sonst an der Oberfläche hart und schwer löslich werden. Wendet man Guß- und Walzanoden gleichzeitig an, so hängt man die schwer löslichen Walzanoden an die Enden der Warenstangen, weil hier die Anoden am stärksten angegriffen werden. Es hat dies seine Ursache in der von Pfanhauser Stromlinienstreuung genannten Erscheinung. Der Strom tritt zwischen Ware und Anoden in Kurven über, die sich an den äußeren Kanten der Waren und Anoden besonders zusammendrängen. Deshalb treten auch Störungen in der Niederschlagsbildung, verursacht durch zu große Stromdichte, zuerst an den Rändern der Waren auf; man spricht dann von „Anbrennen“ der Waren. Um dies zu verhüten, kann man auf die Warenstange zu beiden Seiten der Waren schmale Anodenbleche oder andere Blechstreifen hängen, die vorteilhaft auch nach unten einige Zentimeter über die Waren vorragen.

Bei runden Gegenständen von größerem Durchmesser oder Waren, die sehr große Unterschiede in den Abmessungen senkrecht zur Anodenfläche aufweisen, genügt es nicht, die Waren zwischen zwei parallelen Reihen ebener Anoden zu hängen, man muß dann die Anoden rings um den Körper herum anordnen, unter Umständen entsprechend gebogene Anoden verwenden, so daß möglichst alle Teile der Ware gleichen Abstand von der Anodenfläche haben. Dies gilt besonders bei der Verzinkung, der Vermessingung und anderen Bädern, aus denen mehrere Metalle gleichzeitig niedergeschlagen werden sollen.

Die Anodenfläche soll in der Regel gleich der Warenfläche sein, nur bei Edelmetallbädern und Bädern, die sehr stark lösend auf die Anoden wirken, wie z. B. die chlorammoniumhaltigen Nickelbäder, nimmt man sie kleiner, bei Zinnbädern möglichst noch größer, als die Warenfläche. Durch richtige Wahl der Größe der Anodenfläche bzw. durch gleichzeitige Verwendung von gegossenen und gewalzten Anoden im richtigen Verhältnis ist es auch leicht zu erreichen, die Bäder auf einer bestimmten Reaktion und einem bestimmten Metallgehalt zu halten. Unlösliche Anoden sollen nur Verwendung finden, wenn ihre Anwendung nicht zu umgehen ist, z. B. beim Vergolden sehr großer

Körper
das
Lein
Ano
löse
Ano
wen
Gold
so b
Bäde
weil
geha
das

im M
von
Ums
Fläc
Flüs
die
ist
dene
bei
abst
„zug
abst
werd

erzie
wer
zu
schla

das
beim
arbe
vern
spa
ande
eine
ehe
wird
man
wer
haft

Körper (Turmspitzen). In Frage kommen Kohleanoden, die man, um das Bad vor der Verunreinigung durch Kohleteilchen zu schützen, in Leinwand- oder Rohseidebeutel einnäht, und für cyanikalische Bäder Anoden aus blau angelassenem Bessemer Stahl. Auch bei sehr stark lösend wirkenden Bädern hängt man manchmal an die Enden der Anodenstangen Kohleanoden. Für Goldbäder Platinanoden zu verwenden, hat heute natürlich keinen Sinn mehr, da Platin teurer ist als Gold. Wenn man mehrere kleine Bäder hat, die man selten gebraucht, so bietet allerdings die Platinanode den Vorteil, daß man sie für mehrere Bäder verwenden kann. Lösliche Anoden sind aber immer vorzuziehen, weil durch ihre Verwendung der Metallgehalt des Bades nahezu konstant gehalten wird, während man bei der Verwendung unlöslicher Anoden das Bad häufig durch Zusatz von Metallsalz korrigieren muß.

Der Abstand der Waren von der Anode (Elektrodenabstand) wird im Mittel gleich 10 cm genommen. Beim Galvanisieren ebener Flächen von nicht zu großer Ausdehnung kann man bis auf 5 cm und unter Umständen noch weiter heruntergehen; allerdings nur bei kleineren Flächen, da sonst die Badzirkulation, die die metallarm gewordenen Flüssigkeitsschichten durch neue ersetzt, erschwert wird. Je größer die Erhöhungen und Vertiefungen der Oberfläche sind, um so größer ist der Elektrodenabstand zu nehmen, besonders bei Bädern, aus denen zwei Metalle gleichzeitig niedergeschlagen werden sollen, z. B. bei Messingbädern. Man geht dann häufig bis auf 25 cm Elektrodenabstand und mehr. Bei vertieften Partien der Ware, die schwer „zugehen“, hilft man mit der Handanode nach. Mit dem Elektrodenabstand muß natürlich auch die Badspannung entsprechend erhöht werden.

Auch die Stromdichte muß, wenn man brauchbare Niederschläge erzielen will, bei den meisten Bädern in ziemlich engen Grenzen gehalten werden; zu geringe Stromstärken liefern oft spröde, leicht abblätternde, zu große Stromstärken unzusammenhängende pulverförmige Niederschläge.

Besondere Sorgfalt ist der Stromregulierung zuzuwenden, wenn das zu galvanisierende Metall eine höhere Lösungstension besitzt, z. B. beim Vernickeln von Zink. Man muß dann mit hoher Badspannung arbeiten, bis die Ware gedeckt ist, dann kann man die Badspannung vermindern. Die anfangs nötige hohe Spannung nennt man Deckspannung. Ein anderer Weg ist der, daß man die Ware in einem anderen, auf das Warenmetall weniger stark lösend wirkenden Bade mit einem schwerer löslichen Niederschlag bedeckt, Zink z. B. verkupfert, ehe man es in das Nickelbad bringt. Eine solche Vorverkupferung wird häufig auch angewandt, wenn vernickelte Gegenstände, von denen man die alte Nickelschicht nicht ganz entfernen konnte, neu vernickelt werden sollen, da neue Nickelniederschläge auf alten sehr schlecht haften. Auch die Bäder, aus denen mehrere Metalle mit verschiedenen

Löslichkeitsverhältnissen niedergeschlagen werden sollen, z. B. die Messingbäder, erfordern eine sehr sorgfältige Stromregulierung. Man tut gut, bei solchen Bädern den Elektrodenabstand möglichst groß zu nehmen, besonders bei stark unebenen Warenflächen, denn der Spannungsunterschied zwischen höchsten und tiefsten Punkten der Warenfläche fällt um so weniger ins Gewicht, je größer der Elektrodenabstand und damit die mittlere Spannungsdifferenz ist.

Neu angesetzte Bäder arbeiten häufig schlecht. Man erzielt dann oft bessere Erfolge, wenn man die Bäder abkocht oder einige Stunden mit kräftigem Strome durcharbeiten läßt, wobei man Anoden auf die Warenstangen hängt; manche Galvaniseure setzen auch neuen Bädern einen Teil des alten zu, ein Mittel, das jedoch nicht in allen Fällen anwendbar ist. Es bilden sich in den Bädern im Laufe der Zeit mancherlei Nebenprodukte, die die Arbeitsweise des Bades günstig beeinflussen. Wenn diese bekannt sind, so kann man sie natürlich auch von Anfang an zusetzen, z. B. bei neuen Silberbädern etwas Ammoniak und ameisensaures Kali.

Fast alle galvanischen Bäder arbeiten bedeutend besser, wenn sie erwärmt und in Bewegung gehalten werden, nur sind sowohl die Erwärmung, namentlich bei großen Bädern, als auch eine durchgreifende Bewegung der Badflüssigkeiten praktisch schwer durchführbar. Die Erwärmung geschieht am besten mit Hilfe einer Bleirohrschlange, durch die Dampf geleitet wird, doch sind die bei stärkerer Erwärmung aus den Bädern aufsteigenden Dämpfe bei der Bedienung der Bäder störend. Die Erwärmung erzeugt zugleich eine stärkere Zirkulation, also eine mäßige Bewegung der Bäder. Vorrichtungen, die Bäder in Bewegung zu setzen, sind in großer Zahl in Vorschlag und Anwendung gebracht worden. Bewegung der Waren oder auch Bewegung der Anoden, ev. gleichzeitige Bewegung beider (Heben und Senken oder Drehen) bewirken nur eine mäßige Bewegung der Badflüssigkeit. Durchgreifender ist die Bewegung durch Schaufelräder, Rührstäbe, die eine pendelnde Bewegung, oder Bretter, die eine auf und nieder gehende Bewegung ausführen, doch wird bei allen diesen Vorrichtungen der Schlamm, der sich auf dem Boden der Wannen ansammelt, aufgerührt, setzt sich auf die Waren und stört die Niederschlagsbildung. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man die Bäder gleicher Art treppenartig übereinanderstellt, durch Heber verbindet, die Badflüssigkeit durch eine Pumpe aus dem untersten Bade absaugt und dem obersten wieder zuführt. Hierbei kann man auch ein Filter einschalten, welches den Schlamm zurückhält. Eine sehr vorteilhafte Bewegung der Bäder erzielt man dadurch, daß man durch eine auf dem Boden der Wanne liegende, mit vielen feinen Löchern versehene Bleirohrschlange Luft einbläst. Dieses Verfahren ist aber nicht anwendbar für cyankalische Bäder, da bei diesen das Cyankalium noch schneller, als dies sonst schon geschieht, in kohlen-saures Kali verwandelt werden würde.

effek
teils
Falle
solle
dem
Stun
wird

stück
zu
Tro
häuf
neue
wäg
berü
solch
nich
sich
schle
gleich
In d
Meth
von
met
Wa

stan
and
groß
Gew
gebr
Silb
Nied
dav
näp
tauc
Stro
erre
die
gez
eine
Stro
dar
wer

Häufig kommt es vor, daß man zur Erzielung von Dekorationseffekten mehrere Metalle nebeneinander niederschlägt, Gegenstände z. B. teils versilbert, teils vergoldet oder auch stellenweise färbt. In diesem Falle muß man die Teile der Waren, die keinen Niederschlag erhalten sollen, mit einem geeigneten Decklack decken. Der Decklack muß nach dem Auftragen im Trockenschrank recht gut getrocknet und dann eine Stunde lang in kaltes Wasser gelegt werden, damit er erhärtet. Er wird später wieder abgewaschen.

Um das Gewicht der Niederschläge zu bestimmen, kann man Probestücke vor dem Einhängen ins Bad wägen und die Wägung von Zeit zu Zeit wiederholen. Da das vor dem abermaligen Wägen nötige Trocknen nicht nur umständlich und zeitraubend ist, sondern auch häufig, wenn die Probestücke wieder ins Bad gebracht werden, der neue Niederschlag auf den trockenen Flächen nicht mehr haftet, so wägt man am besten unter Wasser, wobei der Auftrieb natürlich zu berücksichtigen ist. Immerhin ist die Beurteilung des Gewichts nach solchen Probestücken nicht zuverlässig, da die Niederschlagsbildung nicht auf allen in einem Bade hängenden Waren ganz gleichmäßig vor sich geht. Bei gleichbleibender Stromstärke kann man den Niederschlag nach dem Faradayschen Gesetz berechnen, bei nicht ganz gleichbleibender Stromstärke mit einem Amperestundenzähler bestimmen. In der Praxis, und zwar bei der Versilberung, haben sich besonders zwei Methoden der Gewichtsbestimmung der Niederschläge eingebürgert: die von Roseleur stammende metallometrische Wage, auch argyrometrische Wage genannt, und die Pfanhausersche voltametrische Wage.

Bei der metallometrischen Wage hängt ein Rahmen mit den Warenstangen und Waren an der einen Seite eines Wagbalkens. An der anderen Seite des Wagbalkens sind, an derselben Aufhängung, eine große und eine kleine Wagschale befestigt. Durch Auflegen von Gewichten auf die große Wagschale wird die Wage ins Gleichgewicht gebracht und nunmehr wird auf die kleine Wagschale das Gewicht des Silberniederschlags gelegt, und zwar, einmal des Auftriebes, dann des Niederschlages auf die Haken wegen, der mitgewogen wird, etwa 95 Proz. davon. Der negative Pol der Stromquelle wird mit einem Quecksilbernapfchen verbunden, in welches ein am Wagbalken sitzender Stift eintaucht, sobald die Wagschale im Übergewicht ist. Hierdurch wird der Strom eingeschaltet. Hat der Niederschlag aber das gewünschte Gewicht erreicht, so sinkt die Seite des Wagbalkens, an dem die Waren hängen, die andere hebt sich und der Stift wird aus dem Quecksilbernapf herausgezogen, wobei der Strom unterbrochen wird. Man bringt meist noch einen zweiten Kontakt an, der nunmehr geschlossen wird und der den Stromkreis einer elektrischen Klingel einschaltet, die den Arbeiter darauf aufmerksam macht, daß die Waren aus dem Bade genommen werden müssen. Um die Quecksilberoberfläche verstellen zu können,

ist in das Quecksilbernäpfchen ein Beutel aus Leder oder Kautschuk eingesetzt, auf den von unten eine Schraube drückt.

Die metallometrische Wage hat den Nachteil, daß das Gewicht der ganzen Waren und Warenstangen an der Wage hängt und daß die Zuführung des ganzen zum Betriebe des Bades erforderlichen Stromes durch das Schneidenlager der Wage erfolgen muß. Diese Nachteile veranlaßten Dr. W. Pfanhauser zur Konstruktion der voltametrischen Wage. In der Konstruktion gleicht diese der metallometrischen Wage, es hängen aber nicht die Waren selbst am Wagbalken, sondern nur ein oder zwei Kupferbleche, die zwischen Kupferanoden in eine Kupfervitriollösung eintauchen. Der Apparat ist dem Bade vorgeschaltet, der ins Bad fließende Strom muß also erst durch das Voltameter. Gewogen wird von der Wage das auf dem Kupferblech niedergeschlagene Kupfer, dieses kann man aber leicht nach dem Faradayschen Gesetz in Silber umrechnen. Die voltametrische Wage hat den Vorteil, daß die Wage nur eine geringe Belastung zu tragen hat, also viel leichter gebaut sein kann, auch nicht im Bäderraum selbst zu stehen braucht, wie die metallometrische Wage. Dieser Vorteil wird allerdings mit einem Nachteil erkauft, das Coulometer braucht ungefähr dieselbe Spannung, wie das Silberbad, man hat also im ganzen die doppelte Spannung nötig. Es stellen sich auch Ungenauigkeiten ein, wenn die Stromausbeute des Silberbades sich ändert.

Um diese Differenzen zu vermeiden, auch die Umrechnung des Kupfers in Silber unnötig zu machen, hat Neubeck vorgeschlagen, ein vorgeschaltetes Kontrollbad zu verwenden, welches aus dem Silberbad ausgeschöpft ist und in dieses als Kathoden ganz dünne Silberbleche, deren Oberfläche der Warenfläche gleich ist, zu hängen. Dieser Vorschlag liegt der Konstruktion des Langbeinschen voltametrischen Kontrollapparates zugrunde.

In neuerer Zeit sind verschiedene auf dem Prinzip des Ampere-stundenzählers beruhende Apparate in den Handel gebracht worden.

Die galvanischen Niederschläge bilden sich bienenwabentartig. Will man stärkere Niederschläge herstellen, so muß man die Waren, sobald der Niederschlag anfängt, matt und rauh zu werden, aus dem Bade nehmen und kratzen, damit die vorstehenden Teile der Metallschicht in die Poren hineingedrückt und die Warenoberflächen geglättet werden. Dieses Kratzen geschieht natürlich im Galvanisierungsraum selbst, nicht in der Schleiferei; jede Verunreinigung durch Staub oder durch Anfassen mit fettigen Fingern ist streng zu vermeiden. Man benutzt zum Kratzen der Niederschläge nur weiche Metalldrahtbürsten, möglichst nicht aus Metalldrähten von anderer Farbe, als der zu kratzende Niederschlag. Man kratzt nicht trocken, sondern befeuchtet die Niederschläge mit schlüpfrigen Flüssigkeiten, Bierhefe, Seifenwurzelsabkochung u. dgl. Nach dem Kratzen bringt man die Waren, eventuell nach nochmaligem Entfetten, sofort wieder ins Bad. Sie dürfen nicht trocken werden,

wenn der neue Metallniederschlag auf dem gekratzten gut haften soll. Dies wird wiederholt, bis die gewünschte Stärke des Niederschlages erreicht ist.

Nach dem Herausnehmen der fertigen Waren aus dem Bade müssen sie zunächst in reinem Wasser tüchtig gespült werden. Bleibt in den Poren Badflüssigkeit zurück, so bilden sich später leicht Flecke. Spülen in heißem Wasser ist sehr vorteilhaft, da durch die Wärme die in den Poren sitzende Badflüssigkeit sich ausdehnt und heraustritt. Am sichersten geht man, wenn man auf chemischem Wege den Rest der Badflüssigkeit unschädlich macht, indem man Waren, die aus sauren Bädern kommen, in ganz verdünnte Laugen oder Kalkmilch, Waren, die aus cyankalischen Bädern kommen, in verdünnte Säuren und hierauf, um die überschüssige Säure wieder zu binden, in Kalkmilch taucht. Nach dieser Behandlung ist natürlich abermals mit viel reinem Wasser zu spülen.

Nun müssen die Waren sorgfältig getrocknet werden. Man taucht sie meist zuletzt in heißes Wasser. Durch die Wärme, die sie dabei aufnehmen, wird das an der Oberfläche haftende Wasser schnell verdampft. Man reibt sie dann mit erwärmten, vorher gesiebten Sägespänen aus harz- und gerbsäurefreiem Holze (Ahorn, Pappel, Linde, Buche) gut ab und bringt sie möglichst noch einige Stunden in einen auf 80 bis 90° erwärmten Trockenschrank.

Stärkere Niederschläge werden dann noch poliert, auf Schwabbeln oder auf mit Tuch oder Filz belegten Holzscheiben, unter Zuhilfenahme von Wiener Kalk, Polierrot u. dgl. Edelmetallniederschläge werden nicht auf rotierenden Scheiben poliert; man würde dabei einen beträchtlichen Metallverlust haben. Man poliert sie mit dem Polierstahl oder Polierstein (Blutstein), wobei man sie mit schlüpfrigen Flüssigkeiten (Seifenwurzelauskochung, Bierhefe u. dgl.) benetzt. Dünne Niederschläge werden meist nur mit einem weichen Leder oder einem weichen, mit feinem, gebeutelten Wiener Kalk behafteten Lappen abgewischt oder mit Kugeln in der Trommel poliert.

Erwähnung mögen auch die Metallniederschläge ohne äußere Stromquelle finden. Metalle, die einen höheren Lösungsdruck haben, als das niederzuschlagende Metall, braucht man nur in die Lösung des letzteren einzutauchen, wobei man stark angesäuerte bzw. mit einem größeren Cyankaliumüberschuß bereitete Lösungen verwendet. Man nennt diese Verfahren Eintauchverfahren; wird die Lösung stark erhitzt verwendet, Ansiedeverfahren; reibt man die Metallsalzlösung (meist in Form eines Breies) auf, Anreibeverfahren. Die Erzeugung von Niederschlägen, die sich auf diesem Wege nicht herstellen lassen, gelingt meist, wenn man die Ware in Berührung mit einem stark elektropositiven Metall (Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium) eintaucht: Kontaktverfahren. Mögen diese Verfahren für Goldarbeiter u. dgl. besonders auch zur Ausbesserung schadhaft gewordener

Niederschläge hier und da Vorteile bieten, so wird man sie doch in allen größeren Betrieben stets mit Vorteil durch die Galvanisierung mit besonderer Stromquelle ersetzen. Das gleiche gilt von dem Arbeiten mit den sogenannten Zellenapparaten, die eine Vereinigung von galvanischem Element und Bad bilden.

Durch die Eintauch-, Ansiede- und Anreibeverfahren lassen sich nur sehr dünne Niederschläge herstellen, da die Niederschlagsbildung aufhört, sobald die Ware mit dem Niederschlagsmetall bedeckt ist. Durch die Kontaktverfahren lassen sich zwar schon stärkere Niederschläge herstellen, doch werden die Waren an den Berührungsstellen mit dem Kontaktmetall leicht fleckig, wenn diese Berührungsstellen nicht sehr oft gewechselt werden. Das Kontaktmetall selbst bedeckt sich auch mit einem Metallniederschlag und muß durch Abkratzen oder Abbeizen öfter von diesem befreit werden. In allen Fällen werden aber die Bäder durch das sich auflösende Waren- bzw. Kontaktmetall sehr schnell verunreinigt, arbeiten dann schlecht und müssen durch neue ersetzt werden. Es ist unmöglich, den Metallgehalt des Bades auch nur annähernd auszunutzen. Demgegenüber lassen sich die mit äußerer Stromquelle arbeitenden Bäder durch Anwendung löslicher Anoden auf gleichem Metallgehalt halten, geben deshalb lange Zeit gleichmäßige Resultate und arbeiten so in jeder Beziehung besser und sparsamer. Von den in Anwendung befindlichen Kontaktmetallen ist Zink das billigste, Aluminium aber besser, weil die auf seiner Oberfläche sich bildenden Metallüberzüge durch Salpetersäure leicht weggebeizt werden können, ohne daß das Grundmetall dabei merklich leidet, auch die durch seine Auflösung sich bildenden Salze die Arbeit des Bades weniger schädlich beeinflussen als die Zinksalze. Dem Umwickeln mit Drähten des Kontaktmetalls ist vorzuziehen das Eintauchen in Sieben aus dem Kontaktmetall, weil man hier durch Schütteln für häufigen Wechsel der Kontaktstellen sorgen kann. Die Vorbereitung und nachfolgende Behandlung der Waren ist dieselbe, wie beim Galvanisieren mit äußerer Stromquelle. Wenn es sich aber um regelmäßig wiederkehrende Arbeit handelt, nicht etwa nur um Ausbesserung schadhafter Stellen oder Färbung einzelner Gegenstände mit einem Metallüberzug, so ist das Arbeiten mit äußerer Stromquelle immer, auch bei dünnen Niederschlägen, rationeller.

Die galvanostegischen Prozesse im besonderen.

Nachfolgend sollen die wichtigsten Metallniederschläge kurz besprochen werden. Eine Aufzählung und Kritisierung einzelner Badvorschriften würde zu viel Raum beanspruchen, es muß hier auf die am Kopfe dieser Abhandlung angeführte Literatur verwiesen werden.

1. Vernickelung. Die Vernickelung ist das in der Galvanostegie am meisten angewandte Verfahren. Das Nickel ist ein sehr politur-

fähiges, gegen mechanische Einflüsse, wie gegen den Einfluß der Atmosphäre gleich widerstandsfähiges und dabei verhältnismäßig billiges Metall. Diesen Eigenschaften verdankt die Vernickelung ihre ausgedehnte Anwendung.

Zur Herstellung der Bäder findet am meisten das Nickeloxydulammonsulfat Anwendung, ferner Nickelsulfat, Chlornickel, salpetersaures Nickel, zitronensaure, weinsäure, milchsäure, phosphorsaure und ätherschweifelsäure Salze. Der Nickelgehalt der Bäder ist durchschnittlich etwa 10 g im Liter. Als Leitungssalze werden die verschiedensten Salze, hauptsächlich Ammoniumsalze (Ammoniumsulfat bzw. Chlorammonium) vorgeschlagen.

Neutrale und schwach alkalische Bäder geben eine dunkle Vernickelung. Da man meist eine rein weiße Farbe des Niederschlages wünscht, die angeblich durch Wasserstoffokklusion hervorgerufen wird, hält man die Bäder auf schwach saurer Reaktion. Ein größerer Gehalt an freien, stärkeren Mineralsäuren führt aber leicht zu einer zu starken Wasserstoffentwicklung an den Waren, wobei sich ein leicht abblättern des Nickel niederschlägt. Deshalb stellt man die saure Reaktion durch die schwach dissoziierten organischen Säuren (Zitronensäure, Essigsäure, Benzoesäure) oder auch Borsäure her. Man neutralisiert die Salzlösungen zunächst mit Ammoniak und setzt dann die schwache Säure zu.

Als Stromdichte nimmt man etwa 0,35 Amp./dm², bei den Chloridbädern bis zu 0,5, selten bis 1,5 Amp. (bei Zinkblechvernickelung), wobei man bei 10 cm Elektrodenabstand 1,75 bis 3, bei der Zinkvernickelung etwa 3 bis 6 Volt Badspannung benötigt. Die Stromausbeute beträgt 60 bis 95 Proz., sie steigt bei geringer Nickelkonzentration mit der Stromdichte; der Zusatz von neutralen Leitsalzen zu sauren Lösungen bewirkt eine Besserung der kathodischen Stromausbeute.

Die in den Badvorschriften angegebenen Mengen von Leitungssalz schwanken, z. B. bei Ammoniumsulfat, zwischen 6,5 und 50 g pro Liter, doch sind zu große Mengen dieser Salze unvorteilhaft; sie führen leicht dazu, daß die unteren Teile der Waren sich viel schneller vernickeln, als die oberen, auch blättern die Niederschläge leicht ab.

Die chlorhaltigen Bäder vertragen größere Stromdichten und schlagen deshalb schneller nieder, dürfen aber nicht für Eisenvernickelung angewandt werden, da das Eisen unter den in diesen Bädern erzeugten Niederschlägen leicht rostet. Aus dem gleichen Grunde dürfen für Eisenvernickelung salpetersäurehaltige Bäder nicht in Anwendung kommen. Das milchsäure Nickel liefert schöne glänzende, aber nur dünne Niederschläge, die ätherschweifelsauren Salze liefern sehr starke Niederschläge, die nicht abrollen, die zitronensaure Salze enthaltenden Bäder eignen sich ihres höheren Widerstandes wegen zur Vernickelung scharfer Instrumente, die phosphorsauren Bäder für Dunkelvernickelung. Die borsäurehaltigen Bäder liefern rein weiße Vernickelungen, die aber

besonders bei zu hohem Borsäuregehalt leichter abblättern, als die in anderen Bädern hergestellten Niederschläge. Die zum Ansetzen dieser Bäder verwendeten Salze müssen vor Zugabe der Borsäure durch Abkochen mit Nickelcarbonat oder frisch gefälltem Nickelhydroxyd neutralisiert werden.

Zur Prüfung der Reaktion der Nickelbäder wird gewöhnlich angegeben, daß blaues Lackmuspapier schwach rot, rotes Kongopapier aber nicht blau gefärbt werden soll. Mehr zu empfehlen ist die von Stockmeier vorgeschlagene Prüfung mit Tropäolin, das sich nicht violett färben darf. Das beste Mittel, die richtige Reaktion aufrechtzuerhalten, ist die gleichzeitige Verwendung von gegossenen (leichtlöslichen) und gewalzten (schwerlöslichen) Anoden im richtigen Verhältnis. Für die stark lösend wirkenden, chlorhaltigen Bäder verwendet man nur gewalzte Anoden; unter Umständen verkleinert man die Anodenfläche. Die Anoden müssen mindestens 98 Proz. Reinnickel enthalten, besonders frei von Kupfer sein. Will man die Reaktion nicht durch entsprechende Wahl der Anoden, sondern durch Zusätze korrigieren, so muß man bei Auftreten alkalischer Reaktion Schwefelsäure, Borsäure, Zitronensäure usw., bei Auftreten saurer Reaktion Ammoniak, Nickelcarbonat oder frisch gefälltes Nickelhydroxyd zusetzen.

Zur sogenannten Schnellvernickelung eignen sich die später unter Nickelgalvanoplastik genannten Bäder.

Im allgemeinen geben Nickelbäder, die als Hauptbestandteil Nickelvitriol enthalten, mehr silberweiße Niederschläge, während Bäder mit Nickelammonsulfat bei Hochglanzpolitur einen tief dunklen Spiegel ergeben. Die Erzeugung matter, gleichmäßig kristalliner Niederschläge wird bedingt durch abnehmende Azidität, zunehmende Stromdichte und Temperatur, sowie Nickelkonzentration und Zusatz von Alkali- und Magnesiumsalzen. Die entgegengesetzten Bedingungen liefern zwar blankes Nickel, aber dieses neigt zur Ausbildung einzelner Kristalle und zu nadeligen Auswüchsen. Chlorürlösungen liefern bedeutend kristallinischere Niederschläge als Sulfatlösungen, Niederschläge aus letzteren sind deshalb biegsamer. Die Härte nimmt mit der Azidität zu, namentlich geben stark borsäurehaltige Bäder harte Niederschläge, während der Zusatz von Natrium- und Magnesiumsalzen weichere Niederschläge gibt. Der Glanz wird durch Zusatz von Ammoniumsalzen erhöht, auch durch Zitronen- oder Essigsäure.

Das Abblättern der Nickelniederschläge wird darauf zurückgeführt, daß das aus unreinen Bädern mit dem Nickel zur Abscheidung kommende Eisen Wasserstoff aufnimmt, wodurch, da die späteren Schichten weniger eisenhaltig als die ersten sind, Spannungen entstehen. Bei Abwesenheit von Eisen ist die Wasserstoffaufnahme des Nickels verschwindend klein, mit steigender Temperatur verschwindet sie fast ganz. Ammoniumsalze sind, wenn starke Niederschläge hergestellt werden sollen, zu vermeiden, ferner ist darauf zu achten, daß die Bäder eisenfrei sind.

Die meisten Mißerfolge bei der Vernickelung sind auf Unsauberkeit bei der Arbeit zurückzuführen. Der Entfettung und Dekapierung der Waren ist hier ganz besondere Sorgfalt zuzuwenden. Kupfer und Kupferlegierungen vernickelt man direkt, Zink, Zinn, Blei und Britanniametall werden gewöhnlich erst verkupfert oder vermessingt; auch bei Eisen und Stahlgegenständen wendet man manchmal eine vorhergehende Verkupferung oder Vermessingung an. Eine solche ist auch notwendig, wenn auf einer alten Vernickelung, die nicht ganz entfernt werden kann, ein neuer Niederschlag abgeschieden werden soll, da erfahrungsgemäß ein neuer Nickelniederschlag auf einem alten sehr schlecht haftet. Langbein empfiehlt, um eine besonders dichte rostsichere Vernickelung herzustellen, erst stark zu vernickeln, dann stark zu verkupfern und nun nochmals stark zu vernickeln. Auch der Reihe nach in mehreren Nickelbädern verschiedener Zusammensetzung zu vernickeln, wird empfohlen.

Bei der leichten Vernickelung bleiben die Waren nur wenige Minuten im Bade, bei der soliden Vernickelung 20 bis 30 Minuten, bei der Starkvernickelung mehrere Stunden. Sie werden dann so lange im Bade gelassen, bis der Niederschlag einen mattbläulichen Schein zeigt, herausgenommen, gekratzt und, ohne daß sie trocken werden, eventuell nach nochmaligem Entfetten wieder ins Bad gebracht; dies wird wiederholt, bis die gewünschte Niederschlagsstärke erreicht ist.

Die Waren werden häufig vor der Vernickelung auf Hochglanz poliert. Bei der leichten Vernickelung und bei weichen Metallen ist dies allerdings notwendig, bei der starken Vernickelung härterer Metalle ist es aber nicht zu empfehlen, da der Niederschlag auf einer rauhen Fläche besser haftet, als auf einer glatten, dann auch, weil bei einer solchen, um den Hochglanz zu schonen, die Entfettung und Dekapierung leicht ungenügend ausgeführt wird.

Die Waren müssen sich in einigen Minuten vollständig mit Nickel bedecken. Ist dies nicht der Fall, so ist der Strom zu schwach. Werden die Waren dunkel und mißfarbig, so ist (falls nicht etwa die Pole verwechselt sind!) gleichfalls der Strom zu schwach. Wenn die Waren schnell vernickeln, nach wenigen Minuten aber mattgrau werden, so ist der Strom zu stark. Es zeigt sich dies auch durch heftige Gasentwicklung. Alkalische Reaktion verrät sich durch dunkle oder gelbliche, oft fleckige Vernickelung. Diese kann aber auch durch ungenügenden oder auch zu großen Metallgehalt, Mangel an Leitungssalz oder schlechte Entfettung und Dekapierung hervorgerufen werden. Gegenwart freier Säure bzw. zu großer Säuregehalt zeigt sich durch starke Gasentwicklung und Abblättern des Niederschlages.

Ein sehr wichtiger Zweig des Vernickelungsgewerbes ist die Zinkblechvernickelung. Die Bleche werden auf ein Brett gelegt, ein Strich Stearinöl querüber aufgetragen und dann mit der Schwabbel mit Wiener Kalk poliert, wobei der Polierer das Brett mit dem Blech durch die Knie

andrückt und hin und her bewegt. Ist saubere Politur erreicht, so werden die Bleche mit Wiener Kalk trocken poliert, um den Polierschmutz zu entfernen; man nennt dies das Abglänzen. Zum Polieren von Blechen hat man auch eine Reihe selbsttätiger Blechpoliermaschinen konstruiert. Die Bleche werden nun mit Benzin oder mit trockener Kleie oder fein gebeuteltem Wiener Kalk quer zum Polierstrich abgerieben und zuletzt mit kaltem, sandfreiem Kalkbrei, dem etwas Schlammkreide beigemischt ist, abgewischt, gut gespült und, zu je zwei mit den nicht polierten Seiten zusammengelegt, ins Bad gebracht. Sie kommen meist zunächst etwa zwei Minuten in ein Kupfer- oder Messingbad und nach tüchtigem Abspülen 2 bis 4 Minuten ins Nickelbad. Man arbeitet dabei mit Stromdichten von 0,75 bis 1,5 Amp./dm². Im Kupfer- bzw. Messingbad ist ein zu hoher Cyankaliumüberschuß zu vermeiden.

Nach dem Vernickeln taucht man die Bleche in kochendes Wasser, trocknet mit Sägespänen und poliert mit wenig Stearinöl und Wiener Kalk auf Hochglanz, worauf man sie wieder mit trockenem Wiener Kalk oder auch mit Benzin vom Polierschmutz reinigt. Das Blech muß sich mehrfach scharf biegen lassen, ohne daß die Vernickelung abblättert. Ebenso werden Eisen- und Stahlbleche und Weißbleche vernickelt. Eisen- und Stahlbleche werden auf mit Schmirgel beleimten Holzscheiben geschliffen, Weißbleche mit einem kalk- und fettfreien Poliermittel poliert.

Scharfe Instrumente werden in Bädern mit hohem Widerstande vernickelt. Die Schneiden sind von den Anoden wegzukehren oder die Gegenstände zwischen zwei Anoden so einzuhängen, daß die Schneide mit der Badoberfläche abschneidet. Weiche Legierungen müssen mit kalk- und fettfreiem Poliermittel poliert, mit Schlammkreide und etwas Wiener Kalk entfettet, gut gespült und vorher verkupfert oder vermessingt werden.

Klischees und Kupferdruckplatten werden, um die Druckfläche widerstandsfähiger zu machen, häufig schwach vernickelt oder auch mit einer, Hartvernickelung genannten, Nickelkobaltlegierung überzogen.

2. Verkobaltung. Die Kobaltniederschläge haben eine rötlichere Farbe als die Nickelniederschläge. Für die Verwendung zum Überziehen von Druckplatten mit einer härteren Schicht haben sie vor den Nickelniederschlägen den Vorzug, daß sie sich, wenn sie abgenutzt sind, mit verdünnter Schwefelsäure leicht abziehen lassen, ohne daß das Kupfer dabei angegriffen wird. Für die Verkobaltung gilt alles für die Vernickelung Gesagte. Bäder für Verkobaltung können nach den Vorschriften für Nickelbäder hergestellt werden, wenn man das Nickelsalz durch eine äquivalente Menge Kobaltsalz ersetzt.

3. Versilberung. Die galvanische Versilberung war vor der Einführung der Dynamomaschine der umfangreichste Zweig der Gal-

van
Pre
Nac
dur
wöl
Ka
der
Cya
die

salz
löse
silb
bzw
unt
und

da
bild

des
ver

Nac
als

10
0,9

Kal
den

war
nich

silb
Nac

Geg
ring

silb
fris

ans

die
liefe

wer
mit

blec

vanostegie. Das schöne Aussehen, bei verhältnismäßig niedrigem Preise, hat den versilberten Waren große Verbreitung verschafft. Ein Nachteil ist das Gelb- bis Schwarzwerden an der Luft, hervorgerufen durch deren Schwefelwasserstoffgehalt. Man entfernt diesen Anlauf gewöhnlich mit einem Gemisch von Schwefeläther und feingeschlammtem Kaolin, oder durch Eintauchen in eine verdünnte Cyankaliumlösung, der man nach Stockmeiers Vorschlag etwas Cyanzink zusetzt (30 g Cyankalium, 1 g Cyanzink, 1 Liter Wasser), um zu verhindern, daß die mit der Lösung behandelten Gegenstände matt werden.

Die Silberbäder enthalten neben freiem Cyankalium das Doppelsalz Kaliumsilbercyanid und können hergestellt werden durch Auflösen dieses käuflichen Salzes oder dadurch, daß man Chlor- oder Cyansilber (aus salpetersaurem Silber mit Salzsäure oder Kochsalzlösung bzw. Cyankaliumlösung gefällt) in Cyankaliumlösung auflöst. Man unterscheidet Bäder für Starkversilberung mit etwa 25 g Silber im Liter und Bäder für leichtere Versilberung mit 10 g Silber im Liter.

Statt Cyankalium Cyannatrium zu verwenden, ist nicht zu empfehlen, da die mit solchen Bädern hergestellten Niederschläge stärker zur Fleckenbildung neigen.

Die Stromdichte nimmt man 0,3 Amp./dm². Da bei der Bereitung des Silberbades mit Chlorsilber Chlorkalium entsteht, welches das Bad verdickt, so wird meist die Badherstellung mit Cyansilber empfohlen. Nach Jordis ist Chlorsilber in nicht zu großer Menge eher nützlich als schädlich, es erhöht die Leitfähigkeit des Bades, so daß man bei 10 cm Elektrodenabstand nur etwa 0,7 Volt Badspannung gegenüber 0,9 Volt beim Cyansilberbad benötigt; auch wirkt die Gegenwart von Kaliumionen auf die Dissoziation des Cyankaliums ein und verzögert den Einfluß der Luftkohlenensäure, die dieses in Kaliumcarbonat verwandelt. Außerdem erfordert das Chlorsilberbad bei der Herstellung nicht so große Sorgfalt wie das Cyansilberbad (beim Fällen des Cyansilbers verursacht der geringste Cyankaliumüberschuß Silberverluste). Nach neueren Untersuchungen von Brunner wird aber durch die Gegenwart von Chlorkalium die Stromausbeute der Silberbäder verringert. Jedenfalls darf man, wenn der Silbergehalt eines mit Chlorsilber bereiteten Bades zurückgegangen ist, nicht mit Chlorsilber auffrischen, da sich sonst nach und nach zu viel Chlorkalium im Bade ansammeln würde.

Die cyanidfreien Silberbäder haben sich nicht eingebürgert, obwohl die von Jordis vorgeschlagenen Laktatbäder recht gute Niederschläge liefern.

Die Silberbäder dürfen nicht in ausgepichte Wannen gebracht werden; man verwendet Steinzeugwannen, emaillierte Eisenwannen und mit Celluloid ausgekleidete Holzwannen.

Die Anoden sollen aus Feinsilber (nicht kupferhaltigen Silberblechen) sein und möglichst nicht unter 1 mm dick genommen werden,

die Anodenfläche möglichst gleich der Warenfläche. Bei Stromunterbrechung bleiben die Anoden im Bade. Bei Verwendung zu dünner Anoden oder auch ungenügender Aufhängevorrichtungen oder zu kleiner Anodenfläche sind höhere Badspannungen erforderlich. Bei zu kleiner Anodenfläche nimmt auch schnell der Silbergehalt ab, der Cyankaliumgehalt zu, so daß häufige Korrekturen des Bades nötig sind.

Der Gehalt an freiem Cyankalium soll etwa 10 bis 12 g im Liter betragen. Ein zu hoher Cyankaliumgehalt zeigt sich namentlich bei starkem Strome durch heftige Gasentwicklung und pulverförmige Abscheidung des Silbers. Das beste Kennzeichen für die richtige Arbeitsweise des Bades hat man in der Farbe der Anoden, die matt lichtgrau aussehen und bei Stromunterbrechung langsam weiß werden sollen. Werden sie nicht weiß, so fehlt es an Cyankalium, bleiben sie auch während des Stromdurchganges weiß, so ist ein Cyankaliumüberschuß vorhanden. Hat sich dieser durch die Arbeitsweise des Bades gebildet, so fehlt es immer auch an Silber, man korrigiert dann durch Zusetzen von Cyansilber. Fehlt es an Cyankalium, so bedeckt sich die Anode mit einem dunkeln, fleckigen Belag; auch zeigt der Niederschlag unangenehm bläuliche oder gelbliche Farbe. Man setzt dann vorsichtig (bis 2 g pro Liter auf einmal) Cyankalium zu.

Durch die Einwirkung der Luftkohlensäure wird das Cyankalium in kohlensaures Kalium verwandelt. Dieses verursacht, wenn es sich in Mengen von mehr als etwa 15 Proz. im Bade ansammelt, oft die Bildung spröder, körniger oder streifiger Niederschläge. Man fällt es am besten, sobald der Gehalt etwa 5 Proz. beträgt, mit Cyanbaryumlösung aus (für 1 g Kaliumcarbonat 6,7 g einer 20,5 proz. Cyanbaryumlösung).

Neue Silberbäder arbeiten in der Regel schlecht, man setzt deshalb etwas altes Bad oder pro Liter Bad 0,5 ccm Ammoniak und 2 g ameisensaures Kalium zu, Stoffe, die sich im Laufe der Zeit im Bade bilden.

Abgesehen von den wenig vorteilhaften Kontakt-, Eintauch-, Ansiede- und Anreibeverfahren haben wir zu unterscheiden die gewöhnliche solide Versilberung, bei der die Waren höchstens eine Viertelstunde im Bade bleiben, und die Starkversilberung nach Gewicht, die eine Versilberungsdauer von 1,5 und mehr Stunden erfordert. Ebbestecke erhalten meist eine Auflage von 30 bis 100 g pro Dutzend Paar.

Kupfer und seine Legierungen werden direkt versilbert, Eisen, Stahl und Nickel werden vorher verkupfert oder vermessingt, ebenso Zink, Zinn, Blei und Britanniametall, obwohl diese auch direkt versilbert werden können. Neusilber darf nicht zu nickelreich sein; bei nickelreichen Sorten ersetzt man am besten das Gelbbrennen durch Abblasen mit dem Sandstrahlgebläse. Hochglanzpolierte Waren rauht man vorher mit Bimssteinpulver.

Obwohl man fast alle Metalle direkt versilbern kann, werden die Waren doch meist vorher verquickt, besonders wenn stärkere Nieder-

schl
quic
wen
von
lösu
kali
so s
ders

spül
Nied
entf
weit
noch
um,
nach
leich
Silb
beal
abke
Poli

und
reic
gefu

auf

die
gefä
vern

Feu
gest
leich

chlo
Fall
kali
Als
carb
amr
We
mei

schläge erzielt werden sollen. Nickel und Eisen lassen sich nicht verquicken, man muß sie zunächst verkupfern. Zum Verquicken verwendet man eine mit Salpetersäure bis zur Klärung versetzte Lösung von 10 g Quecksilbernitrat pro Liter Wasser, besser noch eine Auflösung von 20 bis 25 g Cyanquecksilberkalium und ebensoviel Cyankalium pro Liter Wasser, für schwache Versilberung auch eine halb so starke Lösung. Durch die salpetersaure Quickbeize werden besonders dünne Gegenstände leicht brüchig.

Man nimmt die Waren nach etwa 15 Minuten aus dem Bade, spült gut ab und kratzt mit einer Messingdrahtbürste. Haftet der Niederschlag an einzelnen Stellen nicht, so wird er mit der Kratzbürste entfernt, mit Weinstein und Wasser nachgebürstet, gespült und dann weiter versilbert. Nach beendeter Versilberung läßt man die Waren noch einige Sekunden ohne Strom im Bade, oder man kehrt den Strom um, oder taucht die Waren in eine warme Cyankaliumlösung, oder nach gutem Abspülen in verdünnte Schwefelsäure, da sie andernfalls leicht einen gelben Anflug bekommen. Der aus dem Bade kommende Silberniederschlag sieht matt aus; er wird (falls nicht Mattversilberung beabsichtigt ist) mit einer weichen Messingkratzbürste mit Seifenwurzelabkochung überkratzt, in warmen Sägespänen getrocknet und mit dem Polierstahl oder Blutstein von Hand poliert.

Glanzversilberungen hat man durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und durch Einhängen des versilberten Gegenstandes als Anode zu erreichen versucht, ohne daß diese Verfahren allgemeinere Anwendung gefunden haben.

Harte Niederschläge erzielt man in silberarmen Bädern, was wohl auf Wasserstoffaufnahme zurückzuführen ist.

Als Anreiberversilberung verwendet man sehr häufig eine Paste, die man erhält, wenn man das aus 15 g Silbernitrat mit Kochsalzlösung gefällte Chlorsilber mit 20 g Cremor tartari und 20 bis 40 g Kochsalz vermengt.

4. Vergoldung. Die galvanische Vergoldung hat gegenüber der Feuervergoldung den Vorteil, daß sie ein weit sparsameres Arbeiten gestattet und auch bei figürlichen Goldauflagen auf anderen Metallen leichter scharfe Konturen erzielen läßt.

Die Bäder werden meist hergestellt durch Auflösen von Goldchlorid, Knallgold oder auch Goldoxyd in Cyankaliumlösung; im ersten Falle erhält man Aurikaliumcyanid, im zweiten und dritten Falle Aurokaliumcyanid, welches sich jedoch teilweise in Aurisalz⁷ verwandelt. Als weitere Zusätze zu Goldbädern werden noch verwandt Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Chlornatrium, Chlorammonium, Natriumsulfit, Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat. Wenn man mit löslichen Anoden arbeitet, sind Natriumsalze zu vermeiden, weil sie die Löslichkeit der Goldanode verhindern.

Man unterscheidet die kalte und die warme Vergoldung; die Bäder für kalte Vergoldung enthalten meist 3,5 g Gold im Liter, die Bäder für warme Vergoldung höchstens 1 g Gold im Liter. Dabei braucht man für letztere nur etwa die Hälfte der Badspannung, die für kalte Bäder nötig ist, und erhält auch feurigere Töne. Badspannung, Stromdichte und Stromausbeute sind sehr verschieden, je nach der Badzusammensetzung, besonders dem Gehalt an Goldsalz und an freiem Cyankalium. Ein lediglich aus Knallgold und Cyankalium bereitetes kaltes Bad mit 3,5 g Goldgehalt, 15 g Cyankaliumgehalt braucht bei 10 cm Elektrodenabstand etwa 1,2 Volt Spannung. Die dabei erzielte Stromdichte ist 0,15 Amp./dm², die Stromausbeute 99 Proz. Die Stromausbeute der warmen Bäder, die man auf etwa 70°C erhitzt, ist ungefähr 95 Proz., manchmal nur 90 Proz.

Die cyankalischen Bäder lösen den Decklack von Waren, die nur teilweise vergoldet werden sollen, auch springt häufig das Email von emaillierten Waren ab. Für diese Fälle, auch zum Vergolden von Gespinsten, ist das mit Ferrocyankalium bereitete Bad vorzuziehen.

Für die cyankalischen Goldbäder sollen möglichst Goldanoden verwendet werden, durch deren Auflösung der Metallgehalt des Bades nahezu konstant bleibt. Für die Ferrocyanbäder hat die Verwendung von Goldanoden keinen Zweck, da eine Auflösung der Anoden in diesen Bädern nicht stattfindet. Bei sehr großen Gegenständen muß man natürlich auch in den erstgenannten Bädern unlösliche Anoden verwenden. Die früher gern benutzten Platinanoden kommen heute nicht mehr in Frage, da heute das Platin nicht billiger als Gold ist. Man verwendet deshalb Kohleanoden, die man in Beutel aus Rohseide einnäht, die aber trotzdem das Bad verunreinigen, Anoden aus blau angelassenem Bessemerstahl, wobei das Bad aber chlorfrei sein muß, oder auch Ferrosilicium. Bei Verwendung von Kohleanoden braucht man höhere Badspannungen als bei Verwendung löslicher Anoden. Eisenanoden lösen sich in cyankalischen Bädern sehr wenig; auch ist die Auflösung einer geringen Menge Eisen im Goldbad nicht schädlich. Die Anodenfläche wird bei Verwendung von Goldanoden meist sehr klein genommen, sie soll aber möglichst nicht weniger als ein Drittel der Warenfläche betragen.

Für kalte Goldbäder kann man Steinzeugwannen oder emaillierte Eisenwannen verwenden, für warme Bäder nur die letzteren. Kupfer und dessen Legierungen werden direkt vergoldet, Eisen, Nickel, Zinn, Zinn, Blei, Britanniametall u. dgl. werden vorher verkupfert oder vermessingt. Soll Eisen direkt vergoldet werden, so ist ein höherer Cyankaliumgehalt zu vermeiden, auch muß man mit hoher Anfangsspannung decken. Sollen Silber oder versilberte Waren schwach vergoldet werden, so ist es, um satteren Goldton zu erzielen, gleichfalls vorteilhaft, vorher zu vermessen. Vorheriges Verquicken ist bei der Vergoldung nicht nötig, es wird höchstens bei ganz starken Vergoldungen ausgeführt.

nur
eben
werd
bürst
Stärk
weich
riger
Hier

salz
hefti
rings
bei F
auf
entw
span

Maß
dicht
fluß
verg
arsen
einer

stelle
chem
leich
Zur
Bäde
von
Chlor
oder

Stro
fang
mögl

Eise

Silber
wass
Schi
Bäd

Glanzvergoldungen kann man, da die Goldniederschläge ja immer nur sehr dünn sind, nur auf vorher hochglanzpolierten Waren erzielen; ebenso müssen Waren, die matt vergoldet werden sollen, vorher mattiert werden. Dies geschieht entweder mit Sandstrahlgebläse oder Mattierbürste, oder durch vorhergehendes Verkupfern im sauren Kupferbade. Stärkere Goldniederschläge werden matt und müssen deshalb mit einer weichen Messingkratzbürste (0,05 bis 0,1 mm) unter Benutzung schlüpfriger Flüssigkeiten (Seifenwurzelauskochung u. dgl.) gekratzt werden. Hierauf werden sie mit Polierstahl oder dem Polierstein poliert.

Arbeitet man mit unlöslichen Anoden, so muß häufig etwas Goldsalz zugesetzt werden. Ein zu geringer Goldgehalt zeigt sich durch heftige Gasentwicklung und träge Arbeit des Bades. Einen zu geringen Gehalt an Cyankalium erkennt man an träger Arbeit des Bades bei Fehlen der Gasentwicklung und an der Bildung dunkler Streifen auf den Anoden, einen zu hohen Cyankaliumgehalt an heftiger Gasentwicklung und hoher Stromdichte bei der vorgeschriebenen Badspannung.

Die Farbe der Vergoldung wird von der Stromdichte in hohem Maße beeinflusst. Hohe Stromdichten geben dunkle, niedrige Stromdichten blasse Goldtöne; auch die Temperatur des Bades ist von Einfluß hierauf. Durch Zusatz von Cyankupferkalium erhält man Rotvergoldung, durch Zusatz von Cyansilberkalium bzw. Silberbad oder arseniger Säure grünliche Vergoldung, beide Zusätze zugleich geben einen Rosaton.

5. Verplatinierung. Galvanische Platinniederschläge herzustellen ist ziemlich schwer. Man erhält nur sehr dünne Schichten, die chemischen Einflüssen gegenüber keine große Haltbarkeit besitzen, auch leicht durch Legierung mit dem Warenmetall in dieses versinken. Zur Erzielung dickerer Niederschläge muß man öfters kratzen. Die Bäder stellt man her aus Platinchlorid bzw. Platinsalmiak mit Zusätzen von Natriumphosphat, Ammoniumphosphat, Natriumcitrat, Chlornatrium, Chlorammonium, Natriumcarbonat, Natriumborat und Natriumhydroxyd oder auch aus milchsäuren Salzen.

Man muß mit hoher Badspannung (5 bis 6 Volt) und großer Stromdichte in Bädern von 80 bis 90° arbeiten und die Anoden anfangs den Waren auf 0,8 bis 1 cm nähern. Die Anodenfläche soll möglichst groß sein.

Kupfer und seine Legierungen lassen sich direkt verplatinieren; Eisen und andere Metalle werden vorher verkupfert.

6. Palladiumniederschläge. Das Palladium hat eine dem Silber sehr ähnliche Farbe und wird, da es durch den Schwefelwasserstoffgehalt der Luft nicht angegriffen wird, zuweilen in dünnen Schichten zum Überziehen von Silberniederschlägen angewandt. Die Bäder werden hergestellt aus Palladiumchlorid mit Zusätzen von Chlor-

ammonium, Ammoniumphosphat, Benzoesäure, oder weniger vorteilhaft aus Palladiumcyanid und Cyankalium. Die Badspannung beträgt etwa 6 Volt.

Auch Iridium- und Rhodiumniederschläge sind aus ähnlich zusammengesetzten Bädern hergestellt worden, dürften aber keine große praktische Bedeutung erlangen.

7. Verkupferung. Die Verkupferung wird vielfach angewandt, weil das Kupfer nicht nur an und für sich ein edleres Metall mit schöner Farbe ist, sondern weil auch die verschiedenartigsten Metallfärbungen sich auf Kupfer sehr leicht herstellen lassen. Auch dienen Kupferniederschläge sehr häufig als Grundlage für andere Metallniederschläge, wie schon mehrfach erwähnt wurde.

Für die Kupfergalvanoplastik, zum Verkupfern von Messing und zum Verstärken anderer Kupferniederschläge verwendet man die sauren Kupferbäder (siehe Galvanoplastik), zum Verkupfern anderer Metalle die alkalischen und zwar fast ausschließlich die cyankalischen Kupferbäder, deren wirksamer Bestandteil Cyankupferkalium ist. Dieses ist fertig käuflich, wird aber noch sehr oft aus Kupfervitriol, Grünspan oder „Cupron“ und Cyankalium hergestellt. Bei Verwendung von Cuprisalzen hat man einen Cyanverlust von 50 Proz., da das Cupriccyanid unbeständig ist. Um diesen Verlust zu vermeiden, setzt man Reduktionsmittel, Natriumsulfit oder Natriumbisulfit und kohlensaures Natrium zu. Da sich aus den beiden letzten Salzen neutrales Natriumsulfit bildet, liegt es näher, gleich dieses zu verwenden, viele Galvaniseure behaupten aber, bei Verwendung des Bisulfits glänzendere Niederschläge zu erzielen. Natriumcarbonat muß übrigens auch bei Verwendung des neutralen Sulfits noch zugegeben werden zur Bindung freier Säure. Manche Badvorschriften geben noch Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniak als Zusätze an. Cyankaliumfreie Bäder mit Kupfervitriol, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat und Weinstein bzw. Natriumkaliumtartrat angesetzt, sind wohl kaum noch in Verwendung. Verwendet man als Kupfersalz Kupfervitriol zum Ansetzen cyankalischer Bäder, so fällt man mit Natriumcarbonatlösung und löst das kohlensaure Kupfer mit den obengenannten Zusätzen in Cyankaliumlösung.

Die cyankalischen Kupferbäder arbeiten mit Stromdichten von 0,3 bis 0,35 Amp./dm², wozu bei 10 cm Elektrodenentfernung eine Badspannung von 2,5 bis 3 Volt, für Zink 3,5 Volt erforderlich ist. Die Stromausbeute ist selten über 50 Proz. Die Bäder werden fast ausschließlich kalt verwendet. Die besten Anoden sind die elektrolytisch niedergeschlagenen; die Anodenfläche soll mindestens gleich der Warenfläche sein.

Arbeitet das Bad richtig, so müssen sich die Gegenstände sofort gleichmäßig mit Kupfer bedecken. Für Herstellung von Kupfer-

nieder
sollen
und
Strom
bleibe
man,
kratz
dies
kratz
und
wird
oder
Natro
binde

oder
decke
Man
diese
Liter
hilft
niedr
Gase
schw
den
kaliu
einen
Auff
saure

Bäde
Silbe
bäde

Eisen
ausk
auch
Nicht

Legi
kupf

Kup
natü

niederschlagen, die die Grundlage für einen anderen Niederschlag bilden sollen, genügt eine Verkupferungsdauer von 5 bis 10 Minuten, Kratzen und nochmaliges Einhängen für 15 bis 20 Minuten bei schwachem Strome. Zinkbleche und Eisenbleche, die vernickelt werden sollen, bleiben nur 3 bis 5 Minuten im Bade. Stärkere Niederschläge kratzt man, sobald sie matt werden, mit einer Kupferdraht- oder Messingkratzbürste (gekräuselter Draht, 0,12 mm) und bringt wieder ins Bad, dies wiederholend, bis die gewünschte Stärke erreicht ist. Hierauf kratzt man mit Weinsteinlösung, spült gut, zuletzt in heißem Wasser und trocknet sorgfältig. Die in den Poren sitzende Badflüssigkeit wird am besten durch Eintauchen in stark verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure unschädlich gemacht, worauf man in verdünnte Natronlauge oder Kalkmilch taucht, um die überschüssige Säure zu binden.

Wenn bei richtigen Stromverhältnissen die Verkupferung ausbleibt oder träge vor sich geht, die Anoden sich mit grünem Schlamme bedecken und das Bad sich bläulich färbt, so fehlt es an Cyankalium. Man gibt solches vorsichtig (1 bis 2 g pro Liter auf einmal) zu. Hilft dieser Zusatz nichts, so ist das Bad kupferarm, man setzt dann pro Liter Bad 5 bis 10 g Cyankupferkalium in heißem Wasser gelöst zu, hilft auch dies nichts, etwas doppeltchwefligsaures Natron. Auch zu niedrige Temperatur kann die Ursache von Störungen sein. Starke Gasentwicklung an den Waren, leicht abblätternder, an den Rändern schwärzlich werdender Niederschlag und dichter grüner Überzug an den Anoden sind Zeichen von zu starkem Strom oder zu hohem Cyankaliumgehalt. Im letzten Falle gibt man mit etwas Badflüssigkeit zu einem dünnen Brei verriebenes Cyankupfer oder auch Cupron zu. Beim Auffrischen mit Cyankupfer gibt man gleichzeitig etwas doppeltchwefligsaures und kohlensaures Natron zu.

Das spez. Gew. neuer Kupferbäder beträgt 5 bis 7° Bé, bei alten Bädern steigt es bis auf 11° Bé. Das kohlensaure Kalium, wie bei den Silberbädern mit Cyanbaryum auszufällen, lohnt sich bei den Kupferbädern nicht.

Als Wannen finden Verwendung: Steinzeugwannen, emaillierte Eisenwannen, in Zement gemauerte Behälter, Holzwannen mit Celluloidauskleidung und auch ausgebleite Holzwannen. Langbein bringt auch imprägnierte Holzwannen für cyankalische Bäder in den Handel. Nicht verwenden darf man ausgepichte Wannen.

Auf Zinkguß verschwinden dünne Kupferniederschläge häufig durch Legierung des Kupfers mit dem Zink, man muß dann stärker ver-
kupfern.

8. Vermessungung. Aus cyankalischer Lösung lassen sich Kupfer und Zink gleichzeitig abscheiden. Der erzielte Messington ist natürlich davon abhängig, in welchem Verhältnisse die beiden Metalle

sich ausscheiden. Dieses Verhältnis ist aber weniger von dem Mengenverhältnis zwischen Kupfer- und Zinksalz im Bade, sondern vorwiegend von der Stromregulierung, daneben auch vom Cyankaliumgehalt abhängig. Man findet in älteren Büchern Badvorschriften, die achtmal soviel Zinksalz fordern als Kupfersalz, während man nach den neueren Vorschriften beide Salze in ungefähr gleichen Mengen anwendet. Ein schwacher Strom scheidet auch in sehr zinkreichen Bädern nur Kupfer ab. Erst bei Erhöhung der Badspannung und Stromdichte wird mehr und mehr Zink abgeschieden. Im gleichen Sinne wirkt bei gleichbleibender Badspannung Erhöhung der Temperatur. Der starke Einfluß der Spannung und Stromdichte auf die Farbe des Niederschlages zeigt sich besonders deutlich bei stark profilierten Waren. Bei solchen wird der Niederschlag auf den erhabenen Partien bedeutend heller als in den Vertiefungen. Man muß mit sehr großem Elektrodenabstand arbeiten, um dies zu vermeiden.

Die Herstellung der Messingbäder ist die gleiche wie die Herstellung der Kupferbäder, nur daß man eben neben dem Kupfersalz eine entsprechende Menge Zinksalz anwendet. Am besten verwendet man die fertigen Doppelsalze Cyankupferkalium und Cyanzinkkalium. Kupfervitriol und Zinkvitriol werden erst mit Natriumcarbonat als kohlensaure Salze gefällt, Kupferacetat und Zinkchlorid werden direkt verwendet. Wie bei den Kupferbädern hat man bei der Auflösung der Metallsalze in Cyankaliumlösung Natriumsulfit bzw. Natriumbisulfit und Natriumcarbonat zuzusetzen. Andere für Messingbäder angewandte Zusätze sind Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Chlorammonium, Ammoniumsulfat und Ammoniak. Durch einen kleinen Ammoniakzusatz erzielt man in kupferreichen Bädern eine bessere Messingfarbe, auch einen glänzenden Niederschlag. Ein Zusatz von etwas arseniger Säure soll einen brillanten Niederschlag geben, man arbeitet aber ohne diesen Zusatz ebensogut; ein Zuviel davon kann sehr leicht das Gegenteil bewirken. Vorteilhaft hat sich ein Zusatz von Aluminiumsalzen (2 bis 3 g pro Liter Chloraluminium, Rhodanaluminium, Aluminiumsulfat) erwiesen; man erzielt dadurch einen goldähnlichen Ton. Die Benennung solcher Bäder als Aluminiumbronzebäder ist unrichtig; der Niederschlag enthält kein Aluminium, es handelt sich vielmehr nur um eine Kolloidwirkung. Zur Herstellung von Tombakniederschlägen nimmt man den Kupfersalzgehalt der Bäder um etwa ein Drittel höher, den Zinksalzgehalt entsprechend niedriger als bei gewöhnlichen Messingbädern. Die bei 10 cm Elektrodenentfernung erforderliche Badspannung beträgt 2,5 bis 3 Volt, für Zink bis 4 Volt. Die angewandten Stromdichten sind 0,3 bis 0,4, bei kleinen Massenartikeln bis 0,5 Amp./dm². Die Stromausbeute geht praktisch selten über 50 Proz. hinaus.

Für die Ausführung der Vermessingung gilt das bei der Verkupferung Gesagte, nur erfordert die Vermessingung noch größere Auf-

merks
Menge
müsse
kochen
Strom
den M
nehme
als be
als Zi
Zeit e
schlag
häufig
worden
zu ve
zufüh
den M
regeln
der V
des B
höht

zur E
Zinn-
silber
worden
digen
selten
initie
schläg
saure

stark
zinnu

Natri
Cyan
Natri
hält
besse
Gemi
trode
0,75
sollen
diese

merksamkeit. Neue Bäder oder Bäder, die durch Zusatz größerer Mengen von Metallsalzen korrigiert worden sind, arbeiten schlecht und müssen sich erst einarbeiten, was man durch 1- bis 2stündiges Abkochen oder 10- bis 12stündiges Durcharbeitenlassen mit kräftigem Strome beschleunigen kann. Auch häufiges gutes Durchmischen ist bei den Messingbädern notwendig. Die Wannen soll man nicht zu klein nehmen, da sich bei kleinen Messingbädern häufiger Störungen zeigen, als bei ausreichend großen Wannen. Da im Messingbad mehr Kupfer als Zink niedergeschlagen wird, muß man in der Regel von Zeit zu Zeit etwas Cyankupferkalium zusetzen. Rötliche Färbung des Niederschlages ist nicht immer ein Zeichen von Kupferüberschuß, sondern häufig ein Zeichen von Kupfermangel. Es ist auch vorgeschlagen worden, statt Messinganoden Zink- und Kupferanoden nebeneinander zu verwenden und jeder Sorte von Anoden eine besondere Stromzuführung mit vorgeschaltetem Regulierwiderstand zu geben, um so den Metallgehalt des Bades und auch die Farbe des Niederschlages regeln zu können. Die Anodenfläche nimmt man möglichst groß. Bei der Vermessung von Eisen vermeidet man am besten das Ansetzen des Bades mit Chlorzink, auch einen zu hohen Cyankaliumgehalt, erhöht dagegen den Gehalt an kohlensaurem Natron.

9. Niederschläge anderer Kupferlegierungen. Bäder zur Herstellung von Bronzeniederschlägen (Kupfer-Zinn oder Kupfer-Zinn-Zink), Nickelbronzeniederschlägen (Nickel-Kupfer-Zinn) und Neusilberniederschlägen (Nickel-Kupfer-Zink) sind mehrfach beschrieben worden. Die damit erzielten Resultate sind aber meist wenig befriedigend, auch liegt ein Bedürfnis zur Herstellung solcher Niederschläge selten vor. Der Bronzeton läßt sich auch im Messingbad recht gut imitieren. Langbein verwendet für Bronze- und Nickelbronzeniederschläge Lösungen der phosphorsauren Metallsalze in pyrophosphorsaurem Natron.

10. Verzinnung. Die galvanische Verzinnung ist, obwohl man starke Niederschläge herstellen kann, weniger solid als die Feuerverzinnung.

Zum Ansetzen der Zinnbäder nimmt man Zinnchlorür, gelöst in Natriumpyrophosphat, Natrium- oder Kaliumhydroxyd mit Zusatz von Cyankalium oder Weinstein, bzw. Weinstein und Kaliumcarbonat auch Natriumlaktat. Bei Verwendung des kristallisierten Zinnchlorürs erhält man weißere, bei Verwendung des geschmolzenen Salzes aber besser haftende Niederschläge; man verwendet deshalb manchmal ein Gemisch beider Salze. Die erforderliche Badspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung beträgt 1,6 bis 4 Volt bei Stromdichten von 0,2 bis 0,75 Amp./dm². Die Stromausbeute ist 75 bis 80 Proz. Die Bäder sollen eine Temperatur von mindestens 20° haben, Erwärmung über diese Temperatur ist vorteilhaft.

Man verwendet nur gegossene Anoden, die Anodenfläche möglichst größer als die Warenfläche. Trotzdem ist bei den meisten Bädern noch häufige Korrektur durch Zusatz von Zinnsalz notwendig.

Die Waren werden, sobald sie dunkelgrau aussehen, aus dem Bade genommen und mit einer mittelharten Messingkratzbürste gekratzt, wobei man sie mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) befeuchtet. Nach gutem Abspülen bringt man sie zurück ins Bad und wiederholt dies, bis die gewünschte Niederschlagsstärke erreicht ist. Die fertigen Niederschläge werden mit Seifenwurzelabkochung gekratzt, mit Sägespänen getrocknet und mit Schlammkreide geputzt.

Neuerdings sind auch gut arbeitende saure Zinnbäder in den Handel gebracht worden, die eine hohe Stromausbeute haben und Stromdichten bis 2 Amp./dm² zulassen. Die theoretische Niederschlagsmenge ist bei den sauren Bädern doppelt so groß als bei den alkalischen. Der Niederschlag ist dicht und feinkristallinisch, nimmt aber Wasserstoff auf, wodurch seine Legierungsfähigkeit mit dem Grundmetall stark vermindert wird.

11. Verbleiung. Auch Blei läßt sich aus alkalischer wie saurer Lösung in dichter, festhaftender Form abscheiden. Alkalische Bäder besitzen ein höheres Streuungsvermögen, eignen sich also für stark profilierte Gegenstände. Für starke Niederschläge zieht man die sauren Bäder vor, die die doppelte Niederschlagsmenge pro Amperestunde ergeben.

Als besonders rostsicher sind aufeinander abgeschiedene Blei-Zink- oder Zink-Bleiniederschläge vorgeschlagen worden, die betreffenden Verfahren scheinen aber keine umfangreichere praktische Anwendung gefunden zu haben. Auch die Ausscheidung von Bleisuperoxyd an der Anode in den erstgenannten Bädern wird zur Herstellung irisierender Färbungen (Nobilische Farbenringe) verwendet.

12. Verzinkung. Die Verzinkung findet immer mehr Anwendung als Rostschutz für Eisengegenstände, nicht nur Kleisenartikel, sondern eiserne Träger u. dgl. größter Abmessungen. Die Herstellung eines rostsicheren Niederschlages erfordert bei 2,5 Amp./dm² Stromdichte nur etwa 20 bis 25 Minuten. Ein so dünner Überzug läßt sich durch Feuerverzinkung überhaupt nicht herstellen, auch hat man bei der Feuerverzinkung beträchtliche Verluste durch Bildung von Hartzink in den Schmelzpfannen, so daß die galvanische Verzinkung viel sparsamer ist als die Feuerverzinkung. Sie bietet ferner den Vorzug, daß der galvanische Niederschlag reiner ist und deshalb widerstandsfähiger gegen Korrosion.

Man hat die alkalischen und die sauren Zinkbäder zu unterscheiden. Die alkalischen Bäder stellt man her, indem man Zinkvitriol, Zinkchlorid, Zinkhydroxyd, Zinkcarbonat bzw. Zinkhydroxydcarbonat in Kalilauge oder Cyankaliumlösung ev. einem Gemisch beider Lösungen

auflös
sulfit
Bad,
wird.
Natriu
auch
organ
zuges
Zusat
Lackr
blauer
P
dabei
annäh
(
gestat
)
öftere
einer
müsse
Eisen
sonde
dichte
sulfat
die k
spülen
günst
erhält
Zusat
bildun
blech
wird
in die
Beize
fetten
verwe
für G
angev
heiße
Wann
Wann
werde

aflöst. Als Zusätze werden noch empfohlen Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Chlorammonium. Cowper Cowles empfiehlt ein alkalisches Bad, in welchem Zinkstaub durch ein Rührwerk schwebend erhalten wird. Die sauren Bäder sind Lösungen von Zinksulfat und Zinkchlorid, Natrium- oder Ammoniumsulfat, Ammoniumcitrat und Chlorammonium, auch Borsäure. Um glänzende Niederschläge zu erzielen, hat man organische Substanzen, z. B. Leim oder Dextrose, auch Aluminiumsalze zugesetzt (Kolloidwirkung!). Die Bäder werden durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gehalten, so daß Lackmuspapier rot gefärbt wird, Kongopapier aber höchstens einen blauen Schein bekommt.

Man arbeitet mit 0,5 bis 2,75 Amp./dm² Stromdichte und benötigt dabei eine Spannung von 0,9 bis 3,5 Volt. Die Stromausbeute ist annähernd 100 Proz.

Cyankalische Zinkbäder ergeben eine geringe Stromausbeute und gestatten nur die Anwendung niedrigerer Stromdichten.

Erwärmung der Zinkbäder auf 40 bis 50°, Bewegung der Bäder, öfteres Umhängen der Waren und Durchkratzen der Niederschläge mit einer weichen Stahldrähtbürste sind von Vorteil. Vor allen Dingen müssen die Zinkbäder frei von elektronegativeren Metallen, namentlich Eisen sein.

Man legt heute weniger Wert auf die Farbe des Niederschlages, sondern mehr auf seine Rostsicherheit, also auf die Erzielung eines dichten und gleichmäßigen Überzuges. Die Konzentration an Zinksulfat oder Zinkchlorid soll nicht unter 40 bis 60 g im Liter betragen, die kathodische Stromdichte nicht zu klein und die Kathode bespülende Lösung schwach sauer sein. Zusätze von Alkalisalzen begünstigen die Bildung von Zinkschwamm, bei hohem Alkaligehalte erhält man auch weniger dichte Niederschläge. Auch die obengenannten Zusätze organischer Substanzen begünstigen die schädliche Zinkschwammbildung.

Als Anoden verwendet man mindestens 5 mm dicke reine Zinkbleche, die Anodenfläche gleich der Warenfläche. Die Form der Anode wird oft der Form der Ware angepaßt, da die Zinkniederschläge schwer in die Tiefe gehen.

Die Oberfläche großer Gegenstände (Bleche, Träger) wird durch Beizen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nach vorherigem Entfetten mit Lauge oder Kalkbrei gereinigt; bei kleineren Gegenständen verwendet man die Scheuertrommeln. Auch das Sandstrahlgebläse wird für Gegenstände aller Dimensionen zur Reinigung der Oberfläche viel angewandt. Nach dem Verzinken werden die Waren gut gespült, in heißes Wasser getaucht und in warmen Sägespänen getrocknet. Als Wannen verwendet man für kleinere Bäder Steinzeugwannen, für größere Wannen aus Eisenblech oder Holzwannen, die vorteilhaft ausgebleit werden, da Zinksalze dem Holz das Quellungsvermögen nehmen, so daß

die Wannen leicht undicht werden. In Zement gemauerte Behälter muß man bei Verwendung von sauren Bädern mehrfach mit Asphaltlack austreichen.

Die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Zinklegierungsbäder sind nicht zu empfehlen. Dagegen soll ein erhöhter Rostschutz, namentlich gegen die Einwirkung von Seewasser dadurch erzielt werden, daß man die Gegenstände erst verbleit, dann verzinkt. Das Verfahren ist den Langbein-Pfanhauser-Werken patentiert worden.

Cadmium läßt sich aus Bädern niederschlagen, die den Zinkbädern in ihrer Zusammensetzung gleichen, doch liegt ein Bedürfnis, solche Niederschläge anzuwenden, nicht vor. Dagegen werden unter dem Namen Arcasversilberung Silber-Zink- bzw. Silber-Zink-Cadmiumniederschläge hergestellt, die glänzend und hart sein und nicht anlaufen sollen.

13. Verstählung (Eisenniederschläge). Die galvanischen Eisenniederschläge werden ihrer großen, durch Wasserstoffaufnahme bedingten Härte wegen meist als Verstählung bezeichnet. Sie werden hauptsächlich verwandt, um Druckplatten gegen die Abnutzung widerstandsfähiger zu machen. Vor der Vernickelung haben die Eisenniederschläge den Vorteil, daß sie sich durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure leicht ablösen und durch neue ersetzen lassen, wenn sie abgenutzt sind. Die Eisenniederschläge haben eine schöne mattgraue Farbe und rosten fast nicht. Auch in der Galvanoplastik (s. dort) finden Eisenniederschläge Verwendung.

Zur Herstellung der Bäder verwendet man als Eisensalz meist den Eisenvitriol, neben diesem auch das schwefelsaure Eisenoxyd, das Eisenammonsulfat, das Eisenchlorür und das Ferrobicarbonat. Als Leitungssalz verwendet man Chlorammonium, außerdem werden Zusätze von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcitrat, Weinstein und Zitronensäure gemacht. Nach Böttger läßt sich ein Eisenbad aus einer Lösung von Ferrocyankalium, Kalium-Natriumtartrat und Eisenvitriol herstellen, der man Natronlauge zusetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Berlinerblau verschwunden ist.

Die erstgenannten Eisenbäder arbeiten am besten, wenn sie schwach sauer sind, ohne freie Schwefelsäure zu enthalten. Um zu verhüten, daß sich freie Schwefelsäure bildet, hängt man Beutel mit Magnesiumcarbonat ein, werden die Bäder alkalisch, so korrigiert man mit Zitronensäure.

Die verwendete Stromdichte ist 0,1 bis 0,3 Amp./dm², die Badspannung 0,5 bis 2 Volt, die Stromausbeute 70 bis 75 Proz. (Weiteres über Eisenbäder s. unter Eisengalvanoplastik.)

Man deckt 2 bis 3 Minuten lang mit etwas kräftigerem Strom und sorgt durch Aufschlagen auf die Warenstangen für das Entweichen der Wasserstoffbläschen. Aufrühren darf man die Bäder des sich abscheidenden Schlammes wegen nicht, der das Arbeiten mit den Eisen-

bädern in hohem Grade erschwert. Man nimmt deshalb auch die Wannen reichlich tief, damit der Schlamm sich absetzen kann.

Die fertigen Waren werden in kochendem Wasser gespült, in heißen Sägespänen getrocknet und hierauf noch mehrere Stunden in einen auf etwas über 100° erhitzten Trockenofen gelegt.

Die Langbein-Pfanhäuser-Werke erzielen in einem auf 90°C erwärmtem Bade mit Zusätzen hygroskopischer Salze nach Franz Fischer bei hohen Stromdichten ein sehr gutes Elektrolyseisen.

14. Antimon- und Arsenniederschläge. Antimon- und Arsenniederschläge werden zum Färben anderer Metalle verwendet. Arsen gibt hellblaugraue bis stahlgraue (Grauglanzoxyd), Antimon stahlgraue bis blauschwarze Überzüge.

Auch ohne Strom (durch Eintauchen in die Lösungen) kann man Antimon- und Arsenniederschläge leicht herstellen. Für die Ausscheidung mit Hilfe des Stromes stellt man Bäder her aus Antimonchlorür, gelöst in Salzsäure oder Weinsäure, Schwefelantimon und Soda, oder Schlippechem Salz gelöst in Wasser.

Die Stromdichte ist 0,3 bis 0,4 Amp./dm², die dazu erforderliche Badspannung 2,5 bis 4 Volt, die Stromausbeute 95 Proz.

Für die Herstellung von Arsenniederschlägen verwendet man ein Bad, hergestellt aus einer Auflösung von arseniger Säure in Cyankaliumlösung mit Zusätzen von Natriumcarbonat oder Natriumpyrophosphat. Das Bad arbeitet mit 2,5 bis 3 Volt Spannung und 0,4 Amp./dm² Stromdichte; die Stromausbeute ist 99 Proz.

Man verwendet bei beiden Bädern entweder Kohle- oder Platinanoden.

Galvanoplastik.

Das von Jaköbi zuerst angewandte Verfahren bestand darin, daß von dem zu kopierenden Gegenstand zunächst auf galvanoplastischem Wege ein Negativ und mit dessen Hilfe erst ein Positiv hergestellt wurde. Dieses die doppelte Zeit erfordernde Verfahren wurde später dadurch vereinfacht, daß das Negativ in Gips, Wachs, Guttapercha, Leim oder dergl. oder auch in leicht schmelzbaren Metallen durch Abgießen, bzw. in weichen Metallen durch Abdrücken hergestellt wurde.

Die Herstellung der Formen.

1. Formen in Metall. Man kann diese, wie schon gesagt wurde, durch galvanoplastischen Abzug des Originals herstellen. Diese zur Vervielfältigung von gravierten Platten, Kupferstichen usw. noch oft verwendete Methode ergibt ein sehr scharfes Negativ, doch erfordert

die Herstellung des Negativs ebensoviel Zeit, wie die Herstellung des Positivs.

Einfacher und schneller kommt man zum Ziele, wenn man den zu reproduzierenden Gegenstand in Weichblei abdrückt. Das Verfahren eignet sich natürlich nur für ebene, gravierte Platten und für den sogenannten Naturselbstdruck. Man legt die zu reproduzierende Platte in eine Presse, darauf eine oxydfreie Bleiplatte (vorteilhaft sind auf der Rückseite geriffelte Platten), hierauf eine Stahlplatte und setzt das Ganze einem starken Druck aus. Da sich hierbei die Originalplatte leicht wirft, ist es besser, unter diese noch eine Kupferplatte zu legen; auch stärkere Lagen Papier werden, um den Druck elastischer zu gestalten, zwischengelegt. Ähnlich verfährt man beim Naturselbstdruck, durch den zarte Pflanzen (Moose, Algen, Blätter), Insekten, Schlangenhäute, Fischschuppen, auch Spitzen, in naturgetreuer Abbildung wiedergegeben werden sollen. Man legt die eventuell vorher sorgfältig getrockneten Gegenstände auf eine Bleiplatte, bedeckt sie mit einer Stahlplatte und setzt sie in der Presse einem starken Druck aus. Von dem Abdruck in der Bleiplatte macht man einen galvanoplastischen Abzug. Das Verfahren ist nicht mehr viel in Anwendung. Die Niederschläge lösen sich durch die verschiedene Ausdehnung der Metalle leicht von dem Bleinegativ ab, wenn man Matrize mit Niederschlag auf eine mäßig warme Eisenplatte oder ein Bad einer leicht schmelzbaren Legierung legt.

Gegenstände mit tiefer Prägung (Münzen u. dgl.) muß man, wenn man nicht ein galvanoplastisches Negativ herstellen will, in leichtflüssigen Legierungen (Newtons Metall, Roses Metall, Woods Metall, von Bibras Metall, Darcots Metall) abgießen. Der Gegenstand wird geölt und das Metall vorsichtig aufgegossen. Feinere Objekte lassen sich auf diese Weise allerdings nicht abformen.

Die Metallmatrizen werden an den Stellen, an denen sich kein Metall niederschlagen soll, mit Asphaltlack gedeckt, der vor dem Einbringen ins Bad gut erhärten muß. Die Bildfläche muß so vorbereitet werden, daß sich die Niederschläge leicht ablösen lassen. In manchen Fällen genügt Abreiben mit Fett oder Öl. Besser ist es, die Matrizen schwach zu versilbern und die Silberschicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber oder durch eine Lösung von Jod in Alkohol (1:20000) in Jodsilber zu verwandeln und einige Stunden der Einwirkung des Sonnenlichtes auszusetzen.

2. Formen in Guttapercha. Die Guttapercha, die frei von Sand und Holzspänen sein, beim Erwärmen nicht klebrig werden darf und beim Erkalten rasch erhärten muß, wird in heißem Wasser aufgeweicht und mit den Händen, die dabei häufig mit kaltem Wasser befeuchtet werden, so lange durchgeknetet, bis alle Klümpchen und Knötchen verschwunden sind. Dann formt man daraus eine 1 bis 2 cm starke Platte, die man auf der zum Abdruck bestimmten Seite sorgfältig graphitiert.

Das C
das S
reinig
mit d
unter
nochr

nieder
Erkal
zianis
Pech,
meist
Kesse
zwich
Wach
bis es
Wach

richtu
und M
falls
Auch
graph
auch
Wach
steile
versch

stark
legen
oder
man
gefett
ständ
Alaba
brei e

muß
einzel
lassen
Mante
gemac

Das Original wird mit Cicerostegen umgeben, im Schließrahmen durch das Schließzeug befestigt, durch Abbürsten mit Benzin sorgfältig gereinigt und gleichfalls graphitirt, worauf man die Guttaperchaplatten mit der graphitirten Fläche gegen das Original drückt und das Ganze unter die Presse bringt. Die fertige Guttaperchamatrix wird dann nochmals graphitirt.

3. Formen in Wachsmischungen. Das reine Wachs ist bei niedriger Temperatur spröde, bei höherer sehr weich und schwindet beim Erkalten stark. Man verwendet es deshalb mit anderen Stoffen, venezianischem Terpentin, Olivenöl, Talg, Asphalt, Stearin, Graphit, Burgunder Pech, Bleiweiß usw., gemischt.

Zum Schmelzen des Waxes hat man doppelwandige Kessel, die meist durch Dampf geheizt werden. Verwendet man eine unter dem Kessel befindliche Feuerung, z. B. Gas, so wird der Zwischenraum zwischen den doppelten Wänden mit Wasser gefüllt. Schon verwendetes Wachs muß vor der Wiederverwendung mehrere Stunden erhitzt werden, bis es vollständig von Feuchtigkeit befreit ist. Man muß deshalb zwei Wachserschmelzkessel haben.

Das gut geschmolzene Wachs gießt man in mit Aufhängevorrichtungen versehene Blechkästen, streicht es mit einem Lineal glatt und läßt es erstarren. Noch lauwarm wird es graphitirt, das gleichfalls graphitirte Original darauf gelegt und unter die Presse gebracht. Auch diese Wachsmatrizen werden nach dem Abformen nochmals graphitirt. Statt das Wachs in Blechkästen zu gießen, gießt man es auch auf mit Stegen eingeschlossene Blechtafeln. Zum Ebnen der Wachstafeln verwendet man auch Shavingmaschinen. Unebenheiten, steile Ränder u. dgl. werden nachträglich mit einer kleinen Stichflamme verschmolzen. Man nennt dies das Abdecken.

4. Formen in Gips. Wenn die abzuformenden Gegenstände stark unterschritten sind, so daß man die Form in mehrere Teile zerlegen muß, oder wenn die Originale der Hitze des geschmolzenen Waxes oder dem Druck der Presse nicht ausgesetzt werden dürfen, so kann man in Gips abformen. Der Gegenstand wird mit Leinöl leicht eingefettet oder graphitirt, mit einem Blech- oder bei kleineren Gegenständen mit einem Papiermantel umgeben, mit einem Brei von feinstem Alabastergips bestrichen und dann mit Gipsbrei umgossen. Der Gipsbrei erhärtet in etwa 10 Minuten.

Sollen komplizierte Gegenstände in Gips abgeformt werden, so muß man wie bei der Sandformerei verfahren. Das Objekt wird durch einzelne Kernstücke, die sich leicht abheben und wieder zusammensetzen lassen, eingehüllt. Die Kernstücke werden in einen gemeinsamen Mantel, die Schale, eingesetzt.

Die Gipsform ist porös und muß, ehe man sie ins Bad bringt, dicht gemacht werden. Große Formen überstreicht man mehrmals mit dickem

Leinölfirniß. Kleine Formen werden mit Wachs, Stearin oder einer Mischung ähnlicher Stoffe getränkt. Man taucht dabei die Form möglichst nur so weit in die geschmolzene Masse, daß die Bildfläche nach oben vorragt, die Form sich also von unten vollsaugt. Muß die Form ganz eingetaucht werden, so muß man das überflüssige Wachs von der Oberfläche entfernen. Man bringt die Form mit der Bildseite nach oben in den Trockenofen; das Wachs sickert dann nach unten. Hierbei schmilzt jedoch aus den höchsten Stellen das Wachs leicht ganz aus, weshalb es sich empfiehlt, die Oberfläche noch mit Guttaperchalack zu überziehen, den man durch Auflösen fein geschnittener Guttapercha in einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Äther und Benzol darstellt. Da die gewöhnlich verwendeten Wachsmischungen sich beim Erkalten ziemlich stark zusammenziehen und hierdurch oft gerade die Poren der Oberfläche schlecht ausfüllen, empfiehlt Greif ein Gemisch aus 70 Tln. Steinkohlenteerpech, 20 Tln. Reten (Methylpropylphenanthren) und 10 Tln. Naphtalin zu verwenden. Die Masse schmilzt bei 120°. Das Reten dehnt sich beim Erstarren aus, so daß diese Masse die Poren der Gipsform besser ausfüllt.

In gleicher Weise werden auch Gipsfiguren, die man mit einem Kupferniederschlag bedecken will, um ihnen schließlich das Aussehen einer Bronze zu geben, dicht gemacht.

5. Formen in Leim. Leimformen haben den Vorteil, daß sie sich leicht von stark profilierten, selbst unterschrittenen Objekten, infolge ihrer großen Elastizität lösen lassen. Man umgibt das abzuformende Objekt mit einem Mantel aus Gips oder Wachs und übergießt es dann mit der Leimmischung. Die Mischung stellt man her, indem man reinen Leim oder Gelatine in Wasser mehrere Stunden aufquellen läßt, auf dem Wasserbade erhitzt, bis man eine dünnflüssige Masse erhält und dann auf 1 Tl. Leim $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Tl. Glycerin zusetzt.

Die Leimformen quellen im Bade und lösen sich schließlich auf. Um ihnen das Lösungs- und Quellungsvermögen zu nehmen, müssen sie, vor dem Einbringen ins Bad, präpariert (gegerbt) werden. Man kann die Leimform in eine konzentrierte Tanninlösung oder einen Eichenlohabsud oder in eine 5proz. Lösung von Kaliumbichromat etwa eine halbe Stunde lang einhängen. Bei Verwendung der Kaliumbichromatlösung muß man die Formen nachträglich belichten. Man kann die betreffenden Substanzen auch der Leimlösung selbst zusetzen. Man nimmt z. B. auf 400 Tle. Wasser 50 Tle. Kandiszucker und 200 Tle. feinste Ledergelatine und setzt dieser Lösung 5 Tle. Tannin zu (größerer Tanninzusatz bringt Fällung hervor). Statt Tannin kann man auch 5 Tle. Kaliumbichromat zusetzen, muß dann aber die Chromleimlösung jedesmal frisch bereiten und im Dunkeln arbeiten. Die fertige Form muß belichtet werden. Auch dadurch, daß man die Leimformen mehrere Stunden in eine 3- bis 5proz. Lösung von Formaldehyd einlegt

und diese Lösung eintrocknen läßt, oder daß man die Formen den Dämpfen von Formaldehyd aussetzt, lassen, sie sich unlöslich machen. Leimformen müssen auf nassem Wege durch Metallisieren leitend gemacht werden, damit sie schnell zuwachsen. Dies ist bei Graphitierung weniger der Fall, da die Graphitierung nicht so gut leitet, auch ist die Leimform sehr empfindlich und wird beim Graphitieren leicht beschädigt.

6. Formen in Ölguttapercha. Die Ölguttapercha, mit der man gleichfalls sehr elastische Formen herstellen kann, erhält man, wenn man 20 Tle. Guttapercha, 9 Tle. Mineralöl und 6 Tle. Asphalt vorsichtig erhitzt. Das Original wird eingeölt, auf einer Eisenplatte so weit erhitzt, daß man es gerade noch anfassen kann und dann mit der auf dem Sandbade erhitzten Ölguttapercha übergossen. Nach dem Erstarren bringt man die Form in kaltes Wasser. Man gießt auch die erwärmte Ölguttapercha in kaltes Wasser und knetet sie zu einem steifen Teige, mit dem man das Original wie in der Kunstgießerei mit Sand und wie dies auch bei Herstellung der Gipsformen erwähnt wurde, einformt.

7. Überzugsgalvanoplastik. Das Galvanisieren von nicht-metallischen Gegenständen, wie z. B. Naturobjekten, Glas- und Tonwaren, Holzheften, Spitzen, Kinderschuh, Gipsfiguren, wird gleichfalls zur Galvanoplastik gerechnet, obwohl es sich hier nur um die Herstellung von metallischen Überzügen, nicht um die Herstellung selbständiger Metallgegenstände handelt. Die Überzüge müssen wesentlich stärker sein, als die in der Galvanostegie besprochenen, da der darunter befindliche Gegenstand in der Regel nur eine sehr geringe Festigkeit hat oder aber, wie beim Galvanisieren von Naturgegenständen, nachträglich oft auch zerstört werden muß. Man muß solche Gegenstände mit Wachs tränken, mit Guttaperchalack lackieren und dann mit Graphit, Bronzepulver oder auf nassem Wege leitend machen. Eingeschlossene Naturkörper werden entweder vorher mit Alkohol, Glycerin, Holzeisig, Alaun, Arsenik, Salicylsäure, Chloroform, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorkalcium, u. dgl. einbalsamiert oder nachträglich durch Erhitzen zerstört, wobei man an geeigneten Stellen Löcher in den Niederschlag machen und den Gegenstand, um ein Verziehen zu vermeiden, in Gips einbetten muß.

Das Leitendmachen der Formen.

Am gebräuchlichsten ist das Leitendmachen durch sorgfältiges Abbürsten mit ganz reinem, feingeschlämmtem Graphit. Um die Formen für Galvanos der graphischen Industrie zu graphitieren, hat man besondere Graphitiermaschinen mit rotierenden und gleichzeitig hin und her schwingenden Bürsten. Beim Graphitieren von Hand verwendet

man Bürsten, auch Pinsel mit weichen Haaren. Da Graphit kein besonders guter Leiter der Elektrizität ist, vermischt man ihn manchmal mit Bronzepulvern oder verwendet auch Bronzepulver für sich allein. Das Bronzepulver muß vor der Verwendung sorgfältig gereinigt werden. Man schüttelt es mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl. aus, wäscht mit diesem Stoff einige Male nach und behandelt das Pulver nach dem Trockenwerden mit verdünnter Schwefelsäure (1:10). Dann wäscht man tüchtig mit Wasser und wäscht mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff nach, damit das Pulver schnell trocknet. Da Bronzepulver auf Wachs schlecht haftet, muß man Wachsformen mit einem dünnen Lackanstrich versehen, oder man pinselt das Bronzepulver mit einer geeigneten Tinktur auf, die man z. B. erhalten kann, wenn man 100 g Guttapercha in 250 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen läßt und den sich bildenden Brei mit 250 ccm Benzol und 500 ccm Petroleumbenzin verdünnt. Man läßt die Flüssigkeit sich klären, gießt vom Bodensatz ab und setzt das Bronzepulver zu.

Eine andere, besonders bei der Silber- und Goldgalvanoplastik angewandte Methode, Formen leitend zu machen, ist die, Blattsilber, Blattkupfer u. dgl. auf das Objekt zu legen und die warme Guttapercha darüberzupressen, eventuell die Blattmetalle nachträglich mit einem weichen Pinsel gegen die Oberfläche der Form anzupressen.

Sehr empfindliche Formen, die das Leitendmachen auf trockenem Wege nicht vertragen, werden auf nassem Wege leitend gemacht. Die hierbei angewandten Verfahren beruhen in der Hauptsache auf der Erzeugung einer dünnen leitenden Schicht von Silber oder leitenden Silberverbindungen. Man benutzt eine Lösung von Silbernitrat in gleichen Teilen Wasser und absolutem Alkohol, oder eine Silbernitratlösung, die man bis zur Auflösung des anfangs entstehenden Niederschlages mit Ammoniak versetzt und dann mit etwa der gleichen Menge Alkohol mischt. Eine dieser Lösungen wird auf die zu metallisierende Form aufgepinselt oder bei sehr empfindlichen Formen darüber gegossen, worauf man die Form der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, die das Silbernitrat in Schwefelsilber verwandelt. Die Verwendung einer Phosphorlösung, durch die Phosphorsilber gebildet wird, bietet keine besonderen Vorteile und ist der Giftigkeit des Phosphors und der Selbstentzündlichkeit der Lösung wegen nicht zu empfehlen. Es gibt noch viele, sich an die in der Photographie angewandten Verfahren der Reduktion der Silbersalze anschließende Wege, die zum gleichen Ziele führen. Es sei von diesen ein von Langbein erprobtes Verfahren angeführt. Eine jodierte Kollodiumlösung, wie sie in der Photographie verwendet wird, wird mit dem gleichen Volumen Ätheralkohol verdünnt und rasch über die Form ausgegossen, wobei man durch geschicktes Wenden der Form dafür sorgt, daß sich diese überall mit einer hauchdünnen Kollodiumschicht bedeckt. Ist diese Haut im Erstarren, so taucht man die Form 2 bis 3 Minuten lang in eine verdünnte Silbernitrat-

lösum
silber
dem
von
Wass
gebra

galva
einer
sie d
nitra
sie h
Das
unter

werd
größ
Gege
besse
gleich
Nied
drah
zu a
Glied
sind,
Hohl
deran
der I
dem
bläsc
bewe
Hohl
räum
Strom
dräh
mit
Meta
fort.
Fühl
mäß
an d
flach

lösung (möglichst in einem dunkeln Raume); hierbei bildet sich Jod-silber. Nach Abspülen mit Wasser setzt man die Form einige Minuten dem Sonnenlichte aus und bringt sie zum Verstärken in eine Lösung von 50 g Eisenvitriol, 30 g Essigsäure und 20 g Alkohol in 1 Liter Wasser. Nach abermaligem Abspülen wird die Form sofort ins Bad gebracht.

Eine Abänderung des erstgenannten Verfahrens für die Überzugs-galvanoplastik ist die folgende: Man überzieht die Gegenstände mit einer Auflösung von Schellack in Alkohol und läßt gut trocknen, taucht sie dann etwa eine Minute lang in eine gesättigte Lösung von Silber-nitrat in 4 Tln. Wasser und 6 Tln. Alkohol und setzt sie, nachdem man sie hat abtropfen lassen, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus. Das Verfahren wird, nachdem die Gegenstände trocken geworden sind, unter Umständen mehrmals wiederholt.

Einhängen ins Bad.

Flache Matrizen müssen möglichst parallel den Anoden eingehängt werden. Je größer die Unebenheiten der Matrizenfläche sind, um so größer muß der Anodenabstand sein. Bei runden und stark plastischen Gegenständen ordnet man statt zwei parallelen Reihen von Anoden besser die Anoden rings um den Gegenstand herum, in möglichst gleichem Abstand von allen Teilen, an. Hohlformen, in denen ein Niederschlag gebildet werden soll, erhalten eine aus Platin- oder Blei-draht entsprechend der Innenform gebogene Anode, wobei man darauf zu achten hat, daß kein Kurzschluß entsteht. Auch Ketten, deren Glieder in durchbrochene Hülsen aus isolierenden Stoffen eingeschlossen sind, sind vorgeschlagen worden. Derartige Anoden schließen sich der Hohlform sehr gut an, ohne daß ein Kurzschluß eintreten kann. Bei derartigen Hohlformen ist hauptsächlich auch für genügende Erneuerung der Badflüssigkeit zu sorgen. Graphitierte Formen übergießt man vor dem Einhängen mit verdünntem Alkohol, damit das Ansetzen von Luft-bläschen verhütet werde. Um anhaftende Luftbläschen zu entfernen, bewegt man die Formen mehrmals im Bade hin und her; Formen mit Hohlräumen muß man im Bade so drehen, daß die Luft aus den Hohlräumen vollständig entweichen kann. Vor allen Dingen ist für eine gute Stromzuleitung zu sorgen. Man muß für genügend starke Aufhänge-drähte bzw. Blechstreifen sorgen und diese in ausreichende Verbindung mit der leitenden Oberfläche bringen. Die dünnen Graphit- bzw. Metallschichten leiten den Strom nicht leicht auf große Entfernungen fort. Bei größeren Objekten muß man deshalb an der Hauptzuleitung Fühler aus dünnem Draht anbringen, die man an verschiedenen gleich-mäßig verteilten Punkten der Oberfläche zur Auflage bringt, vor allem an den tieferliegenden, von den Anoden weiter entfernten Teilen. Bei flachen Matrizen von größerer Ausdehnung drückt man einen dicken

Draht oder Blechstreifen rings um die mit Niederschlag zu bedeckende Fläche in das Formmaterial ein, verbindet ihn gut mit der Aufhängevorrichtung und zweigt davon die Fühler ab. Bei der Überzugsgalvanoplastik muß man alle vorspringenden Teile des Objektes (Finger von Gipsfiguren u. dgl.) möglichst weit von der Anode weghängen, eventuell, nachdem der Niederschlag hier genügend stark ist, mit Decklack decken, da er an diesen Stellen leicht zu dick wird, wodurch die Objekte verunstaltet werden.

Fertigstellung der Arbeit.

Nachdem der Niederschlag fertig ist, spült man gut ab, schneidet die überwachsenen Ränder ab und löst den Niederschlag durch Unterschieben einer stumpfen Messerklinge von der Form. Bei komplizierten Gegenständen muß man die Form häufig verloren geben. Die Niederschläge werden dann gerade gerichtet und, wenn nötig, durch Hintergießen verstärkt. Man bestreicht sie auf der Rückseite mit Lötlwasser und verzinnt sie mit Stangenzinn oder Stanniol, umgibt sie, wenn die Hintergießung stärker sein soll, mit Stegen und gießt ein leicht schmelzbares Metall auf die verzinnte Fläche. Zum Hintergießen von Klischees verwendet man eine Legierung von 5 Tln. Zinn, 5 Tln. Antimon und 90 Tln. Blei. Klischees werden dann auf der Rückseite glatt gehobelt und auf Holzstöcken montiert. Große figürliche Objekte werden häufig in Teilformen hergestellt, die mit Säge und Feile zusammengepaßt und verlötet werden. Um die Lötstellen zu verbergen, kann man sie eventuell durch einen dünnen Kupferniederschlag nachträglich bedecken. Mit galvanoplastischen Überzügen versehene Gegenstände, die gewöhnlich gefärbt werden sollen, muß man sorgfältig trocknen. Die zum Dichtmachen verwendeten Stoffe kann man vielfach wieder teilweise aufschmelzen und aufs neue verwenden. Doch dürfen sie, wenn die Gegenstände gefärbt werden sollen, nicht in den Poren des Metallniederschlags sitzen bleiben, da dies die Färbung erschwert.

Galvanoplastische Nickelniederschläge werden im sauren Kupferbade verstärkt und dann wie gewöhnliche Kupferklischees hintergossen. Galvanoplastische Eisenniederschläge verkupfert man zunächst im cyanalkalischen Kupferbade oder vernickelt sie auch und verstärkt sie dann gleichfalls im sauren Kupferbade.

Die Bäder für Galvanoplastik.

1. Kupfergalvanoplastik. Zur Verwendung kommt das saure Kupferbad, und zwar löst man gewöhnlich 20 kg eisenfreien kristallisierten Kupfervitriol in 100 Liter Wasser und setzt 2 bis 8 kg arsenfreie Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. zu, meist etwa 3 kg. Je nach der verwendeten Stromstärke, der Entfernung der Waren von den Anoden,

der B
Nieder
die K
wegun
bildun
gestell
gering
zusatz
bei Sch
körnig
wurde
dichte
Mit F
Nieder
und g

15 Pro
15 Pro
20 Pro
20 Pro

setzun
2 Am
liche
Elekt
eine s
sich d
Die A
abstan
Vertie
und K
beweg
um d
Elekt
Niede
Subst
mater
dann
oxydu
stoffü

der Beschaffenheit der Formen und den Anforderungen, die an den Niederschlag gestellt werden, sind der Schwefelsäurezusatz und auch die Konzentration der Kupfervitriollösung zu ändern. Auch die Bewegung des Bades ist von günstigem Einfluß auf die Niederschlagsbildung. Versuche, die v. Hübl, Förster und Seidel hierüber angestellt haben, hatten, kurz zusammengefaßt, folgende Ergebnisse: Bei geringer Stromdichte ergaben 5proz. Lösungen ohne Schwefelsäurezusatz weniger brüchige Niederschläge als konzentriertere Lösungen, bei Schwefelsäurezusatz erhält man aber mit großen Stromdichten feinkörnigere Niederschläge als in neutralen Bädern. Für Kupferdruckplatten wurde eine 20proz. Lösung mit 3 Proz. Schwefelsäure und eine Stromdichte von 1,3 Amp. pro dm^2 als günstigstes Verhältnis festgestellt. Mit Erhöhung der Temperatur nahmen Festigkeit und Zähigkeit des Niederschlages zu, die Zähigkeit aber nur bis 40°C . Die geringsten und größten anwendbaren Stromdichten wurden wie folgt ermittelt:

Zusammensetzung des Bades	Geringste und größte Stromdichte in Amp./ dm^2	
	Bad in Ruhe	Bad in Bewegung
15 Proz. Kupfervitriol, ohne Schwefelsäurezusatz	2,0—3,9	3,9—5,2
15 Proz. Kupfervitriol, mit 6 Proz. Schwefelsäure	1,5—2,3	2,3—3,0
20 Proz. Kupfervitriol, ohne Schwefelsäurezusatz	3,4—5,1	5,1—6,8
20 Proz. Kupfervitriol, mit 6 Proz. Schwefelsäure	2,0—3,0	3,0—4,0

Durchschnittlich ergibt sich für die oben gegebene Badzusammensetzung bei in Ruhe befindlichen Bädern eine Stromdichte von 1 bis 2 Amp./ dm^2 , bei bewegten Bädern 2 bis 3 Amp./ dm^2 . Die erforderliche Badspannung schwankt dabei je nach Badzusammensetzung und Elektrodenabstand zwischen 0,5 und 1,5 Volt. Der Niederschlag soll eine schöne Rosafarbe haben; wird er braun und grobkörnig — es zeigt sich dies zuerst an den Rändern —, so ist die Stromdichte zu verringern. Die Anodenfläche nimmt man gleich der Warenfläche, als Elektrodenabstand mindestens 5 cm, bei Gegenständen mit großen Erhöhungen und Vertiefungen aber mehr. An den Anoden bildet sich ein aus Kupfer und Kupferoxydul bestehender Schlamm, den man täglich abbürstet. Bei bewegten Bädern ist es zu empfehlen, die Anoden in Beutel einzunähen, um diesen Schlamm zurückzuhalten. Die Anoden sollen aus reinstem Elektrolytkupfer sein, da unreine Anoden leicht zur Bildung spröder Niederschläge führen. Ungünstig wirkt es auch, wenn sich organische Substanzen, z. B. ungeeignete Isolationsmittel der Drähte oder Matrizenmaterial (Gelatine, Lack, Kautschuk), im Bade auflösen; man erhält dann brüchige Niederschläge.

Bei der Verwendung hoher Stromdichten ist es wichtig, Kupferoxydulverbindungen fern zu halten, was durch den Zusatz von Sauerstoffüberträgern (Salpetersäure, Persulfate) erreicht wird.

Der Umstand, daß die Bildung eines Klischees von solider Stärke (mindestens 1,5 mm) im gewöhnlichen Kupferbade etwa 5 Stunden dauert, gerade bei diesem Zweige der Galvanoplastik aber oft schnelleres Arbeiten sehr wünschenswert ist, führte zur Ausarbeitung eines besonderen Verfahrens, der Schnellgalvanoplastik. Beim gewöhnlichen sauren Kupferbade wird das Kupfer größtenteils sekundär durch die Wasserstoffionen der Schwefelsäure abgeschieden. Dies bringt bei Anwendung großer Stromdichten die Gefahr mit sich, daß der Niederschlag durch Wasserstoffeinschluß spröde oder gar sandig und unzusammenhängend wird. Deshalb darf bei der Schnellgalvanoplastik der Schwefelsäuregehalt der Bäder nur gering sein. Dafür muß die Konzentration der Kupfervitriollösung größer sein, was die Gefahr der Ausscheidung von Kristallen mit sich bringt. Man muß deshalb die Bäder auf etwas höherer Temperatur, etwa 25 bis 28° C halten. Bei den hohen Stromdichten, mit denen man arbeitet, kann aber die Temperatur auch leicht zu hoch steigen. Man legt deshalb Bleischlangen ins Bad, durch welche man, je nach Erfordernis, Dampf zum Zwecke der Erwärmung oder Wasser zum Zwecke der Abkühlung leiten kann. Da die zwischen Anoden und Matrizen befindlichen Badschichten infolge der schnellen Kupferabscheidung leicht metallarm werden, muß man durch Bewegung der Bäder, die durch Rührwerke oder durch Einblasen von Luft erfolgen kann, dafür sorgen, daß sie durch frische Lösung ersetzt werden. Wegen der angewandten hohen Stromdichten ist auch für Stromzuleitungen von ausreichendem Querschnitt Sorge zu tragen. Die Reaktion der Bäder muß häufig mit Kongopapier geprüft werden, da wegen des geringen Schwefelsäuregehaltes leicht eine Verarmung der Bäder an Schwefelsäure eintritt. Man muß dann vorsichtig Schwefelsäure zusetzen. Als Anoden verwendet man möglichst nur gewalztes Kupfer. Vorteilhaft ist es, die Matrizen in einem gewöhnlichen sauren Kupferbade „zugehen“ zu lassen, ehe man sie ins Schnellgalvanoplastikbad bringt. Will man dies vermeiden, so kann man ein besseres Zugehen durch Zusatz von 5 bis 10 g Alkohol pro Liter Bad erzielen. Für flache Prägungen wird ein Bad empfohlen, das man durch Auflösen von 30 bis 34 kg Kupfervitriol in 100 Liter Wasser mit Zusatz von 0,2 kg Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. erhält. Dieses Bad arbeitet mit Stromdichten bis zu 8 Amp./dm², so daß man solide Klischees in 1½ bis 2 Stunden herstellen kann. Die erforderliche Badspannung ist bei 5 bis 6 cm Elektrodenentfernung ungefähr 6 Volt. Für tiefere Prägungen nimmt man etwa 25 kg Kupfervitriol auf 100 Liter Wasser mit 0,7 bis 0,8 kg Schwefelsäurezusatz und geht mit der Stromdichte möglichst nicht über 5 Amp./dm².

Als Wannen kommen für saure Kupferbäder die Steinzeugwannen und die mit Blei ausgeschlagenen Holzwannen in Verwendung.

2. Eisengalvanoplastik. Kupfergalvanos sind sehr weich, sie nutzen sich schnell ab. Deshalb überzieht man sie häufig mit Niederschlägen härterer Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen). Die Eisenniederschläge

sind s
solche
Auch
beson
halb C
und f
allen
große
wenig

ammo
Meng
saure
nach
säure
die A
carbo
neutr
negat
0.25
entwi
schei
Bewe
Schla
nehm
Mitte
nehm
strah
sich
Erwä

richt
tisch
empf
bei h

wozu
kalis
bade

ist,
zune
Schw
geno
Auft

sind sehr hart, weshalb man sie meist als Verstählung bezeichnet. Durch solche Überzüge leiden aber die Feinheiten der Zeichnung des Klischees. Auch zeigt es sich, daß bei Eisenniederschlägen die erste Schicht von besonderer Härte und von besonders feinem Gefüge ist. Man hat deshalb Galvanos direkt aus Eisen hergestellt. Bei diesen ist dann die harte und feine erste Schicht Druckseite, auch erhält man das Galvano mit allen Feinheiten. Die Herstellung von Eisengalvanos bot aber ziemlich große Schwierigkeiten, weshalb die Eisengalvanoplastik verhältnismäßig wenig in Anwendung kam.

Als Bäder verwendet man Lösungen von Eisenvitriol oder Eisenammoniumsulfat (15 kg auf 100 Liter Wasser) mit Zusätzen wechselnder Mengen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlorammonium, zitronensaurem Natron usw., ferner Lösungen von Eisenchlorür, Ferrocyanat, nach Jordis auch Lactatbäder. Um das Auftreten freier Schwefelsäure zu verhüten, verwendet man leicht lösliche Anoden und nimmt die Anodenfläche möglichst groß, auch kann man Beutel mit Magnesiumcarbonat in das Bad hängen, um auftretende Schwefelsäure sofort zu neutralisieren. Als Matrice dient ein versilbertes und jodiertes Kupfernativ. Die angewandten Stromdichten schwanken zwischen 0,1 und 0,25 Amp./dm², der Strom ist so zu regulieren, daß keine Wasserstoffentwicklung an den Matrizen bemerkbar ist. Um dennoch sich abscheidende Wasserstoffbläschen zu entfernen, soll das Bad in kräftiger Bewegung gehalten werden, was allerdings durch den sich bildenden Schlamm erschwert wird. Man muß deshalb ausreichend tiefe Wannen nehmen, damit der Schlamm nicht zu stark aufgerührt wird. Andere Mittel zur Entfernung der Wasserstoffbläschen sind häufiges Herausnehmen der Matrizen aus dem Bade, ev. Abspülen durch einen Wasserstrahl, regelmäßiges Unterbrechen des Stromes, so daß die Gasbläschen sich abscheiden können, ehe sich aufs neue Niederschlag bildet; auch Erwärmung des Bades ist günstig.

Über ein von Cowper Coles angegebenes Eisenplastikbad berichtet die Elektrochem. Zeitschr. 1909; jedoch hat man bisher von praktischen Erfolgen nichts gehört. Die Langbein-Pfanhauser-Werke empfehlen ein von Prof. F. Fischer (Berlin) erfundenes Bad, welches bei hoher Stromdichte sehr reine Eisenniederschläge geben soll.

Die Niederschläge werden gewöhnlich 0,05 mm stark ausgeführt, wozu man drei bis fünf Tage braucht. Dann werden sie im cyanalkalischen Kupferbade verkupfert oder vernickelt und im sauren Kupferbade verstärkt.

Eisenniederschläge blättern leicht ab, was darauf zurückzuführen ist, daß das Eisen erhebliche Mengen Wasserstoff aufnimmt, die mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Auch Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium werden vom Elektrolyteisen aufgenommen. Die Kohlenstoffaufnahme wird von manchen durch das Auftreten kohlenstoffhaltiger Kolloide, von anderen durch die Auf-

nahme kohlenstoffhaltiger Gase (Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetylen) erklärt.

Bei den obengenannten, älteren Eisenbädern waren nur sehr niedrige Stromdichten verwendbar, bei höherer Temperatur nimmt aber der Wasserstoffgehalt des Eisens ab; er erreicht bei 75°C sein Minimum. Außerdem nimmt der Wasserstoffgehalt des Eisenniederschlags ab, wenn der Säuregehalt des Bades zunimmt. Man arbeitet jetzt mit hochkonzentrierten Ferrochlorid- oder Ferrosulfatlösungen bei Temperaturen über 70°C und mit Stromdichten von 3 bis 4 Amp./dm². Man kann in den neueren Eisenbädern ohne Schwierigkeit Niederschläge von 10 mm Stärke und mehr herstellen und die Eisengalvanoplastik zur Herstellung von Prägeplatten, Dynamoblechen usw. verwenden.

Eine Anzahl neuerer Eisenbäder arbeiten mit kresolsulfosaurem Eisen (Cowper Coles), suspendiertem Eisenoxyd als Depolarisator, heizbarer Kathode, Zusatz hygroskopischer Salze (Fz. Fischer, Langbein-Pfanhauser-Werke) usw. Das letztere Bad gibt ein außerordentlich reines, nach dem Ausglühen sehr weiches Eisen und arbeitet mit sehr hohen Stromdichten: 20 bis 30 Amp./qdm.

3. Nickelgalvanoplastik. Auch das Nickel wird, wie das Eisen, verwendet, um Klischees von größerer Härte, auch von größerer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung mancher Druckfarben herzustellen. Dickere Nickelniederschläge lassen sich aber nur bei sehr sorgfältiger Stromregulierung erzielen, da sie sich sonst leicht aufrollen und abblättern. Ein kaltes Nickelplastikbad, aus 4 kg Nickelsulfat und 3,5 kg zitronensaurem Natron pro 100 Liter Wasser bestehend, arbeitet mit Stromdichten bis 0,2 Amp./dm². Die erforderliche Badspannung beträgt bei 10 cm Elektrodenabstand 2,5 Volt, die Stromausbeute 93 Proz. Die Herstellung eines Niederschlages von 0,2 mm Stärke erfordert in diesem Bade die Zeit von sechs Tagen.

Nach den Versuchen Försters darf man in neutralen Lösungen von 30 g und mehr Nickelgehalt im Liter (z. B. 145 g Nickelvitriol pro Liter) bei Temperaturen von 75 bis 90°C mit Stromdichten von 2 bis 5 Amp./dm² arbeiten, so daß man Nickelklischees ebenso schnell als Kupferklischees herstellen kann. Langbein empfiehlt für diesen Zweck ein Bad, welches auf 100 Liter Wasser 35 kg Nickelsulfat, 18 kg Magnesium- oder Natriumsulfat enthält und mit Essigsäure schwach angesäuert ist. Wichtig ist, daß Nickelgalvanoplastikbäder eisenfrei sind und daß die bei Vernickelungsbädern üblichen Ammoniumsalze vermieden werden.

Von Guttapercha oder Wachsmatrizen rollen sich die Nickelniederschläge meist ab. Man stellt deshalb von diesen ein Kupfernegativ her, versilbert und jodiert dieses und schlägt hierauf das Nickel nieder. Der Niederschlag wird im sauren Kupferbade verstärkt und hintergossen. Um das Abrollen von Guttapercha- und Wachsmatrizen zu vermeiden,

kann man das Bild nach Langbein auch mit Nuten umgeben, die nach der Bildseite zu unterschritten sind, oder mit Metalleisten, auf denen der Rand des Nickelniederschlags festhaftet.

Die Niederschlagsarbeit darf nicht unterbrochen werden. Die Bäder sind in schwacher Bewegung zu halten, ev. durch Erwärmen. Das Bad darf nicht sauer werden; zu stark alkalische Reaktion korrigiert man mit verdünnter Schwefelsäure. Die Anodenfläche soll möglichst groß sein, am besten werden gewalzte Anoden verwendet. Statt die Bäder in schwacher Bewegung zu erhalten, kann man die Matrizen der Reihe nach auf einen Augenblick aus dem Bade herausheben, damit sich die Gasbläschen ablösen.

Langbein empfiehlt ein durch D. R.-P. Nr. 134 736 geschütztes Bad aus ätherschwefelsauren Salzen, mit dem man auch auf Guttapercha- und Wachsmatrizen starke Nickelniederschläge herstellen kann.

Galvanoplastische Nickelniederschläge werden auch zur Herstellung der Matrern für Schriftgießer verwendet, da die Kupfermatern sehr schnell oxydieren.

4. Silber- und Goldgalvanoplastik. Für die Silber- und Goldgalvanoplastik verwendet man cyankalische Bäder, wie für die Versilberung und Vergoldung, nur mit größerem Metallgehalt, z. B. für Silbergalvanoplastik ein Bad mit 50 g Feinsilber im Liter, für Goldgalvanoplastik ein Bad mit 30 g Feingold im Liter. Das erstgenannte Bad arbeitet mit 0,3 Amp./dm² Stromdichte und braucht bei 10 cm Elektrodenabstand 0,5 Volt Spannung, das Goldbad arbeitet mit 0,1 Amp./dm² Stromdichte und 0,4 Volt Spannung bei 10 cm Elektrodenabstand.

Da cyankalische Lösungen alle fetten Substanzen angreifen, muß man Metall- oder Guttaperchaformen verwenden. Das Leitendmachen mit Graphit genügt nicht. Man verwendet zum Leitendmachen der Matrizen Silberpulver oder dünne Silber- und Goldblättchen. Statt dessen kann man auch die Form im Kupferbade mit einer dünnen Kupferhaut decken, die man später wieder weglöst, vom Goldniederschlag mittels Salpetersäure, vom Silberniederschlag durch Einhängen als Anode in ein schwefelsaures Bad.

Die Kupferraffination.

Von Lawrence Addicks (Perth Amboy, N.-J.).

Deutsch von Hugo Krause (Iserlohn).

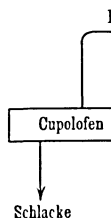
Einleitung.

Der Ausdruck „Kupferraffination“ umschließt im allgemeinen die Trennung von Kupfer, Silber und Gold, die im Blasenkupfer enthalten sind. Der Hauptteil der Weltkupfererzeugung wird durch das Bessemern in den Zustand des Blasenkupfers gebracht und in Barren angeliefert, die von Verunreinigungen verhältnismäßig frei und für die elektrolytische Reinigung gut geeignet sind.

Der Raffinierungsprozeß selbst zerfällt naturgemäß in drei Hauptteile: 1. Herstellung der Anoden aus dem Blasenkupfer, 2. elektrolytische Raffinierung dieser Anoden, 3. Umschmelzen der Kathoden in die handelsübliche Form. Während diese Abhandlung in der Hauptsache auf den zweiten oder elektrolytischen Teil beschränkt ist, wird dennoch eine kurze Betrachtung der in die übrigen Teile des Prozesses einführenden Faktoren für eine befriedigende Erörterung des Gegenstandes erwünscht sein. Der elektrolytische Prozeß selbst umfaßt eine dreifache Scheidung. Der Inhalt der Anode tritt ein: 1. in die Kathode, 2. in den Elektrolyten, 3. in den Anodenschlamm. Diese drei Phasen des Gegenstandes sollen betrachtet werden in bezug auf die Qualität der Kathoden, die Reinigung des Elektrolyten und die Raffinierung des Schlammes.

Vor der erfolgreichen Anwendung des Prinzips des Bessemerkonverters auf die Metallurgie des Kupfers boten sich der elektrolytischen Raffination manche Schwierigkeiten, welche jetzt nicht mehr zu fürchten sind. Das Hauptproblem war die Beseitigung des Arsens, das vom Flammofenkupfer in Beträgen, die zwischen 1 und 3 Proz. schwanken, mitgeführt wird. Gutes Konverterkupfer ist gewöhnlich sehr arsenarm — 0,05 bis 0,10 Proz. — infolge der stark oxydierenden Wirkung während der ersten Stufen des Konverterblasens.

Die elektrolytischen Prozesse sind im allgemeinen für die metallurgische Behandlung unreinen Materials nicht geeignet, da die Lösung der Anode und in weiterer Folge die Zersetzungsspannung des sich



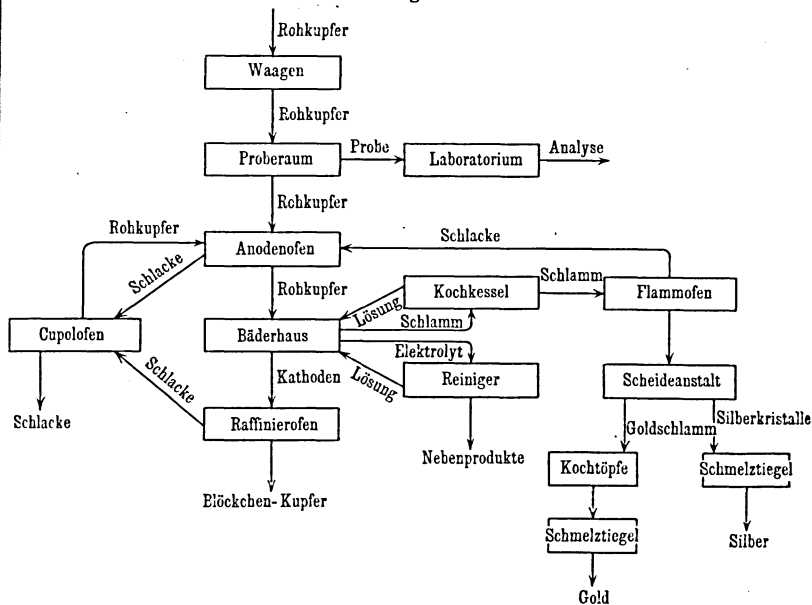
so hat
physik
ferner
Verwe
abfall
werfen
oder I
liefer
Forma
trächtl
Teilen
die Fo

ergebe
Wesen
der ele
D
unter
zesses
Konve
ständig

ergebenden Elektrolyten von den Verunreinigungen abhängig sind. Wesentliche Verunreinigungen des Elektrolyten vergrößern die Kosten der elektrolytischen Scheidung außerordentlich.

Das Gießen der Anoden unmittelbar aus dem Konverter ist auch unter möglichster Anpassung an die besonderen Bedingungen des Prozesses mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Wenn die Charge im Konverter weit genug verblasen wird, um die Verunreinigungen vollständig zu oxydieren und ein erstklassiges Blasenkupfer zu erhalten,

Fig 1.



Schematische Darstellung des Prozesses.

so hat sie das Stadium überschritten, welches einen Guß mit guten physikalischen Eigenschaften geben kann. Eine Konverteranode wird ferner immer etwas unregelmäßig in der Dichte sein; nach längerem Verweilen in den Bädern wird sie einen hohen Prozentsatz von Anodenabfall geben und einen Anodenschlamm mit hohem Kupfergehalt abwerfen. Es ist deshalb üblich, in die Raffinerie ziemlich dicke Roh- oder Konverterkupferplatten von ungefähr $45\text{ cm} \times 70\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ zu liefern, im Gewicht von etwas über 150 kg. Dies ist ein gebräuchliches Format, gilt als handlich und die Form ist derart, daß sie eine beträchtliche Aussaigerung des Gold- und Silbergehaltes in verschiedenen Teilen des Gusses vermeidet, eine höchst wichtige Frage in bezug auf die Form.

Es wird zweckmäßig sein, dem Kupfer durch die Anlage zu folgen, um dabei die Bedingungen, die den elektrolytischen Prozeß beeinflussen, zu erörtern. Er ist in Fig. 1 (a. v. S.) schematisch dargestellt.

Wertberechnung.

Die ersten Operationen sind natürlich die Wägung und Prüfung des Rohkupfers zum Zwecke einer genauen Kalkulation. Moderne Wagen ergeben bei sorgfältiger Handhabung eine große Genauigkeit. Es ist gebräuchlich, das Kupfer in Partien von 5 bis 10 t über zwei vollständig voneinander unabhängige Wagen laufen zu lassen, wobei man eine Übereinstimmung auf 0,5 kg erzielt. Dies gibt die Basis für eine Genauigkeit von wenigstens 0,01 Proz., die ebensogut und wahrscheinlich genauer ist, wie die der analytischen Bestimmungen an der Durchschnittsprobe.

Von den Kupferbarren werden Proben durch Bohren genommen. Die so erhaltenen Bohrspäne werden zerkleinert und geviertelt, um eine Probe für die Analyse zu erhalten. Die jetzt ganz allgemein im Gebrauch befindlichen Methoden der Probenahme stützen sich auf eine große Zahl von Einzelerfahrungen und werden in allen großen Raffinerien mit Ausnahme von unbedeutenden Einzelheiten gleichartig angewandt.

Der erste Grundsatz ist, beim Gießen der Platten zu große Dicke zu vermeiden. Das geschmolzene Kupfer folgt wohlbekannten Erstarrungsgesetzen und läßt den an Verunreinigungen, zu denen auch Silber und Gold gehören, reichsten Teil zuletzt erstarren. Je dicker der Guß, um so langsamer die Abkühlung und um so größer die Saigerung.

Der zweite Grundsatz ist, die Saigerungerscheinungen dadurch zu neutralisieren, daß man jeden Barren nach einem vorbestimmten Plane an einem anderen Teile der Oberfläche anbohrt. Die Oberfläche ist nur daraufhin zu prüfen, daß jedes Loch vollständig durch den Barren hindurch gebohrt ist. Diese Methode, die man die Schachbrettmethode genannt hat, gründet sich auf die Voraussetzung, daß das Loch genau die Fläche eines Rechtecks repräsentiert, in dessen Mittelpunkt es gebohrt ist. Es ist klar, daß die Genauigkeit dann absolut würde, wenn die Oberfläche so klein ist, daß sie die gleiche Ausdehnung wie das Loch selbst hat. Im allgemeinen ist es ausreichend befunden worden, wenn bei der Anlage der Schablone Löcher von 13 mm Durchmesser 35 mm voneinander entfernt gesetzt werden. Dies würde auf die Oberfläche eines Barrens der angegebenen Abmessungen 240 Löcher ergeben, oder es würde erfordern, daß man 240 Barren anbohrt, der Schablone nach in jeden ein gegen das vorangehende verlagertes Loch. Dieser Abstand ist auch für das reichste Material klein genug. Für ärmere Barren, welche regelmäßiger erstarren, kann die Zahl der Löcher

mit S
Fällen
ganze

als p
daß s
auf d
und d
geboh
bietet

Tiefm
von o
wird.
versc
ander
zuwei
schied
meist
elimini

Bohrs
stahlp
Diese
fordern
ein 1,

N
schme
ihren
fassen
liegt
talls s

I
Schme
gespro
bildun
oxydu
unrein
mit H
wasser

I
Zink
A 51

mit Sicherheit auf ungefähr 160 reduziert werden; es ist in solchen Fällen auch üblich, entsprechend wechselweise Stück für Stück der ganzen Barrenzahl zu bohren.

Die dritte Vorbeugungsmaßregel, die wahrscheinlich mehr theoretisch als praktisch ist, ist die, die Löcher der Schablone so anzuordnen, daß sie die Mittellinie oder Achse des Barrens kreuzen. Sie beruht auf der Überlegung, daß das Zentrum die zuletzt erkaltende Region und deshalb am reichsten an Gold und Silber ist, und daß ein hier gebohrtes Loch eine reichere Probe geben wird, als die Oberfläche darbietet.

Es ist deshalb auch üblich geworden, eine sogenannte Hoch- und Tiefmethode zu gebrauchen, wonach die Hälfte der Barren senkrecht von der Gußoberfläche aus, die andere Hälfte umgekehrt angebohrt wird. Es wurde gefunden, daß man zuweilen von demselben Material verschiedene Resultate erhielt, je nachdem man es von der einen oder anderen Seite anbohrte. Zuweilen gibt die Oberschicht höheren Gehalt, zuweilen die Bodenschicht. In besonderen Fällen drängen sich verschiedene Erklärungen auf, aber die eigentlichen Ursachen scheinen meist dunkel und der sicherste Weg ist, die Fehlerquelle dadurch zu eliminieren, daß man einen guten Durchschnitt nimmt.

Die oben erörterte Probenahme aus 50 t Barren wird 5 oder 6 kg Bohrspäne ergeben, welche in einer Mühle, am besten mit Manganstahlplatten, zerkleinert werden, um die großen Späne zu zerbrechen. Diese Menge wird dann durch Vierteln auf die für die Analyse erforderliche Menge reduziert und diese weiter zerkleinert, bis sie durch ein 1,25 mm-Sieb geht.

Herstellung der Anoden.

Nach der Probenahme gehen die Barren direkt zu den Anodenschmelzöfen, Flammöfen mit hoher Decke und breiter Chargiertür. In ihren Abmessungen sind sie Jahr um Jahr schnell gewachsen. Sie fassen gegenwärtig in den neuesten Anlagen 150 bis 200 t. Die Decke liegt nahezu 2,5 m über dem Herd. Als Tiefe des geschmolzenen Metalls sind ungefähr 0,6 m üblich.

Der Prozeß dauert 24 Stunden. Er besteht im Beschicken, Schmelzen, Blasen, Abschäumen, Polen und Gießen oder metallurgisch gesprochen: Schmelzen, Oxydieren, Hervorrufen einer starken Schlackenbildung auf dem geschmolzenen Metall durch das entstehende Kupferoxydul, mechanische Entfernung der abgeschiedenen oxydierten Verunreinigungen und Reduktion des überschüssig gebildeten Kupferoxyduls mit Hilfe von während des sogenannten Polens entwickelten Kohlenwasserstoffgasen.

Diese Behandlung entfernt wirksam allen Schwefel, Eisen, Blei, Zink und andere leicht oxydierbare Verunreinigungen. Sie ist nur

teilweise wirksam bei Nickel, Arsen, Antimon und Wismut. Wenn beträchtliche Mengen dieser Elemente zugegen sind, kann etwa die Hälfte entfernt werden, ist aber weniger als 0,5 Proz. zugegen, so ist die Ausscheidung sehr ungenügend. Wahrscheinlich sind dabei Arsenate und andere Verbindungen zu spalten.

Gewöhnlich wird der Ofen während des Nachmittags beschickt. Chargierkrane sind nicht im Gebrauch, obwohl sie jetzt mit bemerkenswertem Erfolg beim Kathodenschmelzen angewandt worden sind und zweifellos für diesen Zweck angewandt wurden, lange bevor die Raffinerien mit-Schmelzöfen von großem Tonnengehalt arbeiteten. Das Chargieren von Hand dauert 3 bis 4 Stunden, während welcher Zeit der Ofen beträchtliche Wärmemengen verliert. Das Rohkupfer wird Stück für Stück mit einer langen Schaufel eingeführt und eng in den Ofen gepackt, bis dieser bis zur Decke angefüllt ist. Die Arbeiter entwickeln bemerkenswerte Geschicklichkeit im Unterbringen der Kupferbarren, ohne Raum zu verlieren. Der Ofen wird dann stark angeheizt und die Charge in 6 bis 8 Stunden geschmolzen. Man heizt mit direktem Scharffeuer von guter Steinkohle. Die beste Regulierung des Ofens erhält man durch Vereinigung von natürlichem und künstlichem Zug, wobei man einen Abhitzekeßel zwischen Ofen und Exhaustor anbringen kann.

Ist die Charge vollständig flüssig, so bläst man komprimierte Luft unter die Oberfläche des Bades bis das Kupfer mit dem gebildeten Kupferoxydul praktisch gesättigt ist. Kupferoxydul ist ein wirksames, schlackenbildendes Mittel. Ein gewisser Teil der kleinen Menge von Verunreinigungen, die im Blasenkupfer vom Konverter her zurückgeblieben sind, wird durch dasselbe oxydiert und schäumt auf. Der Abbrand der sauren Auskleidung des heißen Ofens verbindet sich mit dem Kupferoxydul zu einer schmelzbaren Silikatschlacke von 20 bis 50 Proz. Kupfergehalt. Die Schlacke schäumt zuerst auf, um sich dann in eine dünne Oberflächenschicht zusammenzuziehen, wenn eine Lage von Holzkohle, Koks oder Anthrazit auf das Bad gegeben wird, das sodann der reduzierenden Wirkung von Kohlenwasserstoffgasen durch kurzes, kräftiges Polen mit grünem Holz unterworfen wird. Diese reduzieren schnell den Überschuß des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer. Das Kupfer ist dann fertig zum Gießen. Bei sehr reinem Material kann die Oxydation mit komprimierter Luft weggelassen werden, die Operation ist dann in Wirklichkeit nur ein Schmelzen, Entfernen von Spuren von Schwefel und Eisen, gefolgt von einem geringfügigen Polen, das notwendig ist, um die Einwirkung der mehr oder weniger oxydierenden Atmosphäre auszugleichen. Während des Gießens wird das Bad durch die obenauf schwimmende Kohlen-schicht wirkungsvoll gegen Verbrennen geschützt.

Der Guß wird fast allgemein mit Hilfe eines Gießwagens ausgeführt. Der sogenannte Walkerwagen ist hierfür der gebräuchlichste.

Das
horiz
Form
die h
ersta
heber
gekü
tiche
wie
derso
Ano
ganz
wirts
zwun
Pers
Kur

lytis
beric
ergü
Raff

den
gew
hat.
die
der
Sch
grö
lyte
Für
run
For
daz
lan
wur
Die
dün
Qu
din
von
gro

Das Kupfer wird in Mengen von 30000 kg pro Stunde in offene horizontale Formen aus Gußeisen oder Kupfer gegossen. Während die Form in Stellung vor den Ofen gebracht wird, nimmt eine Gießpfanne, die hydraulisch bedient wird, das flüssige Metall auf. Sobald der Guß erstarrt ist, werden die Anoden durch hydraulische oder Drucklufthebeapparate aus den Formen gehoben und durch Eintauchen in Wasser gekühlt. Die Kühlbottiche haben dieselben Abmessungen wie die Bottiche für die Elektrolyse. Die Anoden werden in derselben Reihenfolge, wie sie aus den Formen gehoben werden, aneinandergestellt und in derselben Reihenfolge in das Bäderhaus gebracht. Zum Transport der Anoden in die Badtröge werden Krane und Wagen verwendet, die eine ganze Badbeschickung auf einmal aufnehmen können. Dies ist eine wirtschaftlich bewährte Arbeitsmethode. Sie ermöglicht durch die erzwungene Teilung der Arbeit in gleichbleibende Zeitabschnitte dem Personal, relativ leicht Fehler im Guß zu erkennen, die leicht lästige Kurzschlüsse verursachen.

Elektrolytische Raffination der Anoden.

Über die verschiedenen zur erfolgreichen Arbeit bei der elektrolytischen Raffination beitragenden Faktoren ist vielfach nur so kurz berichtet worden, daß sich hieraus kein systematisches Arbeitsschema ergibt. Wir wollen deshalb dem Kupfer auf seinem Wege durch die Raffinieranstalt sorgfältig nachgehen.

Wir haben uns zuerst mit der Anode selbst zu beschäftigen. In den Abmessungen ist sie in Anlagen des Multipelsystems stufenweise gewachsen, bis sie Dimensionen von nahezu einem Quadratmeter erreicht hat. Bei sehr silberreichen Barren ist es wahrscheinlich vorteilhaft, die Tiefe der Anode zu vermindern, da im allgemeinen der untere Teil der Kathode infolge der Verunreinigung mit Trümmern des abfallenden Schlammes silberreich wird. Auch bedeutet ein tiefer Trog eine größere Hubhöhe des Kranes. Andererseits wächst die vom Elektrolyten ausgestrahlte Wärme sehr schnell, wenn die Tröge seichter sind. Für die Breite gibt es keine Begrenzung, außer der durch die Forderung der Handlichkeit bedingten und der durch das gebräuchliche Format der Kathodenbleche gegebenen. Zu breite Kathoden werden dazu neigen, sich krumm zu ziehen, ehe sie die erforderliche Dicke erlangt haben, um starr zu werden. Bei der alten Anacondaanlage wurden zwei schmale Kathoden einer einzigen Anode gegenübergestellt. Dies macht jedoch die Handhabung der Krane schwierig und deshalb dürfte 1 m die größte Breite sein, die angezeigt erscheint. 75 cm im Quadrat ist ein gutes Format für durchschnittlich vorhandene Bedingungen. Eine schmale Anode bedeutet einen größeren Prozentsatz von wieder umzuschmelzendem Abfall, infolge des unverhältnismäßig großen Gewichts der tragenden Ösen. In bezug auf die Dicke haben

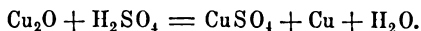
wir den Wert des aufgewandten Metalls, die Kraft und die Arbeitskosten zu erwägen. Eine schwere Anode wird durch niedrigeren Wert des Barrrens, niedrigen Betrag der Verzinsung des Anlagekapitals, niedrige Kraftkosten pro Einheit und hohen Arbeitspreis begünstigt. Je dicker die Anode ist, um so länger wird man unter sonst gleichen Bedingungen brauchen, um sie aufzulösen, aber um so größer wird das Gewicht sein, welches durch einen einzigen Arbeitsgang raffiniert wird, da bei der Benutzung von Kranen ein schweres Stück an seinen Platz zu bringen nicht mehr kostet, als ein leichtes. Je dicker die Anode ist, um so größer wird der erforderliche Abstand zwischen Anode und Kathode, während der ganzen Lebensdauer der Anode und deshalb um so größer der Badwiderstand. Im allgemeinen werden die Anoden, je nachdem die örtlichen Bedingungen es erlauben, auf eine Lebensdauer von 2 bis 6 Wochen berechnet. Die Dicke wird dementsprechend zwischen 25 und 70 mm schwanken.

Die Frage nach dem erforderlichen Reinheitsgrad der Anoden ist in weitestem Maße eine Kostenfrage. Anoden aus bestem Konverterkupfer, niedrig im Silbergehalte, haben über 99 Proz. Kupfer. Eine Raffinerie, welche ein unreines Material mit beträchtlichem Silbergehalt vergießt, wird ungefähr 97,5 Proz. Kupfer erwarten dürfen. Ein Gehalt unter 95 Proz. würde überhaupt kaum mehr geeignet für den elektrolytischen Prozeß sein, da die Kosten des Prozesses unzulässig hoch werden würden. Der Endzweck ist stets, allerbeste Beschaffenheit des Kathodenkupfers und wenn man bedenkt, daß der Markt heute von der Alltagsware eine Reinheit verlangt, die dem allerbesten Laboratoriumskupfer gleichkommt, das Matthiesson vor nahezu 50 Jahren in seinem klassischen Werke herstellen konnte, so ist es klar, daß der Eintritt von Verunreinigungen in die Kathode mit großer Sorgfalt verhütet werden muß und daß es unverantwortlich ist, den Elektrolyten zu einem Ablagerungsplatz für abnormale Mengen von Anodenverunreinigungen zu machen. Ein gutes Konverterkupfer wird über 99 Proz. Kupfer und Silber enthalten und keine andere Verunreinigung soll 0,1 Proz. erreichen. Der Anodenofen wird S, Fe und SiO_2 praktisch ganz ausscheiden, von Ni, As, Sb, Bi, Se oder Te aber nur wenig entfernen. Sb und Bi sind selten in erheblichen Mengen vorhanden. Se und Te sind immer nur in sehr geringen Mengen vorhanden und verursachen keine Störungen. As und Ni sind die hauptsächlichsten Anodenverunreinigungen. Eine Anode von guter Beschaffenheit wird ungefähr die folgende Analyse zeigen:

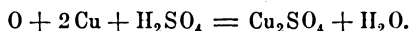
Cu + Ag + Au	99,25	S	0,003
Ni	0,08	Pb	0,02
As	0,05	Zn	0,01
Sb	0,05	Se	0,03
Bi	0,01	Te	0,03
Fe	0,01	SiO_2	0,05

Das Verhalten dieser verschiedenen Verunreinigungen während der Elektrolyse hängt teilweise von der Oxydations- oder Verbindungsstufe, in der sie in den Anoden enthalten sind, ab, teilweise von den Bedingungen, unter denen die Elektrolyse ausgeführt wird. Die Anode wird unter oxydierenden Bedingungen gelöst, deshalb werden die meisten in den Schlamm gehenden Verunreinigungen als Oxyde oder Sulfate gefunden. Ein Elektrolyt, welcher unrein ist, wird dabei keine so kräftig lösende Wirkung ausüben, als ein reiner, so daß z. B. verhältnismäßig mehr Arsenik in den Schlamm geht; wenn der Elektrolyt stets beträchtliche Mengen Arsenik enthält, als wenn das Gegenteil der Fall ist. Arsen ist vermutlich im Elektrolyten als As_2O_3 enthalten und als solches in den gebräuchlichen Elektrolyten gut löslich. Nickel bildet ein gut lösliches Sulfat und sammelt sich im Elektrolyten als $NiSO_4$ an, wenn die Anoden viel von diesem Elemente enthalten, ist es aber nicht selten auch im Schlamm in Mengen bis 10 Proz. zu finden. Silber, Gold, Selen, Tellur und Blei gehen im allgemeinen vollständig in den Schlamm, Gold als Metall, Silber wenigstens in weitem Maße als Metall, Selen und Tellur in unbekannter Form und Blei als Sulfat. Arsen geht, wie erwähnt, unter gewissen Bedingungen hauptsächlich in den Elektrolyten, unter anderen hauptsächlich in den Schlamm, aber die Abscheidung ist niemals vollständig. Antimon und Wismut verhalten sich wie Arsen, da sie aber fast immer in geringerer Menge vorhanden sind als Arsen, so genügen die Messungen, die man zur Kontrolle dieses Metalles vornimmt, auch für Sb und Bi. Antimon kann durch ein lösliches Chlorid vollständig als Oxychlorid aus dem Elektrolyten ausgefällt werden. Es ist gebräuchlich, dem Elektrolyten sehr kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium zuzufügen, so daß die Analyse einige tausendstel Prozent Chlor in Lösung zeigt und zwar nach der Fällung von Sb als $SbOCl$ und von etwas $AgSO_4$ als $AgCl$. Es scheint dieser Chlorgehalt in einigen Fällen auch zur Erzielung eines glatten Niederschlages beizutragen. Ni, Fe und Zn gehen nahezu vollständig in den Elektrolyten, wenn auch immer etwas von ihnen im Schlamm gefunden werden wird. Kupfer geht natürlich hauptsächlich zur Kathode, reichert sich aber auch leicht im Elektrolyten an und geht auch in einem gewissen Betrage als metallisches Kupfer in den Schlamm.

Es muß erwähnt werden, daß alles Kupfer einen gewissen Gehalt an Cu_2O hat; die Analyse irgendeines rohen oder raffinierten Kupfers zeigt immer etwas Sauerstoff. Dieses Kupferoxydul reagiert rein chemisch mit der freien Säure des Elektrolyten nach:



Hieraus erklärt sich der Eintritt von etwas Kupfer sowohl in den Schlamm, wie in den Elektrolyten. Dann kommt die Wirkung des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs in Betracht nach:



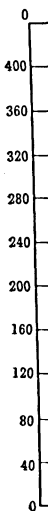
Cuprosulfat ist aber instabil und zerfällt in Cuprisulfat und Kupfer, welches mit in den Schlamm geht. Ferner sind ohne Zweifel in der Anode verschiedene Legierungsbestandteile enthalten, von denen einige elektropositiver sind als die anderen. Hieraus ergeben sich lokale Stromwirkungen und ein Herabfallen isolierter Partikelchen der Legierung. Endlich tritt eine Konzentration des Sulfats an der Oberfläche der Anode ein, die zur Bildung von Kupfersulfatkristallen führt, wenn die Zirkulation ausgeschaltet ist. Das Ergebnis ist, daß der Schlamm gewöhnlich 20 Proz. Kupfer enthält; wovon jedoch mehr als die Hälfte in kochendem Wasser löslich ist.

Konstanten für den Entwurf des Bäderhauses.

Der erste Faktor über den bei der Anlage einer elektrolytischen Raffinerie zu entscheiden ist, ist die Stromdichte oder die Zahl der Ampere pro Quadratmeter Elektrodenoberfläche, die angewandt werden sollen. Da der Kupferniederschlag pro Trog und Tag eine direkte Funktion der Stromstärke ist, so ist klar, daß die Leistungsfähigkeit eines gegebenen Bäderhauses in demselben Verhältnisse zunehmen wird, in dem die Stromdichte steigt und daß hier eine Frage des Anlagekapitals pro Tonne Kupferproduktion zu erwägen ist. Andererseits ist unter normalen Verhältnissen der elektrische Widerstand des Stromkreises in weitem Maße ein Ohmscher, so daß die erforderliche Spannung nahezu direkt proportional der Stromstärke ist. Das bedeutet, daß der doppelte Strom die doppelte Menge Kupfer produzieren, aber — sagen wir — die $1\frac{3}{4}$ -fache Spannung und also die $3\frac{1}{2}$ -fache Energie verbrauchen wird. Für einen gegebenen Fall müssen die relativen Anlagekosten des Bäderhauses und Krafthauses und die Kosten der Kraftherzeugung sorgfältig gegeneinander abgewogen werden, wenn eine Entscheidung über die geeignete Stromdichte gefällt werden soll. Weiter wird die Frage verwickelt durch die Tatsache, daß das Kupfer, wenn die Stromdichte steigt, schneller durch den Prozeß passiert, was eine Ersparnis an Verzinsungskosten der Anlage oder, wenn schwere Anoden verwendet werden, eine solche an Arbeit zur Folge hat.

Die Stromdichte, die in amerikanischen Werken angewandt wird, schwankt zwischen 100 und 400 Amp. pro Quadratmeter. Fig. 2 zeigt annähernd die Beziehung zwischen Installationskosten und Stromdichte auf den verschiedenen Werken. Sehr hohe Stromdichten verlangen eine starke Zirkulation des Elektrolyten, die die Erzielung eines befriedigenden kathodischen Niederschlages begünstigt, aber sie pflegen den Anodenschlamm aufzurühren und verursachen dadurch ungewöhnliche Verluste an Silber und Gold, welche von dem Kathodenkupfer eingeschlossen werden. Mit einer Dichte unter 175 Amp. läßt sich leicht arbeiten. Bei Überschreitung dieses Wertes ist mehr Sorgfalt erforderlich und wenn wirtschaftliche Resultate erzielt werden sollen,

müsse
mater
V
ständ
nische
Kupf
übrig
zonta
sulfat
sich i

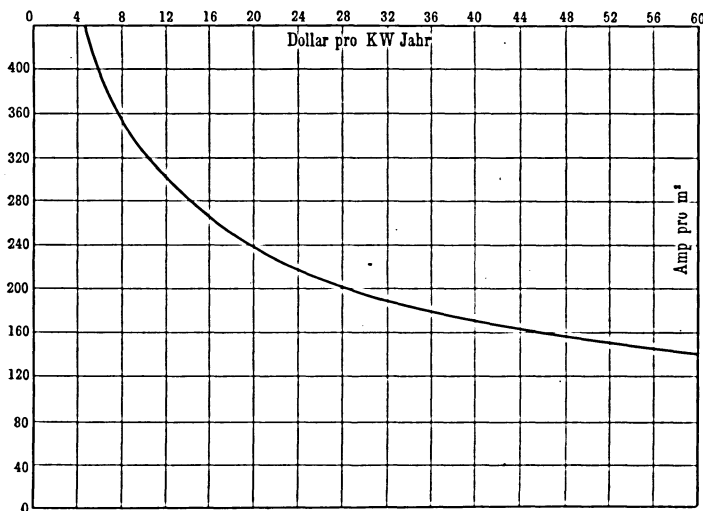


Mer
gefä
rüh
wür
Die
mä
ver
alle
tho
me
Ni
An
Sch

müssen die Bedingungen sowohl in bezug auf den Charakter des Anodenmaterials, als auch auf die Güte der menschlichen Arbeit günstig sein.

Will man glatte Niederschläge erhalten, so muß der Elektrolyt ständig in Zirkulation gehalten werden. Wenn die Lösung ohne mechanische Bewegung gelassen wird, wird in der Nähe der Anode eine mit Kupfersulfat gesättigte Schicht gebildet. Diese würde schwerer als die übrige Lösung sein, längs der Anodenfläche niedersinken und eine horizontale Schicht auf dem Boden des Bottichs bilden, aus der Kupfersulfat auskristallisiert. Selbst unter guten Arbeitsbedingungen findet sich in dem Anodenschlamm auf dem Wannenboden eine beträchtliche

Fig. 2.



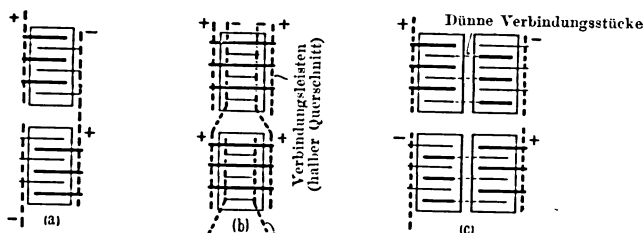
Abhängigkeit der Installationskosten von der Stromdichte.

Menge von Kupfervitriol. Durch diese Tatsache erklärt sich, daß ungefähr die Hälfte des im Schlamm enthaltenen Kupfers nach dem Verühren mit Wasser in Lösung geht. Auch auf der Anodenoberfläche würden aus ruhendem Elektrolyten Kupfervitriolkristalle gebildet werden. Diese würde dann eine außergewöhnlich große Polarisierung mit unregelmäßiger Stromverteilung und abnormal hohem Spannungsverbrauch veranlassen. An der Kathode würde die Situation die umgekehrte sein; alles Kupfer würde auf der der Bodenschicht zunächst liegenden Kathodenfläche ausgefällt werden und an der Kathodenoberfläche würden mehr oder weniger Wasserstoffbläschen auftreten, die einen rauen Niederschlag verursachen und den Spannungsverbrauch erhöhen. Andererseits würde zu starke Zirkulation stets Aufwirbelung des Schlammes verursachen. Im allgemeinen erhält man gute Resultate,

wenn man eine Zirkulation anwendet, die den ganzen Badinhalt in ungefähr 2 Stunden durch frischen ersetzt.

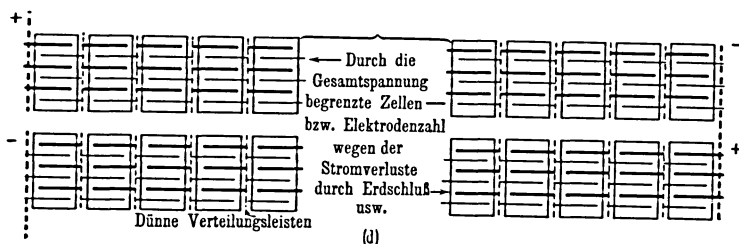
Wenn einmal die Stromdichte und Größe der Elektroden feststeht, muß ihre Zahl und räumliche Anordnung im Bade festgesetzt werden. Man hängt gewöhnlich 20 bis 30 Paar Anoden in ein Bad. Der Abstand wird von lokalen Bedingungen abhängen und in der Regel ungefähr 10 oder 11 cm von Anodenmitte zu Anodenmitte betragen. Es ist bei Bemessung der Badgröße auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß Ströme von viel über 10000 Amp. von einem Kommutator einer Gleichstrommaschine nicht leicht geliefert werden können; der Preis

Fig. 3.



Tiefer liegende Kathoden

Schaltungsdiagramm der Bäder.



der elektrischen Maschinen spielt also, mit anderen Worten, bei der Anlage einer Kupferraffinerie eine nicht zu übersehende Rolle.

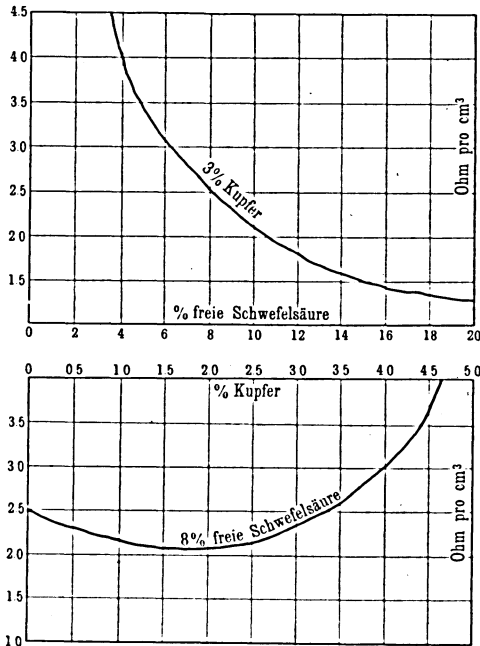
Das System der elektrischen Schaltung der Bäder ist erst allmählich entwickelt worden. Ursprünglich wurde die einfache Anordnung Fig. 3 (a) gebraucht, dann wurde, in der Absicht, den Kontaktwiderstand zu vermindern, das Zweileitersystem (b) angewandt. Sodann wurden Zwillingbäder (c) gebraucht, dann das sogenannte Walkersystem (d). Endlich hat Betts vorgeschlagen, jede Teilung zu vermeiden, indem man einen langen, elektrisch unterteilten Trog gebraucht. Derartige Bäder arbeiten ganz zufriedenstellend, soweit es sich um die Stromwirkung handelt, aber sie erfordern einen Trog ohne leitende Auskleidung. Deshalb können die zum Arbeiten mit Sulfatlösungen sonst allgemein gebrauchten, bleiausgekleideten Kästen nicht verwendet werden.

Badwiderstand.

Der Widerstand des elektrischen Stromkreises ist zusammengesetzt aus:

- a) metallischem Widerstand,
- b) Flüssigkeitswiderstand,
- c) Kontaktwiderstand,
- d) Übertragungswiderstand,
- e) gegenelektromotorischer Kraft,
- f) Wirkung des Anodenschlammes.

Fig. 4.



Widerstand des Elektrolyten bei 50° C.

Der metallische Widerstand liegt in den Leitungen vom Generator zu den Bädergruppen, denjenigen zwischen den einzelnen Bädern, den Stromzuführungen und den Elektroden selbst. Seine Größe kann nach einem nach Thomsen benannten Gesetz, nach dem der Energieverlust äquivalent der Verzinsung der Kupferanlage sein soll, berechnet werden. Ungefähr 100 Amp./qcm dürfte eine gebräuchliche Stromdichte sein.

Auch der Flüssigkeitswiderstand folgt dem Ohmschen Gesetze und bildet einen großen Teil vom gesamten Widerstand des Strom-

kreises. Er ändert sich stark mit der Zusammensetzung. Typische Kurven sind in Fig. 4 gegeben. Praktisch ist es nicht gut, einen zu niedrigen Kupfergehalt des Elektrolyten zuzulassen, da dieser die Neigung zum Ausfällen von Verunreinigungen, wie z. B. Arsen, auf der Kathode steigert. Ungefähr 2,5 Proz. Kupfer ist im Normalelektrolyten das erlaubte Minimum. Ein zu hoher Prozentsatz freier Säure ruft vermehrte Polarisierung hervor. Im praktischen Gebrauch scheint der Widerstand allerdings nicht wesentlich beeinflusst zu werden, wenn der Gehalt an freier Säure über 13 Proz. wächst. Eine gute Zusammensetzung des Elektrolyten ist 3 Proz. Cu und 12 Proz. H_2SO_4 .

Verunreinigungen steigern im allgemeinen den Widerstand. Die kombinierte Wirkung einer Anzahl von Salzen ist freilich schwer festzustellen. Alle Sulfate scheinen kumulativ zu wirken, so daß 3 Proz. Cu und 0,5 Proz. Ni, die als Sulfate in Lösung sind, annähernd gleich 3,5 Proz. Cu sein würden.

Die Kontaktwiderstände bedürfen sorgfältiger Beachtung, da sie einen recht großen Betrag erreichen können. Sie können als der örtliche Widerstand zwischen der Elektrode und ihren Trägern an der Berührungsstelle aufgefaßt werden. Um diese Quelle des Energieverlustes zu vermindern, sind verschiedene Kunstgriffe versucht worden. Das beste sowohl, als einfachste ist, die Kontaktflächen einfach öfters mit Schmirgel zu putzen und sie, sobald einmal ein Trog mit neuen Elektroden beschickt worden ist, leicht mit Öl zu überziehen.

Der Widerstand sinkt, wenn der Druck zwischen den Kontaktflächen steigt, weshalb schwere Anoden ihn wenigstens anfangs verringern helfen. Ein gut gehaltener Kontakt sollte keinen größeren Widerstand als ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ Ohm zeigen.

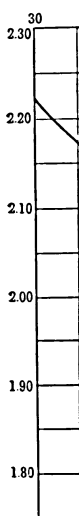
Als Übertragungswiderstand bezeichnen wir den eigentümlichen, direkt an der Oberfläche der Elektrode bestehenden Zustand, wo eine sehr dünne Schicht von hohem Widerstand vorhanden zu sein scheint, und zwar sowohl an der Anode, wie an der Kathode. Dem Verfasser ist keine befriedigende Erklärung hierfür bekannt. Er ist dem Charakter nach Ohmscher Widerstand und mag durch den Widerstand einer meist unendlich dünnen Gashaut hervorgerufen werden. Das Ergebnis ist jedenfalls eine jähe Steigerung des Potentials an der jede Elektrode berührenden Flüssigkeitshaut.

Die genelektromotorische Kraft wird hervorgerufen teils durch vorhandenen Schlamm und Gas und teils durch die Tatsache, daß jedes Bad eine Konzentrationskette bildet, die der Stromrichtung entgegenwirkt. Vollkommene Zirkulation würde sie beseitigen. In der Praxis beträgt sie ungefähr 0,03 Volt pro Bad, ist aber mit den örtlichen Bedingungen sehr veränderlich.

Die Wirkung des Schlammes ist ein unbekannter Wert, da aber in Kupferwerken der Schlamm selten zusammenhängt und an der Anode adhärirt, wird der Energieverlust aus dieser Quelle sehr klein sein.

Badw
Pro
genden

De
daß es



$J^2 W - V$
ist es g
erhitzen
auch zu
den Ter

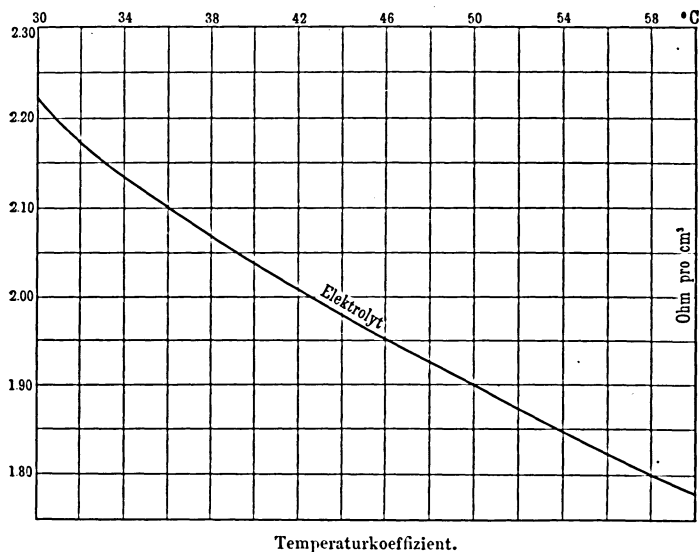
W
Fü
können
mit Lös
erheblic

Prozentuell setzt sich der Widerstand eines Bades etwa aus folgenden Posten zusammen:

a) Metallischer Widerstand	10 Proz.
b) Flüssigkeitswiderstand	60 "
c) Kontaktwiderstand	15 "
d) Übertragungswiderstand	5 "
e) Gegenelektromotorische Kraft	5 "
f) Schlamm	5 "
100 Proz.	

Der Temperaturkoeffizient des Flüssigkeitswiderstandes ist so hoch, daß es im allgemeinen lohnt, den Elektrolyten heiß zu halten. Der

Fig. 5.

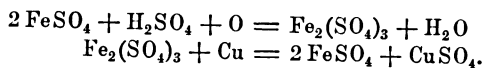


J²W-Verlust im Bad erzeugt beträchtliche Wärme. Zu seiner Ergänzung ist es gut, das Bad durch Einblasen von Dampf auf ungefähr 60° C zu erhitzen, da dies nicht nur den Energieverbrauch reduziert, sondern auch zur Erzielung eines glatten Niederschlags beiträgt. Fig. 5 zeigt den Temperaturkoeffizienten eines gewöhnlichen Elektrolyten.

Wirkung der Verunreinigungen bei der Elektrolyse.

Für die zulässige Grenze von Verunreinigungen im Elektrolyten können keine bestimmten Regeln aufgestellt werden. Von den Metallen mit löslichen Sulfaten ist das Nickel praktisch das einzige, welches in erheblichen Mengen vorhanden ist, es verursacht aber keinerlei chemische

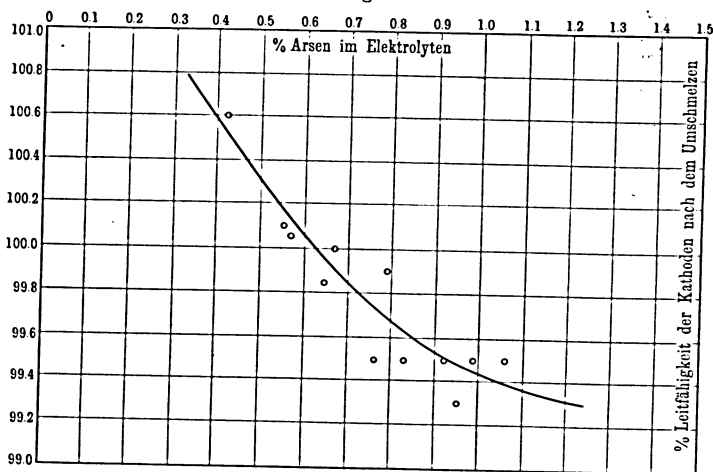
Störung. Wenn Konverteranoden gebraucht werden, ist mehr oder weniger Eisen zugegen und wenn sich dieses in einiger Ausdehnung ansammelt, so wird die Stromausbeute durch seine anodische Oxydation zu Ferrisulfat herabgedrückt, das dann an der Kathode durch Kupfer nach folgender Beziehung reduziert wird:



Zink wird niemals in in Betracht kommenden Mengen gefunden.

Arsen kann bis zu dem Punkt geduldet werden, bei dem die Leitfähigkeit des Elektrolyten unzulässig vermindert wird. Was aber unter

Fig. 6.



Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Arsengehalt des Elektrolyten.

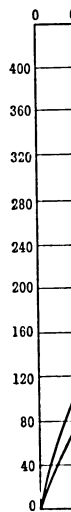
einer gegebenen Bedingung ein unzulässiger Betrag sein würde, würde unter einer anderen vollständig zulässig sein. Nur in wenigen Werken läßt man den Arsengehalt 1,25 Proz. übersteigen, obgleich er sich in einigen Werken auf das Zwei- und selbst Dreifache dieses Betrages belaufen hat. Unter gewissen Bedingungen wird die Leitfähigkeit des Kupfers sich beinahe direkt proportional dem Arsengehalt des Elektrolyten ändern. Fig. 6 zeigt die diesbezüglichen Jahresergebnisse einer Kupferelektrolyse.

As ist, wie schon erwähnt, vermutlich meist als As_2O_3 zugegen, in einigen Fällen treten aber Reaktionen ein, die einen unerwarteten Arsenniederschlag geben, so daß es wahrscheinlich ist, daß das Arsen in mehreren Oxydations- oder Verbindungsstufen vorkommt.

Der Antimongehalt übersteigt nie einen sehr kleinen Betrag im Elektrolyten, infolge der verhältnismäßigen Seltenheit dieser Verunrei-

nigung
(s. w. o.)

Es
kupfer
mechan
allgeme
Nimmt
man, da



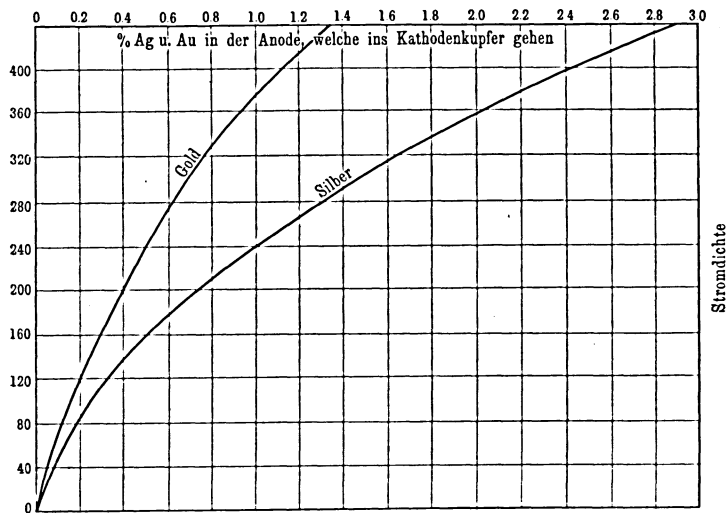
des El
okklud

D
schwä
Kupfe
so da
werde
M
am ha
Örtlich
Menge
durch

nigung und des Umstandes, daß es als Oxychlorid leicht gefällt wird (s. w. o., S. 53).

Es gibt drei Quellen von Verunreinigungen im Kathodenkupfer, nämlich Okklusion des Elektrolyten, unreiner Niederschlag und mechanische Verunreinigung durch Schlamm. Die erste Quelle ist im allgemeinen nicht wichtig, aber man darf sie nicht vernachlässigen. Nimmt man einen 1 Proz. Arsen enthaltenden Elektrolyten an, schätzt man, daß das spezifische Gewicht der Kathode 7 mal so groß ist als das

Fig. 7.



Abhängigkeit der Metallverluste von der Stromdichte.

des Elektrolyten und eine Porosität, die genügt, um 1 Vol.-Proz. zu okkludieren, so haben wir eine Verunreinigung, die sich beläuft auf

$$\frac{1 \times 0,01}{7} = 0,0014 \text{ Proz. As.}$$

Die zweite Quelle kommt in Frage, sobald die Zirkulation geschwächt ist und sich an der Kathode eine nicht genügende Menge Kupferionen befindet. In solchem Falle schlägt sich As schnell nieder, so daß die Kathode geschwärzt wird und in die Gießerei zurückgegeben werden muß.

Mechanische Verunreinigung durch schwebenden Schlamm ist die am häufigsten auftretende Quelle von Verunreinigungen der Kathode. Örtliche Beunruhigungen an der Anode verursachen, daß eine gewisse Menge Schlamm im Elektrolyten suspendiert wird, so daß Teile davon, durch Kataphorese, ihren Weg zur Kathode nehmen. Das Aufwirbeln

des Schlammes kann z. B. durch unreine Anoden hervorgebracht werden, die Polarisation und infolgedessen Gasentwicklung verursachen, durch Auswüchse an der Kathode, die Punkte mit gesteigerter Stromdichte entstehen lassen, durch mechanische Beunruhigungen, hervorgerufen durch den Arbeiter, der Kurzschlüsse sucht oder durch Unregelmäßigkeiten im Grade der Zirkulation des Elektrolyten. Quantitativ überwiegt unter den Verunreinigungen in den Anoden Silber, und da dasjenige Silber, das seinen Weg statt in den Schlamm, zu der Kathode findet, als Wertobjekt vollständig verloren geht, ist diese Quelle von Metallverlusten sorgfältig zu überwachen und ihr Auftreten durch ungebührliches Schlammaufwirbeln zu lokalisieren und zu hemmen.

Diese Frage des Silber- und ebenso des Goldverlustes (in die Kathode hinein) mag als eine des freiwilligen Metallverlustes angesehen werden, da es immerhin möglich ist, sie so klein als irgend erwünscht zu machen, allerdings bei gleichzeitiger Erhöhung der Betriebskosten. Der Verfasser hat sich bemüht, annähernde gültige Gesetze für die Betriebsführung neuer Werke zu finden. Zwei Beziehungen scheinen ganz klar, erstens die, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Kathodengehalt an Edelmetall direkt proportional dem Anodengehalt ist; zweitens, daß der Verlust mit der Stromdichte steigt. Fig. 7 zeigt ungefähr die Beziehung zwischen diesen Veränderlichen. Der Goldverlust scheint ungefähr die Hälfte des Silberverlustes zu sein, was wahrscheinlich vom größeren spezifischen Gewicht des Goldes herkommt.

Der Charakter des kathodischen Niederschlages hängt zuerst und zumeist vom Grade der Zirkulation ab. Es gibt theoretisch keine Grenze der zulässigen Stromdichte, vorausgesetzt, daß die Zirkulation genügend schnell ist. Das später erörterte Schlammproblem setzt jedoch eine solche Grenze und je größer die Menge von Verunreinigungen in der Anode ist, um so geringer wird das erlaubte Maximum der Stromdichte sein. Wenn der Niederschlag rauh zu werden beginnt, so bilden Gasblasen und Schlammpartikeln leicht Kerne für Knospen. Sobald aber eine wahrnehmbare Knospe gebildet ist, wächst sie schnell, da sie näher der Anode ist, als die benachbarten Teile der Kathode.

Die Natur des Niederschlages kann durch geringe Zusätze reduzierender Substanzen stark beeinflusst werden. Unter gewissen Bedingungen pflegt der Niederschlag Bäume von feinen Nadeln zu bilden. Ein sehr unbedeutender Zusatz von Gelatine, Holzdekoten, Pflanzenschleim oder ähnlichen Substanzen wird in der Regel diese Neigung vollständig beseitigen, aber gleichzeitig den Spannungsverbrauch steigern, wahrscheinlich durch Erhöhung des Übertragungswiderstandes. Diese Erhöhung des Spannungsverbrauches kann schon bei einer äußerst kleinen Menge von Gelatine 20 bis 30 Proz. betragen und das Heilmittel kann außer da, wo außergewöhnliche Temperaturverhältnisse beteiligt sind oder wo besondere Gründe für Erzielung eines glatten,

harten
platten

Die
Elektro
Kosten
Anoden
am Ele
lösliche
einen
sauren
gebrauc
zu gel
Kathod
selbst
Menge
verurs
das A
ist, m
mit u
mehr
erfor
den A
ver
mit
die, a
durch
zukri
mark

fach
nied

Kup
zuer
Feu
und
star

Wa
der
her
tech

harten Niederschlag vorliegen, wie bei der Herstellung von Druckplatten, schlimmer als die Krankheit selbst wirken.

Die löslichen Verunreinigungen der Anoden läßt man sich im Elektrolyten ansammeln, bis die Kosten ihrer Beseitigung gleich den Kosten der Beschaffung von frischen Elektrolyten werden. Wenn die Anoden verhältnismäßig rein sind, sind besondere Reinigungsarbeiten am Elektrolyten nicht erforderlich. Die am häufigsten vorkommenden löslichen Verunreinigungen sind Arsen, Eisen und Nickel. Es gibt auch einen gewissen Betrag der chemischen Löslichkeit des Kupfers in dem sauren Elektrolyten, der mit der Temperatur, auf welche der Elektrolyt gebracht wird, steigt und welcher das Kupfer verursacht, in Lösung zu gehen. Im allgemeinen werden auf diese Weise 1 bis 2 Proz. des Kathodeninhalts vom Elektrolyten fortgeschafft und deshalb ist Kupfer selbst eine der löslichen Verunreinigungen. Die Gegenwart von größeren Mengen Nickel oder Eisen in den Anoden kehrt diese Situation um und verursacht, daß mehr Kupfer niedergeschlagen, als gelöst wird. Wenn das Anwachsen des Kupfergehaltes im Elektrolyten das einzige Problem ist, mit dem man es zu tun hat, kann eine gewisse Zahl von Bädern mit unlöslichen Bleianoden beschickt werden, wobei man in ihnen einen mehr oder weniger unreinen Niederschlag auf Rechnung des hohen dabei erforderlichen Spannungsverbrauchs erhält. Solche Kathoden können in den Anodenöfen zurückgebracht oder zu einem zweitklassigen Kupfer verarbeitet werden. Unter gewissen Voraussetzungen können sie auch mit dem guten Produkt vermischt werden. Eine andere Methode ist die, aus dem Elektrolyten regelmäßig gewisse Mengen abzapfen, diese durch Erhitzen auf etwa 40° Bé zu konzentrieren und Kupfersulfat auszukristallisieren. Das Produkt wird umkristallisiert, wenn man einen marktfähigen Kupfervitriol erhalten will.

Wenn es sich in der Hauptsache um Arsen handelt, so ist der einfachste Weg, alles Kupfer und Arsen in Bädern mit unlöslichen Anoden niederzuschlagen.

Handelt es sich um Eisen und Nickel, so kann das Kupfer oder Kupfer und Arsen niedergeschlagen und die zurückbleibende Flüssigkeit zuerst durch Dampf in bleiausgekleideten Bottichen, dann durch direktes Feuer in eisernen Pfannen konzentriert werden, bis wasserfreies Eisen- und Nickelsulfat ausgeschieden wird, während die zurückbleibende starke Schwefelsäure in den Elektrolyten zurückgebracht werden kann.

Umschmelzen des Kathodenkupfers.

Die aus den Bädern gezogenen Kathoden werden mit heißem Wasser gründlich gewaschen und in einen Flammofen, ähnlich dem in der Anodengießerei, chargiert. Die Operation ist der der Anodenerstellung ganz ähnlich, nur tritt bei der Herstellung von elektrotechnischem Material, „Wirebar“, aus Kathoden eher eine Verminderung

als eine Steigerung der Qualität ein. Dies wird durch die Aufnahme sehr kleiner Mengen von Verunreinigungen aus dem Ofen und den Fluggasen hervorgerufen und ergibt im allgemeinen eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit um ungefähr 1 bis $\frac{1}{2}$ Proz.

Infolge des großen Verbrauchs von Kupfer in der Elektrotechnik, der Feinheit und Einfachheit einer Leitfähigkeitsmessung und des sehr seltenen Vorkommens schädlicher Elemente, welche bei einer solchen Messung nicht entdeckt werden können, ist die elektrische Leitfähigkeit zum universellen Kriterium geworden, nach dem Feinkupfer beurteilt wird.

Die Vorschriften für die Verwendung in der Elektrotechnik fordern im allgemeinen wenigstens 98,5 Proz. Leitfähigkeit einer ausgeglühten Probe, wenn 100 Proz. gleichgesetzt werden 0,1530 internat. Ohm pro Metergramm bei 20° C. Für Knüppel und Formen, welche nicht zu elektrotechnischen Waren verarbeitet werden sollen, brauchen so hohe Anforderungen nicht gestellt zu werden und eine Leitfähigkeit von etwa 90 Proz. würde annehmbar sein. Das reinste Kathodenkupfer kann 102 Proz. erreichen und „Wirebars“ mit 101 Proz. sind gelegentlich festgestellt worden. Solche hohe Leitfähigkeiten sind aber Seltenheiten und repräsentieren keinen vernünftigen Handelsdurchschnitt.

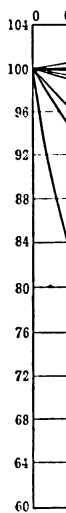
Gelegentlich schreibt man vor, daß der Kupfergehalt mindestens 99,88 Proz. sein soll; dies ist von Wert, wenn es sich um Ingots von niedriger Leitfähigkeit handelt.

Verfasser hat eine große Zahl von Messungen bezüglich der Einwirkung von Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit des Kupfers gemacht, von deren Ergebnissen einige in Fig. 8 dargestellt sind.

Es ist praktisch unmöglich, Regeln über die zulässigen Mengen bestimmter Elemente zu geben, da verschiedene gleichzeitig vorkommende Verunreinigungen häufig eine sich gegenseitig neutralisierende Wirkung haben.

Wenn das Kathodenkupfer geschmolzen und zum Ausgießen in Blöckchenform geläutert ist, so ist das letzte Stadium der Arbeit das Polieren oder das Reduzieren des vorhandenen Rückstandes von Kupferoxydul. Diese Operation kann leicht zu weit getrieben werden und die Erkennung des richtigen Zeitpunktes für die Beendigung dieser Arbeit erfordert ein geübtes Auge. In dem Maße, wie der Sauerstoffgehalt abnimmt, ändert sich der Spiegel oder die Oberfläche eines Probegusses, beginnend von der blasigen Beschaffenheit minderwertigen Kupfers bis zu der des reinen Metalles stufenweise. Es gibt einen gewissen Punkt, bei welchem die Oberfläche eben und dicht ist und ein enggefälteltes Aussehen hat. Weiteres Polieren verursacht Aufblähen der Oberfläche und selbst Spratzen beim Erkalten. Unter dem Mikroskop zeigt die Struktur des reinen Metalles die praktische Abwesenheit irgendwelcher Hülle um die Kupferkristalle im Kupfer, während Überpolen fast dieselben Erscheinungen in der Struktur gibt, wie Unterpolen.

Die
Linie v
lösliche
den Te
Si
Elemen
Sulfat
thodena
oxydul
und An



Abh

E

Ag

Av

Pt

Cu

F

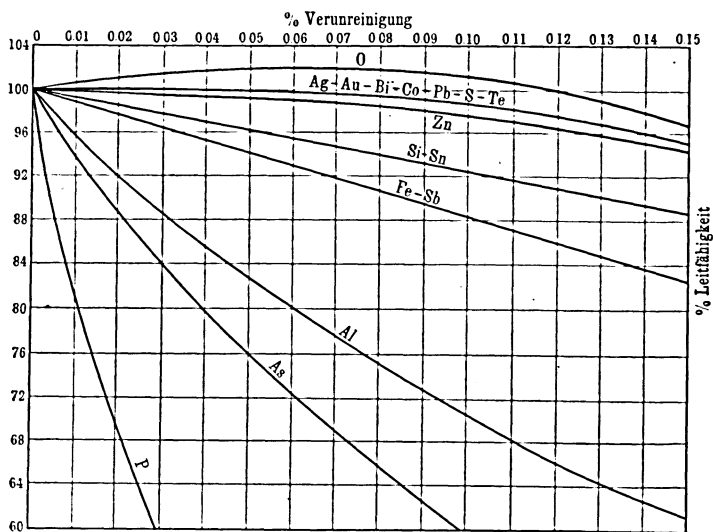
Metho
auszul
goldha
so wir
Meinu

Ask

Die Zusammensetzung des Schlammes hängt naturgemäß in erster Linie von der Anode ab. Er besteht aus allen ursprünglich unlöslichen Stoffen in der Anode, Oxydationsprodukten, kleinen abbröckelnden Teilchen und kristallisierten Salzen.

Silber, Gold, Platin und wahrscheinlich Selen und Tellur sind als Elemente zugegen. Kupfer ist teilweise als Metall und teilweise als Sulfat vorhanden. Das Metall rührt wahrscheinlich teilweise von Kathodenabfällen her, teilweise (S. 53) von der Oxydation von Kupferoxydul an der Anode. Blei ist als Sulfat zugegen, Nickel, Wismut, Arsen und Antimon in verschiedenen Oxydationsstufen.

Fig. 8.



Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Elektrolytkupfers von den Verunreinigungen.

Eine Schlammprobe setzt sich etwa wie folgt zusammen:

Ag . . . 40 Proz.	Pb . . . 2 Proz.	Sb . . . 4 Proz.
Au . . . 1 "	Se . . . 4 "	Bi . . . 2 "
Pt . . . Spur	Te . . . 3 "	Ni . . . 3 "
Cu . . . 20 "	As . . . 4 "	Unlösliches . 4 "

Für die Weiterbehandlung dieses Schlammes sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Die allgemeine Praxis ist, das Kupfer auszulaugen und den Rückstand in einem kleinen Flammofen auf eine goldhaltige Legierung zu verschmelzen. Ist eine Bleihütte in der Nähe, so wird der Schlamm direkt in den Bleischachtofen gegeben. Nach Meinung des Verfassers kann aber für die Verarbeitung eines so reichen

Materials nur ein nasser Prozeß als befriedigend angesehen werden. Die gebräuchliche, zuerst erwähnte Methode soll hier beschrieben werden.

Eine Betrachtung der Schlammprobe zeigt, daß allerdings eine unmittelbare Schmelzung eine Mischung von drei Produkten geben würde, ein goldhaltiges Metall, einen Kupfer-Silber-Selen-Tellur-Stein und eine Schlacke von Arsenik usw., aber keines der drei Produkte ist von dem anderen rein zu scheiden. Die Steinbildung kann freilich in starkem Maße aufgehalten werden durch Auslaugen des Kupfers und dies wird gewöhnlich durch Kochen des frischen Schlammes mit ungefähr 40 Proz. Schwefelsäure unter beständigem Zusatz von Salpeter bewirkt. Wenn das Kupfer sehr fein verteilt ist, geht dieser Prozeß sehr schnell vor sich und der Kupfergehalt kann leicht auf 2 Proz. heruntergebracht werden. Der Schlamm wird dann in einer Filterpresse durch Auswaschen von löslichen Sulfaten befreit und in vollständig trockenem Zustande in einen basisch ausgekleideten Flammofen mit einem Herd von 2×3 m gegeben.

Die Hitze wird allmählich gesteigert, so daß kein Schlamm in die Flugkanäle geblasen wird, sonst müßte man diesen wegen der hohen Werte, um die es sich handelt, wieder in den Prozeß zurückführen. Wenn die Masse erweicht, werden neue Zusätze gemacht, bis etwa 20 000 kg chargiert sind. Die Hitze wird dann gesteigert, bis eine vollständige Schmelzung erzielt ist, wobei man etwas Soda als Flußmittel gebraucht. Wenn überhaupt eine flüssige Schlacke erhalten werden kann, so wird sie nicht über 0,5 Proz. Silber führen und man kann sie in den Anodenofen geben. Ist Nickel zugegen, so verursacht dies die Bildung einer unschmelzbaren Schlacke, mit mehreren Prozent Silber. Die dünne Schicht Stein kann aufgebrochen und mit passenden Mitteln behandelt werden oder sie kann durch Oxydation direkt am Platz zersetzt werden. Es wird in diesem Falle komprimierte Luft unter die Oberfläche des Bades gepreßt und die Verunreinigungen, eine nach der anderen, oxydiert. Tellur und Wismut sind schwer zu oxydieren, so daß für sie mehrstündiges Blasen erforderlich ist. Am Ende einer Kampagne von 5 oder 6 Tagen erhält man eine Schmelze, die sich aus ungefähr 985 Tln. Silber und Gold und 5 Tln. Kupfer zusammensetzt und die man zur späteren Scheidung in Platten gießt. Die reiche, während der letzten Stadien des Blasens gebildete Schlacke kann man zur nächsten Schlammcharge geben.

Scheidung der Edelmetalle.

Die alte wohlbekannte Schwefelsäuremethode zur Scheidung von Silber und Gold ist meist durch die viel vollkommenere elektrolytische Methode verdrängt worden. Es sind verschiedene Modifikationen der elektrolytischen Methode im Gebrauch, nämlich die Thum-Balbach-

Horizo
Vertik

D
Die A
Goldse
Silberl
gescha
Prozel
nische

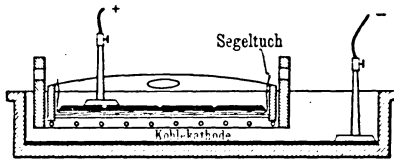


die K
samm
Schwi
Band
sie ä
gut, v

Horizontalzelle, das Möbius-Bandsystem, die vereinfachte Möbius-Vertikalzelle und die Whitehead-Kohärent-Niederschlagsmethode.

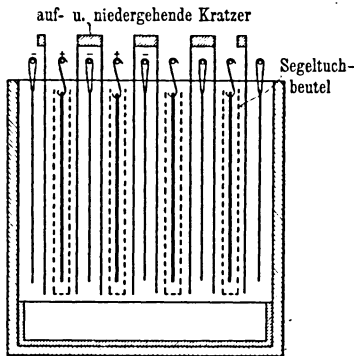
Die Thum-Balbach-Zelle ist in Fig. 9 schematisch dargestellt. Die Anoden sind Platten, jede im Gewichte von ungefähr 10 kg. Der Goldschlamm wird durch Segeltuchdiaphragmen zurückgehalten und die Silberkristalle periodisch von der Kohlekathode abgescraupelt. Die Arbeit beim Thum-Balbach-Prozeß ist so unbedeutend, daß sich durch mechanische Kunstgriffe nur sehr wenig sparen läßt.

Fig. 9.



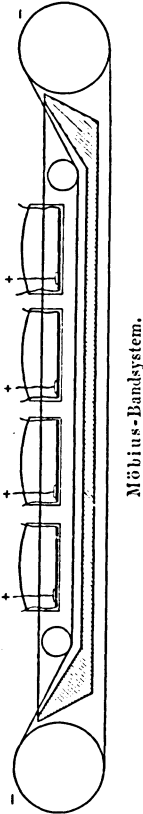
Thum-Balbach-Zelle.

Fig. 11.



Möbius-Zelle.

Fig. 10.



Das Möbius-Bandsystem ist in Fig. 10 dargestellt. Hier werden die Kristalle von einer Anzahl von Zellen auf einem Silberband gesammelt und automatisch an das Ende der Reihe abgeliefert. Die Schwierigkeiten liegen hier darin, das Anhaften des Silbers an dem Band zu verhüten und ferner in der Gegenwart bewegter Teile in einer sie ätzenden Flüssigkeit.

Das modifizierte Möbius-System, dargestellt in Fig. 11, arbeitet gut, wenn ein beträchtliches Gewicht durchzusetzen ist und wenn die

Anoden nicht zu goldreich sind. Die sehr kleine Menge des dabei entstehenden Abfalls wird wieder eingeschmolzen. Man gebraucht Silberkathodenplatten und stößt die Kristalle durch einen hin und her gehenden Rechen auf den Boden des Bottichs. Die Anoden werden in Säcke eingeschlossen. Die Bottiche werden von Zeit zu Zeit ausgepumpt, um das Silber herausschaffen zu können.

Die „Kohärentmethode“ erfordert keine Illustration, da sie praktisch nur eine verkleinerte Wiedergabe eines Kupferraffinationsbades ist. Man gebraucht Silberkathoden und gibt Gelatine zum Elektrolyten. Der resultierende, halb-kohärente Niederschlag wird von der Kathode abgezogen. Wenn man einen Niederschlag erhalten will, der genügend frei von Gold ist, sind beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, auch gibt es oft Verdruß beim Abziehen des Niederschlages von den Kathoden.

Durch den elektrolytischen Prozeß können Silberkristalle, 999 fein und mit nur einer Spur Gold, leicht fabrikmäßig erzeugt werden. Der Goldverlust braucht nicht mehr als 1 Tl. in 3000 000 Tln. Silber zu sein, was um das Vielfache weniger als bei dem alten Schwefelsäureprozeß ist. Der Elektrolyt ist eine leicht angesäuerte Lösung von Silbernitrat. Kupfer sammelt sich als Kupfernitrat an und da die kathodische Stromausbeute höher ist, als die anodische, muß beständig Salpetersäure zugesetzt werden. Der Elektrolyt wird gewöhnlich 3 Proz. Silber und 4 Proz. Kupfer enthalten. Eine gewisse Menge desselben wird notwendigerweise beim Entfernen der feinen Silberkristalle fortgeführt. Diese werden deshalb mit heißem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser in die Kupferschlammkochkessel zurückgegeben. Man wendet zweckmäßig hier eine Stromdichte von 500 Amp./qm an. Für die horizontalen Bäder sind etwa 4 Volt pro Zelle erforderlich, für die vertikalen 2 Volt und man kann mit einer Stromausbeute von 85 Proz. rechnen.

Der Goldschlamm aus den Anoden, der etwa 50 Proz. Silber führt, wird mit starker Schwefelsäure gekocht, bis ein gelbes Gold, etwa 995 fein, erhalten wird. Dies wird geschmolzen und kann, wenn Platin zugegen ist, nach dem Wohlwill-Prozeß zum Zwecke der Gewinnung des Platins erneut elektrolysiert werden.

Übermangansaures Kali.

Von P. Askenasy (Karlsruhe i. B.).

Dieser Körper wird heute wahrscheinlich ausschließlich durch anodische Oxydation von Kaliummanganat erzeugt.

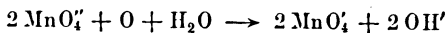
Die früher auf rein chemischem Wege vorgenommene Darstellung des Kaliumpermanganats geschah wie folgt: Braunstein wurde mit Kalilauge in Rührkesseln bis beinahe zum Festwerden des Gemisches verdampft, die herausgeschaukelte Masse in losen Stücken auf Eisenblechen ausgebreitet und in einer Art Muffelofen auf dunkle Rotglut gebracht. Der je nach der Beschaffenheit der Schmelze mit Wasser (bei Alkaliüberschuß) oder mit verdünnter Kalilauge daraus hergestellte, möglichst konzentrierte Auszug von Kaliummanganat wurde durch Einleiten von Kohlensäure entsprechend der Beziehung



in eine pottaschehaltige Lösung von Permanganat über einem Bodensatz von Braunstein verwandelt. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung und Eindampfen schied sich zunächst reines, dann mit Pottasche gemengtes Permanganat ab, das der Reinigung durch Kristallisation bedurfte. Die Pottasche wanderte nach dem Kaustizieren zusammen mit neuen Kalimengen zu einer neuen Manganatschmelze.

Die Unbequemlichkeit des Verfahrens liegt durchaus nicht allein in dem Umstande, daß, wie man aus der Reaktionsgleichung erkennt, nur $\frac{2}{3}$ des Manganats in Permanganat übergehen. Sie liegt vielmehr in der Notwendigkeit der Saturation mit Kohlensäure und der Kaustizierung großer Pottaschemengen, in der unvollkommenen Abscheidung des Permanganats und in der unangenehmen Manipulation mit dem schmierigen Braunstein- bzw. Manganitbodensatz, denn in alkalischer Lösung gefälltes Mangansuperoxydhydrat reißt beträchtliche Mengen Alkali in Form einer Adsorptionsverbindung mit, welche durch Kohlensäure eine nur langsame Zersetzung erleidet.

Man versteht darum, daß es als ein wesentlicher Fortschritt begrüßt wurde, als die Überführung von Manganat in Permanganat auf elektrochemischem Wege gelang, welche nach der Beziehung



ausschließlich Permanganat in Kalilauge als Endprodukt liefert, wobei das in Kalilauge schwer lösliche Permanganat, soweit es nicht schon beim Abkühlen der die Elektrolyseure verlassenden Lauge ausfällt, durch mäßiges Verdampfen bequem gleich fast rein gewinnbar ist. Wenn trotzdem die neue Methode nur langsam Eingang gefunden hat und in nur wenigen Fabriken ausgeübt wird, so liegt dies in der Hauptsache an dem relativ beschränkten Absatze des Kaliumpermanganats, dessen Verbrauch auf einer großen Zahl der verschiedensten Gebiete liegt, von denen hier nur die Süßstoffindustrie, die Bleicherei gewisser tierischer Produkte, der Verbrauch für pharmazeutische Zwecke und die Cyanidlaugeerei erwähnt werden sollen.

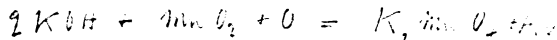
Man hat natürlich zuerst unter Anwendung von Diaphragmen gearbeitet oder sie auf umständliche Weise zu umgehen versucht¹⁾. Später hat man gelernt, durch Erhöhung der kathodischen Stromdichte die sonst merkbare Reduktion des Manganats und Permanganats an der Kathode zu vermeiden. In der Technik wird heute wohl ausschließlich so gearbeitet.

Manganatschmelze. Alle Manganoxyde gehen beim Schmelzen mit Alkalien unter Luftzutritt in mangansaure Salze über. Praktisch wird nur Braunstein verwandt, und zwar nimmt man vielfach solchen, welcher Oxydationsprozessen der organisch-präparativen Technik entstammt. Die Mengenverhältnisse sind nicht überall dieselben. Zweckmäßig ist, gleiche Gewichte Braunstein und Kali anzuwenden.

Man findet auch in modernen Lehr- und Handbüchern noch die irrige Angabe vertreten, daß es notwendig oder zweckmäßig sei, bei der Manganatschmelze oxydierende Substanzen (Kaliumchlorat, Salpeter) zuzusetzen. Das ist aber überflüssig, denn der Luftsauerstoff genügt völlig, um rasch (und billigst) die Manganatbildung herbeizuführen. Im vorliegenden Falle sind jene Zusätze schon deshalb unangebracht, weil das Manganat so rein als möglich, also frei von Nitraten, Sulfaten, Chloriden usw. sein muß, denn die Anionen jener Salze können die Passivität der Eisen- oder Nickelanoden aufheben und störende Braunstein- bzw. Manganitabscheidung im Elektrolyten verursachen.

Der möglichst hochprozentige Braunstein wird so fein als irgend zugänglich gemahlen und in 50proz. reine, heiße, in einem schmiedeeisernen offenen Rührkessel befindliche Kalilauge eingetragen. Man heizt unter Rühren, bis die Masse anfängt fester zu werden, sticht sie dann mit Spateln rasch heraus und trocknet sie in auf etwa 500° geheizten Kanälen unter Luftzutritt, bis sie ganz hart geworden ist. Die Krusten werden gemahlen und das Pulver neuerdings, auf Blechen ausgebreitet, erhitzt, bis ein Muster einen Gehalt von mindestens 0,7 g K_2MnO_4 in 1 g Schmelze aufweist. Askenasy und Klonowski

¹⁾ E. Scheering, D. R.-P. Nr. 28 782; Salzbergwerk Neustaßfurt, D. R.-P. Nr. 101 710; Deissler, D. R.-P. Nr. 105 008.

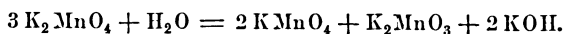


haben vorgeschlagen, die Operationen des Erhitzens und Mahlens gleichzeitig in einer geheizten Kugelmühle vorzunehmen.

Die Temperatur von 500° sollte der Sicherheit halber nicht wesentlich überschritten werden. Der Sauerstoffdruck über Kaliummanganat erreicht nämlich schon bei 600° 152 mm Quecksilbersäule, also $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, d. h. den Partialdruck des Sauerstoffes in unserer Atmosphäre, über 600° sollte daher Manganatbildung nicht mehr eintreten. Das letztere ist nicht ganz richtig, denn man kann sowohl diese (aus den Komponenten) wie auch das teilweise Bestehenbleiben von bei tieferer Temperatur vorgebildetem Manganat über 600° beobachten, ein Umstand, der auf die Existenz fester Lösungen von Manganat in Manganit zurückzuführen ist, also auf Erscheinungen, die auch bei der termischen Chromaterzeugung eine Rolle spielen. Es empfiehlt sich jedoch, auf alle Fälle vorsichtshalber nicht erheblich über 500° zu gehen.

Braunstein für sich allein erhitzt, gibt schon unter 500° in atmosphärischer Luft Sauerstoff ab. Eine Braunstein-Kalischmelze, die man unter Sauerstoffausschluß erzeugt hat, enthält den Braunstein an Kali als Manganit (K_2MnO_3 mit nur Spuren Manganat) gebunden; in dieser Form eines Salzes der manganigen Säure ist Braunstein ein auch bei hohen Temperaturen sehr beständiger Körper. Es sollte also der etwaige Fehler des Erhitzens einer Manganatschmelze über 600° (die dann viel Manganit enthält) sich durch nachträgliche Erniedrigung der Temperatur auf 500° wieder beseitigen lassen. Das ist auch in der Tat, aber nur zum Teil der Fall, denn der vorangegangenen starken Sinterung halber bleibt unter diesen Umständen die Neubildung von Manganat innerhalb der technisch verfügbaren Zeiten eine beschränkte.

Laugerei. Manganat zerfällt mit viel Wasser in Permanganat, Manganit und Kali:



Das Manganit erscheint in Form eines hydratischen, Kali adsorbierenden Braunsteins. Beseitigt man die Alkalität der Lösung durch Einleiten von CO_2 , so verläuft die Reaktion rasch; so machte man früher Kaliumpermanganat (siehe weiter oben). — Je reicher die Lösung an Alkali ist, um so langsamer geht der Zerfall nach der eben angeführten Gleichung vor sich. Man verrührt deshalb die Manganatschmelze in Eisenkesseln nicht mit Wasser, sondern mit verdünnter Lauge, indem man unter Berücksichtigung des in der Schmelze noch vorhandenen freien Alkalis sich so einrichtet, daß die Lösung eine etwa 5proz. Ätzkali- und gleichzeitig eine mindestens 9proz. Manganatlösung darstellt, die man nach dem Absitzen über ein Asbestfilter klar abnutsch. Man wäscht natürlich auch mit verdünnter Kalilauge nach. Der Filtrerrückstand kann, wenn er nicht schon zu braunsteinarm ist, zu einer neuen Schmelze hinzugegeben werden.

Elektrolyse. Man benutzt sowohl ruhenden wie strömenden Elektrolyten. Oft wird, der bequemeren Überwachung halber, der erstere Fall vorgezogen. Die stabförmigen Eisenkathoden bringt man in etwa 20 mm Entfernung von den Eisenblechanoden an und wählt sie so, daß die Stromdichte an der Anode etwa 9 Amp./qdm, an der Kathode etwa 90 Amp./qdm beträgt. Bei 60° beträgt die Badspannung dann etwa 3 Volt. Der Vorgang $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ verbraucht 1 F. Das Permanganat hat ein hohes Molekulargewicht, die Reaktion beansprucht für die Gewichtseinheit des Endproduktes also nur wenig elektrische Energie und man sieht, daß diese nur einen relativ geringen Teil der Fabrikationskosten ausmacht. Auf 1 kg Permanganat werden 0,7 Kilowattstunden verbraucht.

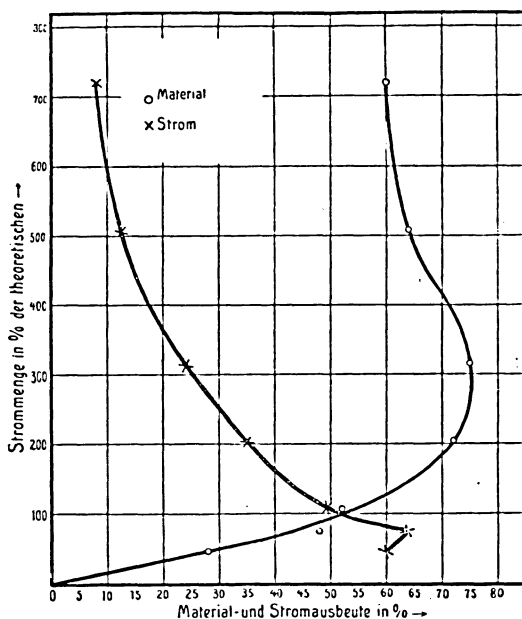
Die folgende Tabelle verzeichnet für die angegebenen Stromdichten bei einer konstanten Energiedichte von 300 Watt pro Liter 9proz.

Versuchsdauer in Minuten	Strom in Prozenten	Ausbeute in Prozenten an	
		Material	Strom
etwa 4	46	28	60
" 6	75	48	64
" 9	106	52	49
" 16	205	72	35
" 24	315	75	24
" 40	508	64	12,5
" 56	720	60	8

Lösung in Spalte 1 die Versuchsdauer in Minuten, in 2 den Strom in Prozenten des theoretisch zur Oxydation des angewandten Manganats erforderlichen, in 3 die erzielte prozentische Ausbeute an möglichem Permanganat, in 4 die Stromausbeute. Die Zahlen der Spalten 3 und 4 sind in Fig. 12 im Schaubild dargestellt, in das die Strom- und Materialausbeuten als Abszissen, die Prozente der zur Überführung allen angewandten Manganats in Permanganat theoretisch erforderliche Strommenge als Ordinaten eingezeichnet sind. Man sieht deutlich, daß (Kurve der Materialausbeute) bei den gewählten Strom- und Konzentrationsverhältnissen anfänglich der Permanganatgehalt etwa proportional der Zahl der verbrauchten Amperestunden steigt. Nach 200 Proz. des theoretisch erforderlichen Stromes hört der Zuwachs rasch auf. Dann kommt eine (übrigens nicht immer deutlich erkennbare) Periode, in welcher durch lange Zeit hindurch, je nach der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, nach dem Reinheitsgrade der Lösung und der Durchmischungsgeschwindigkeit für Anolyten und Katholyten, die kathodische Reduktion die anodische Oxydation überwiegt (Zurückbiegen der Kurve nach links), oder in welcher diese beiden Vorgänge sich eben ausgleichen (geradliniges Ansteigen der Kurve parallel zur Ordinaten-

achse). Nach Durchgang der theoretisch erforderlichen 100 Proz. Strom beträgt die Materialausbeute etwa 50 Proz., nach 200 Proz. etwa 70 Proz. — Die Stromausbeutekurve zeigt gleich im Anfang bei Benutzung frischer, blanker Eisenanoden einen Knick, der bei Verwendung alter, schon passivierter Anoden ausbleibt. Das Maximum der Materialausbeute liegt bei unseren Verhältnissen in der Nähe von 70 Proz. des

Fig. 12.



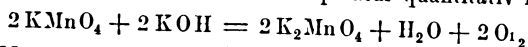
möglichen Permanganates und diese 70 Proz. bei etwa 35 Proz. Stromausbeute.

Aufarbeitung des Elektrolyten. Die meist schon Permanganat-kristalle suspendiert enthaltende, im Verlauf der Elektrolyse stärker alkalisch werdende Lösung wird nach dem Abkühlen und vollständigen Auskristallisieren, das ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, von den Kristallen abgezogen und in Vakuumverdampfern eingedunstet. Dabei scheidet sich das mit zunehmender Alkalität schwerer löslich werdende Permanganat zum Teil schon in der Hitze ab. Wenn die Alkalität auf etwa 150 g KOH im Liter gestiegen ist, läßt man auch wohl erkalten, und entfernt die Permanganatkristalle. Ihre Löslichkeit beträgt bei 17,8 bis 18°C dann noch etwa 1 Proz., wie aus folgender von K. Brand und J. E. Ramsbottom ermittelten Tabelle hervorgeht.

Es löst 1 Liter

" Kalilauge	19,98 g KMnO_4
2" "	13,00 " "
3" "	9,98 " "
4" "	8,55 " "
5" "	7,91 " "

Bequemer ist es, ohne Rücksicht auf die Permanganat- und die sich ihnen allmählich beimengenden Manganatkrystalle kontinuierlich bis zu 50proz. Kalilauge einzudampfen und nach dem Erkalten die Salze abzuschleudern oder die Lauge von ihnen abzuziehen. Man muß beim Eindampfen das Vakuum so hoch als möglich, die Temperatur also so niedrig als möglich halten, da bekanntlich Permanganat in konzentrierten Alkalien bei höherer Temperatur quantitativ nach



zerfällt. Man gibt das stark alkalische Permanganat-Manganatgemisch zweckmäßig zur Lösung einer frischen Manganatschmelze vor dem Filtrieren, da man stets auch etwas Braunstein bei den Salzen findet. Im übrigen beachte man, daß in der ganzen mit Flüssigkeit in Berührung kommenden Apparatur alle Braunsteinausscheidungen stets sorgfältig entfernt werden müssen, da Braunstein die freiwillige Zersetzung des Permanganats und Manganats in Lösung beschleunigt. — Die eingeengte Lauge wird, wenn stark karbonathaltig, zuerst verdünnt und kaustiziert, dann wieder eingedampft und in den Betrieb zurückgeführt.

Manganatschmelzen mit Pottasche statt mit Kali zu machen empfiehlt sich nicht, da man der Manganatbildung in diesem Falle eine Manganitbildung bei hoher Temperatur vorausgehen lassen muß. Pottaschegehalt verursacht auch Störungen bei der Elektrolyse.

Literatur.

- P. Askenasy und S. Klonowski, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 104, 170 (1910).
 K. Brand und J. E. Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 336.
 O. Dieffenbach, D.R.-P. Nr. 195523 und 195524.
 E. Schütz, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, II, 1628 (1911).

Die
salze au
Ansicht
elektro
ausschli
Oxydati
stamme
Die
der Reg
oder di
gängig
mahlen
öfen ein
chroma
verrüh
Chroms
zur bei
eventue
Chroma
Präpar
Soda m
Kristal
druck
brauch
D
erforde
Zeit m
stäube
allen m

1)
Chem.-

Chromsäure.

Von Dr.-Ing. A. Koenig (Karlsruhe i. B.).

Die Darstellung der Chromate, der Chromsäure und der Chromsalze auf rein chemischem Wege wird entgegen der vielfach verbreiteten Ansicht auch heute noch in sehr großem Maßstabe betrieben. Die elektrolytische Regenerierung der Chromsäure wird wahrscheinlich ausschließlich bei den sauren Chromisulfatlösungen benutzt, die aus der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon in der Alizarinfabrikation stammen.

Die chemische Verarbeitung des Chromeisensteines bezweckt in der Regel als Endprodukt entweder die Gewinnung von Chromalaun oder die des Natriumchromates. Die des Chromalauns wird, wo zugänglich, mit der des Anthrachinons verbunden. Das äußerst fein gemahlene Chromerz wird, mit Kalk und Soda gemischt, in Fortschaufelöfen einer oxydierenden Generator-Gasflamme entgegengeführt und die chromathaltige Schmelze, fein gemahlen, mit verdünnter Schwefelsäure verrührt. Die vom Gips abfiltrierte, noch Natriumsulfat enthaltende Chromsäurelösung wird verdünnt, mit fein verteiltem Anthracen bis zur beinahe völligen Reduktion verrührt und die Chromsulfatlösung eventuell nach Entfernung des Natriumsulfates mit Kaliumsulfat auf Chromalaun kristallisiert, der ein in der Ledergerberei vielbenutztes Präparat darstellt. — Natriumchromat kann durch Schmelzen von Soda mit Chromeisenstein bequem erzeugt werden und läßt sich durch Kristallisation leicht reinigen. Es wird in der Färberei, im Zeugdruck und in der Fabrikation der Erdfarben in großem Umfange gebraucht.

Diese thermische und chemische Verarbeitung der Chromerze erfordert sehr erhebliche Anlagekosten. Sie war bis vor relativ kurzer Zeit noch mit dem hygienischen Übelstande verknüpft, daß verstäubende Chromate ätzend und höchst gesundheitsschädlich sind¹⁾. In allen neueren Chromatschmelzen sind diese Gefahren durch geschickte

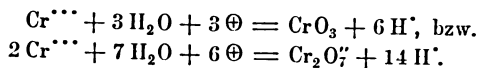
¹⁾ Über die gewerbliche Vergiftung mit Chromverbindungen vgl. L. Lewin, Chem.-Ztg. 31, 1076, 1907.

Anordnungen der Schmelz-, Mahl- und Löseapparatur fast völlig beseitigt worden.

Im Gegensatz hierzu verursacht eine Anlage zur elektrolytischen Regenerierung der Chromsäure nur geringe Anlagekosten und alle mit der Manipulation der trockenen Chromate verbundenen Übelstände entfallen bei ihr. Das sind die hauptsächlichsten Gründe, die dieser Elektrolyse einige Verbreitung verschafft haben.

Die elektrolytische Chromsäureregeneration ist sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung möglich, doch kommt in der Praxis nur letztere in Betracht ¹⁾.

Am bekanntesten ist das Verfahren von Le Blanc und Reisenegger (Amer. P. Nr. 630 612), das den Höchster Farbwerken durch D.R.-P. Nr. 103 860 geschützt ist und in einer großen Anlage verwertet wird ²⁾. Die schwefelsaure Chromsulfatlösung möglichst hoher Leitfähigkeit (am besten 100 g Cr₂O₃ und 350 g H₂SO₄ mit Wasser zu einem Liter aufgelöst) wird in einem ausgebleiten Gefäß zwischen Bleielektroden unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas nach Le Blanc-Eckhardt (hergestellt von Villeroy u. Boch in Mettlach) elektrolysiert. An der Anode, die sich mit einer Schicht Bleisuperoxyd überzieht, wird Chromsäure gebildet, ein Vorgang, der durch folgende Ionen-gleichungen dargestellt werden kann:



An der Kathode wird Wasserstoff entwickelt. Außerdem tritt infolge Wanderung der SO₄²⁻-Ionen eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydierte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei durch Reduktion wieder in Chromsulfat über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt zur Anodenlauge gemacht wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchgang des Stromes wandert jedoch der Überschuß der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, daß nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure stattfindet, und daß tatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung beliebig lange als Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Amp. pro Quadratmeter im Mittel kaum 3,5 Volt (sie steigt von etwa 2,7 bis 4 Volt) bei etwa

¹⁾ Bezüglich älterer Arbeiten und Erfindungen auf diesem Gebiete sei auf die Monographie von Le Blanc, Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes, Halle a. S., 1902, verwiesen.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 256 u. 257, 1899.

50° C, Wertes.

Da Wander verschiedene diffusionsdaß die die Wag von 190 Vermischdaß ein die Diff auch d da letz

Ein bewähr v. Erg Die bei elektrol Bade g Menge käme, auf die das Ve zeichne lauge e eine vo der Red Diaphra nachge mentan bzw. N lassung säure a

W mit Be teilhaft gefehlt, ohne B Material brauch zu erz Fabrik

50° C, die Stromausbeute erreicht 70 bis 90 Proz. des theoretischen Wertes.

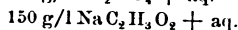
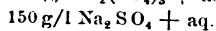
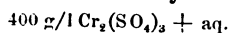
Darmstädter (D. R.-P. Nr. 117949, Zusatz Nr. 138441) will jener Wanderung der Ionen und der dadurch bedingten Konzentrationsverschiebung auf einem anderen Wege, dem der „gewöhnlichen Hydrodiffusion“, entgegenwirken, d. h. die Stromstärke wird so bemessen, daß die Ionenwanderung der entgegengesetzt gerichteten Diffusion gerade die Wage hält. Oder es wird, wie in Schneiders Engl. Pat. Nr. 19029 von 1900 erläutert, der Strom zeitweise unterbrochen oder eine direkte Vermischung von Anodenlauge mit Kathodenlauge bewirkt. Es ist klar, daß ein rationelles Arbeiten nach dieser Methode unmöglich ist, denn die Diffusion treibt nicht nur die überschüssige Schwefelsäure, sondern auch die anodisch gebildete Chromsäure in den Kathodenraum, und da letztere dort teilweise reduziert wird, so muß die Ausbeute sinken.

Ein Verfahren, das sehr aussichtsvoll schien, sich aber doch nicht bewährt hat, wurde, Darmstädter (D. R.-P. Nr. 109012, 1897) und v. Erggelet (Österr. P. Nr. 5658, 1901, 1907 erloschen) patentiert. Die beiden Operationen der Oxydation organischer Substanzen und der elektrolytischen Chromsäureregeneration sollten in ein und demselben Bade gleichzeitig vorgenommen werden; es wäre stets nur eine geringe Menge Chromsäure in Lösung, da sie sofort zur Oxydationswirkung käme, das Chrom würde nur als Sauerstoffüberträger von der Anode auf die organische Substanz wirken. Als besonders vorteilhaft wird das Verfahren für die Oxydation von Anthracen oder Naphtalin bezeichnet: „Man trägt diese Stoffe einfach in die schwefelsaure Chromlauge ein und elektrolysiert unter guter Bewegung. Dabei erhält man eine vorzügliche Ausbeute an Phtalsäure bzw. Anthrachinon“. Je nach der Reduzierbarkeit der gebildeten Produkte ist die Verwendung eines Diaphragmas nötig oder entbehrlich. Von Le Blanc¹⁾ ist das Verfahren nachgeprüft worden; die Ausbeuten waren kläglich. Von einer momentanen Oxydationswirkung geringer Chromsäuremengen auf Anthracen bzw. Naphtalin kann nicht die Rede sein, dagegen wird bei Weglassung des Diaphragmas der größte Teil der entstandenen Chromsäure an der Kathode wieder reduziert.

Wiewohl das Le Blanc-Reisenegger-Eckhardtsche Verfahren mit Benutzung der Mettlacher Diaphragmen eine wohlausgebildete, vorteilhafte Fabrikationsmethode darstellt, so hat es nicht an Versuchen gefehlt, trotz der von Le Blanc gestellten ungünstigen Prognose, auch ohne Benutzung von Diaphragmen, die infolge Spannungssteigerung und Materialabnützung stets als ein notwendiges Übel empfunden werden, brauchbare Ausbeuten bei der elektrolytischen Chromsäureregeneration zu erzielen. So soll z. B. nach einem Patent der Chemischen Fabrik Buckau [F. P. Nr. 377027, 1907; E. P. Nr. 9636, 1907;

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 290, 1900.

D. R.-P. Nr. 199248, 1906¹⁾), durch die Gegenwart von Alkalisulfaten und -acetaten die kathodische Reduktion der Chromsäure vermieden werden. Dies soll darauf zurückzuführen sein, daß das Kathodenpotential erniedrigt wird und daß als Oxydationsprodukt nicht freie Chromsäure, sondern Bichromat entsteht, das weniger leicht reduzierbar ist und sich erst bei höherer Temperatur mit verdünnter Säure unter Bildung freier Chromsäure umsetzt. Eine als zweckmäßig angegebene Zusammensetzung des frischen Elektrolyten ist z. B. die folgende:



Man elektrolysiert zwischen Bleielektroden mit einer Stromdichte von 200 Amp./m² an der Anode und 200 bis 2000 Amp./m² an der Kathode. Der Vorschlag ist von P. Askenasy und A. Révai²⁾ nachgeprüft worden; gewisse Zusätze ermöglichen in der Tat bei gleichzeitiger Benutzung hoher kathodischer Stromdichten auch ohne Diaphragma mit noch zulässigen Stromausbeuten zu arbeiten.

Ein anderes Verfahren, welches die Anwendung eines porösen Diaphragmas entbehrlich macht, ist von Le Blanc ausgearbeitet worden. (Amer. P. Nr. 883651, 1906, D. R.-P. Nr. 182287, 1905). Anoden- und Kathodenraum sind durch eine nicht ganz bis zum Boden des Gefäßes reichende Scheidewand aus beliebigem, undurchlässigem oder porösem Material getrennt. Führt man die zu oxydierende Chromoxydlösung in kontinuierlichem Strome oder in Intervallen dem Kathodenraume zu, so verhindert das Fließen ein Eindringen der chromsäurehaltigen Anodenlösung in den Kathodenraum, wo sie wieder reduziert würde. Bei dieser Methode, die große Ähnlichkeit mit dem Aussiger Glockenverfahren für Elektrolyse von Alkalichloridlösungen besitzt, hat Le Blanc auch einen Mangel glücklich beseitigt, der seinem alten Verfahren anhaftete. Um eine Reduktion der in der Chromlauge noch vorhandenen Chromsäure zu vermeiden, die bei der fabrikmäßigen Erzeugung von Anthrachinon nicht völlig verbraucht wird, läßt er die Lauge unterhalb der Kathode einfließen. Auf diese Weise wird die Kathodenflüssigkeit nur sehr wenig in die Flüssigkeitszirkulation hineingezogen und bleibt unverändert. Ganz an Säure verarmen darf sie nicht; das verhindert übrigens in diesem Falle die Diffusion, die von der Bodenschicht aus fortdauernd genügend Säure in den Kathodenraum eindringen läßt. Vorteilhaft ist ferner, daß die an der Anode aufsteigende Lösung zuerst die an Stromlinien reichsten Teile der Anode passiert. Aus dem Anodenraume fließt die hellrote oxydierte Lösung durch einen Überlauf ab. Für einen Versuchsapparat gelten z. B. folgende Daten:

¹⁾ Identisch mit dem Amer. P. Nr. 895930 von 1908 von G. Adolph und A. Pietzsch.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 344.

Parallele
Flüssigk
Kathode
Abstand
Abstand
Länge d
Lösung

Durchflu
Stromst
Tempera
Stromau
Stoffaus

(A
säure ox

Di
von der
so leite
man be
wodurch

Be
den ang
Kilowat
Kraftpu
kann,

Wären
Wieder
letztgen
Farben
die Chr
So erkl
Le Bla

In
welche
die Red
hindern
bei der
der Ka
Über il

Er
säure l
hat sich
(E. P.
stellung

Parallelepipedischer Trog	40 cm $\times$ 14 cm $\times$ 9 cm
Flüssigkeitshöhe	7 cm
Kathodenabteilung ohne Boden	35 cm $\times$ 8 cm
Abstand der Scheidewand vom Gefäßboden	2 cm
Abstand der Elektroden vom Gefäßboden	3 cm
Länge der Elektroden (Blei)	34 cm
Lösung	100 g Cr_2O_3 in 1 Liter Schwefelsäure von der Dichte 1,21
Durchflußgeschwindigkeit	1,4 Liter Lauge in 24 Stunden
Stromstärke	7 Amp.
Temperatur	30° C
Stromausbeute	83 Proz. der theoretischen
Stoffausbeute (Oxydationsgrad)	87,5 Proz.

(Als Oxydationsgrad wird das prozentuale Verhältnis des zu Chromsäure oxydierten Chloms zum gesamten Chromgehalt der Lösung bezeichnet.)

Die Badspannung schwankt um 3,5 Volt und ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Bodenschicht; man muß daher den Prozeß so leiten, daß letztere eine möglichst hohe Leitfähigkeit behält. Arbeitet man bei erhöhter Temperatur, so sinkt die Spannung bis gegen 3 Volt, wodurch die Energieausbeute entsprechend steigt.

Bei Annahme einer Badspannung von 3,5 Volt berechnet sich für den angegebenen Versuch die Energieausbeute zu rund 270 g CrO_3 pro Kilowattstunde. Nimmt man die Kilowattstunde zu 5,4 Pf. an, ein Kraftpreis, der durch große Anlagen noch beträchtlich unterboten werden kann, so ergeben sich 20 $\mathcal{M}$ Regenerationskosten für 100 kg CrO_3 . Wären die reduzierten Chromlauge wertlos, so würde die elektrolytische Wiedergewinnung von Chromsäure aus ihnen, besonders nach dem letztgenannten Verfahren, von größter Bedeutung für die Ökonomie der Farbenfabrikation sein. Nun stellen aber, wie schon oben erwähnt, die Chromsalze jetzt ein sehr verwendbares, gut bezahltes Produkt dar. So erklärt es sich, daß von einer technischen Verwertung des neuen Le Blancschen Verfahrens bisher nichts bekannt geworden ist.

In letzter Zeit sind noch einige Vorschläge veröffentlicht worden, welche bezwecken, durch Einhüllen der Kathode in Sand bzw. Asbest die Reduktion der einmal anodisch regenerierten Chromsäure zu verhindern. Sie können als Nachahmung der von Schuckert benutzten; bei der Hypochloritzerzeugung empfehlenswerten Methode des Einhüllens der Kathode in ein Kalk-Harzseifen-Diaphragma aufgefaßt werden¹⁾. Über ihre praktischen Erfolge ist bisher nichts bekannt geworden.

Ein Verfahren zur direkten elektrolytischen Gewinnung von Chromsäure bzw. Chromaten aus Chrom oder Chromlegierungen (Ferrochrom) hat sich die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron patentieren lassen (E. P. Nr. 12250, 1901, D. R.-P. Nr. 143 320) „Verfahren zur Herstellung von Alkali und Chromaten“:

¹⁾ Siehe den Abschnitt „Elektrolytbleiche“.

Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Diaphragma geschieden. Die Kathode (Eisen) taucht in gesättigte Na_2SO_4 -Lösung, die Anode (Ferrochrom) in 25proz. Na_2SO_4 -Lösung, der so viel Ätzkalk zugefügt ist, daß 100 g CrO_3 im Liter und die nebenbei entstehende freie Säure neutralisiert und die entsprechende Menge Eisenhydroxyd gefällt werden kann. Badspannung 2,5 bis 3 Volt. Stromdichte 150 bis 200 Amp./m². Wenn 100 g CrO_3 im Liter gebildet sind, wird von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Gips abfiltriert und die Lösung eingedampft, wobei Natriumchromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$, auskristallisiert. Die Kathodenflüssigkeit wird bis zu 60 g NaOH im Liter eingedampft; das ausfallende Na_2SO_4 wird in den Prozeß zurückgeführt. Nach einem Zusatzpatent (D.R.-P. Nr. 146 491, identisch mit dem Amer. P. Nr. 728 778 von Specketer) soll auch mit unlöslicher Anode gearbeitet werden können. Der Anolyt enthält z. B. 100 g Na_2SO_4 und 75 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ im Liter, der Katholyt ist wieder gesättigte Na_2SO_4 -Lösung. Ersterer wird durch Zusatz von Kalk stets alkalisch gehalten. Wenn die Oxydation beendet ist, wird vom Gips abfiltriert, dann wieder Schwefelsäure zugesetzt, um das Chromat in Bichromat umzuwandeln. Dieses kristallisiert beim Eindampfen aus. Ob dies letzte Verfahren, dem die von Le Blanc hervorgehobenen Mängel der elektrolytischen Chromsäureregeneration in alkalischer Lösung anhaften müssen, technisch verwertet wird, ist nicht bekannt.

Über den Mechanismus der Chromsäurebildung an der Anode gehen die Meinungen etwas auseinander. Regelsberger¹⁾ hebt hervor, daß es keine einfache Oxydationswirkung des elektrolytisch erzeugten Sauerstoffs sein kann, da an Platinanoden nur etwa der zehnte Teil der mit Bleianoden erhaltenen Stromausbeute zu erzielen ist; er sieht das Bleisuperoxyd als notwendige Zwischenstufe der Reaktion an. Le Blanc²⁾ führt die hohen Ausbeuten an Bleianoden auf eine besondere Überspannung am Bleisuperoxyd zurück. Dieser Auffassung widerspricht jedoch eine Arbeit von Erich Müller und M. Soller³⁾, wonach das Anodenpotential an Bleisuperoxyd nicht wesentlich verschieden von dem an Platin ist. Da schon die geringsten Spuren Bleisuperoxyd die Chromsäurebildung außerordentlich begünstigen, so erklärt sich die von Elbs⁴⁾ mit Platinanoden erhaltene gute Ausbeute durch einen geringen Bleigehalt der Chromlauge. Der Unterschied des Verlaufs der Reaktion an PbO_2 - und Pt -Anoden scheint doch auf einer katalytischen Wirkung des PbO_2 zu beruhen, das auch für sich chemisch instande ist, Chromisalz zu Chromsäure zu oxydieren. Die ursprüngliche Ansicht Regelsbergers wird dadurch gestützt.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 308, 1899.

2) Ebenda 7, 291, 1900.

3) Die Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure; Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 863 bis 782, 1905.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 388, 1900.

Elektrolytbleiche.

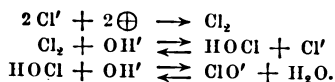
Von Dr. B. Fraass † (Nürnberg).

Ergänzt von Dr. Josef Nussbaum (Wien).

Das Bleichen von Faserstoffen spielt in der gesamten Textil- wie in der Zellstoff-Industrie und der Papierfabrikation eine wichtige Rolle. Abgesehen von der in den Textilfabriken auch heute noch vielfach üblichen Rasenbleiche werden eine ganze Reihe von künstlichen Bleichmitteln angewandt. Bestimmend für ihre Wahl ist vor allem die Herkunft der Faser, ob vegetabilisch oder animalisch. Zum Bleichen vegetabilischer Fasern dienen in der Regel Hypochlorite, während sie bei der Bleiche tierischer Fasern nicht brauchbar sind. Im vorliegenden Abschnitt soll daher nur auf das Bleichen von Pflanzenfasern Rücksicht genommen werden. Hierfür kommen also hauptsächlich Hypochlorite in Betracht, daneben gelegentlich Chlorgas, Kaliumpermanganat, Alkalipersulfate und -percarbonat, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd und andere Superoxyde, Ozon und Hydrosulfite. Den ersten Rang unter den unterchlorigsauren Salzen nimmt der Chlorkalk ein, welcher meist direkt in Form seiner wässerigen, oft etwas trüben Lösung in ungeheuren Mengen in der Zellstoff-, Papier- und Textilbleiche Verwendung findet, teils auch (Textilbleiche) erst, nachdem das Calciumhypochlorit durch Umsetzung mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat in das Natriumsalz der unterchlorigen Säure umgewandelt worden ist. Gelegentlich wird in der Textilbleiche auch die unter dem Namen Eau de Javelle, Eau de Labarraque, Chlorozon usw. in den Handel kommende, in der Regel mehr oder weniger alkalische, auf rein chemischem Wege hergestellte Lösung von Natriumhypochlorit benutzt. Mit diesen Bleichmitteln ist nach und nach in immer erfolgreicherem Wettbewerb die auf elektrochemischem Wege gewonnene Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die sogenannte Elektrolytbleichlauge getreten. Ihre Wirkung zeigt gegenüber derjenigen des Chlorkalkes wie des Eau de Javelle charakteristische Unterschiede, die einen großen Vorzug des auf elektrischem Wege hergestellten Bleichmittels darstellen. Die mit diesem Präparat arbeitende Bleiche wird heute noch vielfach als „elektrische Bleiche“ bezeichnet. Eine solche Bezeichnungsweise ist

aber durchaus unkorrekt. Sie wäre nur dann berechtigt, wenn der Bleicheffekt dadurch erzielt werden würde, daß ein Elektrolyt, in welchem sich das Bleichgut befindet, unter Strom gesetzt wird. Es hat in der Tat sowohl in der Cellulose- wie in der Textilbleiche nicht an Bestrebungen gefehlt, eine solche direkte elektrische Bleiche zu ermöglichen, doch ließ sich das Verfahren in die Praxis nicht einführen, oder nicht längere Zeit aufrechterhalten. Wenn heute noch von elektrischer Bleiche gesprochen wird, so bezieht sich das vielmehr stets auf das Bleichen mittels einer auf elektrolytischem Wege erzeugten Bleichlösung. Nur bei der Herstellung des Bleichmittels wird der elektrische Strom zu Hilfe genommen, nicht aber beim Bleichen, und zwar handelt es sich in der heutigen Elektrolytbleiche stets nur um die Darstellung von Natriumhypochlorit aus einer Kochsalzlösung durch Elektrolyse, welche Bleichlösung dann in ähnlicher Weise wie die anderen eben genannten Bleichmittel angewandt wird. Es ist ebenso unkorrekt, den Chlorkalk, zu dessen Herstellung Chlorgas diente, das nach einem elektrochemischen Verfahren gewonnen wurde, als „elektrischen“ Chlorkalk oder „elektrisches Chlor“ zu bezeichnen. Der so gewonnene Chlorkalk besitzt dieselben Eigenschaften wie der durch Verwendung von rein chemisch erzeugtem Chlor hergestellte und hat mit der sogenannten elektrischen oder der Elektrolytbleiche gar nichts zu tun. Die zum Teil sehr merkwürdigen, vorteilhaften Eigenschaften der Elektrolytbleiche sind nur dieser selbst eigen.

Der wesentliche Bestandteil der Elektrolytbleichlauge ist das unterchlorigsaure Natron. Seine Lösung wird durch Elektrolyse einer Chlornatriumlösung hergestellt und der Reaktionsverlauf entspricht den Beziehungen:



Die günstigsten Verhältnisse für die elektrolytische Herstellung einer möglichst konzentrierten Hypochloritlösung sind nach der Theorie: Möglichst hohe Konzentration und möglichst neutrale Reaktion der Salzlösung, Abwesenheit von Magnesiasalzen, niedrige Temperatur, hohe Stromdichte, Verwendung von platinieren Platinenelektroden. Nicht alle diese Bedingungen lassen sich gleichzeitig erfüllen, da sie miteinander teilweise nicht in Einklang zu bringen sind¹⁾. So würde die Anwendung sehr hoher Konzentration der Salzlösung, abgesehen von anderen mit ihr verbundenen Schwierigkeiten (starke Verkrustung des Apparates durch Auskristallisieren von Salz), die Erzeugung sehr hoher Hypochloritkonzentrationen verlangen, um die Salzausnutzung günstig zu

¹⁾ Vergleiche Monogr. über angew. Elektrochem. 3S, 18 bis 42 und 315 bis 331.

gestalten, welche Konzentrationen jedoch von einer gewissen Grenze an einen nicht mehr rationellen Kraftaufwand erfordern. Kalk- und Magnesiasalze sind ferner in den in der Technik benutzten Salzlösungen nicht auszuschließen, überdies ist die Gegenwart von Kalksalzen, wie ich später zeigen werde, aus einem anderen Grunde in gewissem Maße sogar nötig.

Der Forderung, nach Anwendung einer möglichst hohen Stromdichte steht aus ökonomischen Gründen die Forderung nach Anwendung einer möglichst niedrigen Spannung entgegen, ferner erschwert die Anwendung hoher Stromdichten wegen der hierdurch bedingten stärkeren Erwärmung manchmal das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur. Eine beträchtlich niedrigere Temperatur als 25° wird sich daher in manchen technischen Elektrolyseuren nur sehr selten erzielen lassen.

Die Zellenspannung der Elektrolyseure wird meist nicht unter 5 Volt betragen, während sich die theoretische Zersetzungsspannung für die elektrische Zerlegung von Kochsalzlösung zu 2,2 bis 2,3 Volt berechnet. In gut arbeitenden Apparaten steigt die Stromausbeute bei geringer Salzausnutzung und bei niedriger Chlorkonzentration bis auf etwa 95 Proz. und bewegt sich für die normalen Konzentrationen der Bleichlauge an aktivem Chlor (20 bis 30 g im Liter) etwa zwischen 70 bis 80 Proz. Die Theorie bestimmt einen Salzverbrauch von 0,82 kg und einen Energieverbrauch von 1,25 Kilowattstunden für 1 kg aktiven Chlors. Da die praktisch erforderliche Spannung weit höher liegt, als die theoretische Zersetzungsspannung, und da ein Teil des Stromes für Nebenreaktionen verloren geht, wobei auch rein chemische, den Hypochloritgehalt vermindernde Nebenreaktionen stattfinden können, so liegt der praktisch nötige Energieverbrauch weit oberhalb des theoretischen. Die Salzausnutzung ist auch in den besten Apparaten relativ gering. Der Salzverbrauch liegt für 1 kg aktiven Chlors normalerweise selten unter 4,5, meist sogar bei 5 bis 6 kg; in einer Elektrolytlauge mit 25 g aktiven Chlor im Liter, die aus einer Salzlösung von 150 g Kochsalz im Liter erzeugt wurde, werden sich also immer noch etwa 127 bis 130 g unzersetztes Kochsalz vorfinden, so daß also in diesem Falle nur etwa 15 Proz. des angewandten Kochsalzes in Hypochlorit verwandelt werden.

Engelhardt teilt die Apparate, in welchen die Elektrolytbleichlauge hergestellt wird, die „Bleichelektrolyseure“, („Hypochlorite und elektrische Bleiche, technisch-konstruktiver Teil“) in folgende Gruppen:

I. Direkte elektrische Bleiche: 1. monopolare Anordnungen; 2. bipolare Anordnungen.

II. Indirekte elektrische Bleiche: 1. ohne Hypohalogenitbildung; 2. mit äußerer Hypohalogenitbildung; 3. mit innerer Hypohalogenitbildung.

Die direkte elektrische Bleiche kann übergangen werden. Die indirekte elektrische Bleiche, ohne Hypohalogenitbildung, umfaßt diejenigen Anordnungen, bei welchen Anoden- und Kathodenprodukt getrennt, also z. B. unter Zuhilfenahme von Diaphragmen erzeugt und außerhalb des Elektrolyseurs nicht zu Hypochlorit vereinigt werden, sondern direkt entweder gleichzeitig oder abwechselnd auf das Bleichgut einwirken. Auch mit dieser Art von Apparaten und elektrischer Bleiche wollen wir uns hier nicht beschäftigen.

Bei der elektrischen Bleiche mit äußerer Hypohalogenitbildung wird mittels des Elektrolyseurs zunächst einerseits Alkali, andererseits Chlorgas erzeugt, welche Produkte dann außerhalb des Elektrolyseurs unter Bildung von Alkalihypohalogenit zur gegenseitigen Einwirkung gebracht werden. Statt dessen erzeugt man auch durch Einwirkung des Chlorgases auf Kalkmilch Calciumhypochloritlösung, während als zweites Produkt das an den Kathoden erzeugte Ätzkalk (oder Alkalicarbonat beim Einleiten von Kohlensäure in den Katholyten) abfällt. Diese Gruppe umfaßt also alle Apparate zur getrennten elektrolytischen Erzeugung von Chlor und Alkali, Diaphragmenapparate, Elektrolyseure mit Quecksilberkathoden und Apparate mit Schichtenbildung. Diese Apparate werden meist für hohe Stromstärken einzellig gebaut. Da zur Ausnutzung der an normalen Stromquellen verfügbaren Spannung die Hintereinanderschaltung einer beträchtlichen Zellenzahl (für 110 Volt etwa 22 bis 27 Stück) erforderlich ist, so repräsentieren solche Anlagen bei Stromquellen von 110 Volt schon eine sehr große Kapazität und kommen zur Deckung des Hypochloritbedarfes nur für sehr große Zellstofffabriken in Frage. In der Textilbleiche wie auch in den meisten Feinpapierfabriken kommen sie kaum in Betracht.

Bleichelektrolyseure.

Die Bleichelektrolyseure im engeren Sinne, welche wir hier betrachten wollen, sind die mit innerer Hypohalogenitbildung. Sie lassen sich in monopolare und bipolare Anordnungen einteilen. Von den älteren Konstruktionen sind hauptsächlich die von Hermite und von Stepanoff zu nennen. Hermite verwandte Chlormagnesiumlösung als Elektrolyten. Der auf der Kathode (Zink) sich bildende Niederschlag von Magnesia wurde mittels einer Schabe-Vorrichtung abgestreift. Ein und dieselbe Flüssigkeit sollte nach erfolgter Bleichung immer wieder von neuem elektrolysiert werden. Hermite, Paterson und Cooper gingen später zur Verwendung eines Gemisches von Alkali- und Magnesiumchlorid über. Ein großer Mangel dieses Verfahrens, welches Ende der achtziger Jahre in größerem Maßstab in der Technik Eingang fand, heute aber wohl nirgends mehr ausgeübt wird, liegt in dem großem Kraftverbrauch. Ein weiterer Nachteil war die Kompliziertheit der Apparate und die Verwendung des mechanisch empfindlichen Zinks als Kathodenmaterial.

Stepa
über
kästen
eingef
tracht
Sieme
von d
Sieme
Aue i.

I
Kelln
Platin
Anode
so ein

befind
gestel
Anod
seite
Kalk
mit d
wider
die s
schied
freies
Anor
zu er
hüten

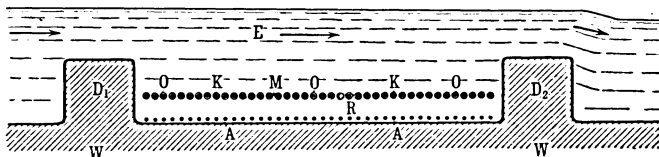
zunä
nur d
um a
zelne

Stepanoff zersetzte Kochsalzlösung mit einem Kalkzusatz in schräg übereinander angeordneten, als negative Elektroden dienenden Bleikästen mit Anoden aus Platin. Heute kommen als in größerem Maße eingeführte Bleichelektrolyseure die nachstehenden Systeme in Betracht: Kellner (Siemens & Halske, Berlin), Schoop (früher von Siemens & Halske, Berlin gebaut, jetzt aufgelassen), Schuckert (früher von der E.-A. vormals Schuckert & Co.¹⁾, Nürnberg, jetzt von der Siemens & Halske-A.-G., Berlin, gebaut), Haas & Oettel (Haas & Stahl, Aue i. Sa.).

1. Bleichelektrolyseur (System Siemens & Halske).

Der neue von Siemens & Halske gebaute Elektrolyseur, System Kellner (D. R.-P. Nr. 165486), enthält horizontal angeordnete, aus Platiniridiumdrahtnetz bestehende bipolare Elektroden, von welchen die Anode am Eoden jeder Zelle liegt. Der Zulauf des Elektrolyten ist so eingerichtet, daß die Salzlösung oberhalb der über der Anode A

Fig. 13.



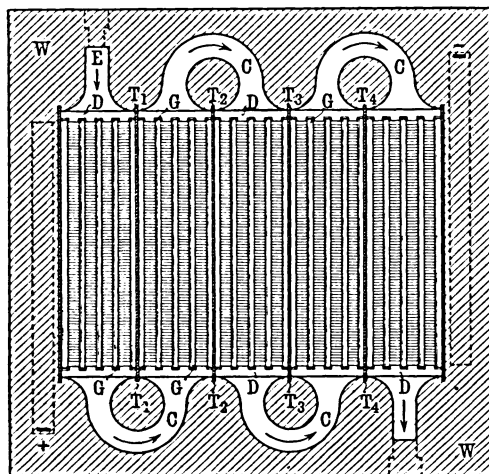
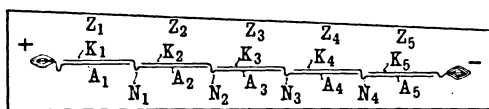
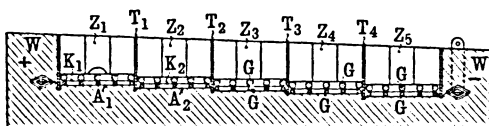
befindlichen Kathode *K* hinwegfließt, wie dies aus dem in Fig. 13 dargestellten schematischen Schnitt durch eine Zelle ersichtlich ist. Der Anodenraum *R* ist an der Zuflußseite vom Damme *D*₁, an der Abflußseite vom Damme *D*₂ begrenzt und steht nur mittels der durch den Kalküberzug *O* sehr stark verengten Maschen *M* des Kathodennetzes *K* mit dem übrigen Elektrolyten *E* in Verbindung. Infolge der Reibungswiderstände bildet sich an den Anoden eine fast ruhende Schicht, die sich nur langsam durch Diffusion und infolge der durch die verschiedenen spez. Gew. hervorgerufenen Strömungen mit der übrigen, freies Ätznatron enthaltenden Lauge vermischt. Der Zweck dieser Anordnung ist, den Zutritt des erzeugten Hypochlorits zur Anode zu erschweren und so dessen weitere Oxydation zu Chlorat zu verhüten.

Die Fig. 14 stellt einen Elektrolyseur dieses Systems und zwar zunächst oben im Längsschnitt dar. Darunter sind im gleichen Schnitt nur die Elektroden, mit Weglassung aller sonstigen Details, dargestellt, um auf diese Weise die Anordnung der Netzelektroden *N* in den einzelnen Zellen *Z* deutlich ersichtlich zu machen. Jedes einzelne Netz

¹⁾ Von B. Fraass und Ing. Peetz konstruiert.

dient in der einen Zelle als Anode A und in der nächsten Zelle als Kathode K . Sie werden durch Glasstäbe G in ihrer Lage festgehalten. In der Fig. 14 unten ist ferner noch derselbe Elektrolyseur im Horizontalschnitt dargestellt. Der Elektrolyseur besteht aus einer flachen Wanne W aus Sandstein, Beton oder Steinzeug, welche durch Glaszwischenwände T in eine Anzahl von Zellen Z unterteilt ist. Letztere

Fig. 14.



sind durch Kanäle C derart miteinander verbunden, daß der der ersten Zelle zugeführte Elektrolyt E die einzelnen Zellen der Reihe nach durchfließen muß. Der aus der letzten Zelle ausfließende Elektrolyt gelangt zunächst in ein mit einer Hartbleikühlschlange ausgerüstetes Gefäß, wird hier auf etwa 20 bis 25° C abgekühlt, um dann mittels einer Hartbleizentrifugalpumpe zunächst einem als Druckregler dienenden Überlaufgefäß und von da durch einen Regulierhahn wieder dem Elektrolyseur zugeführt zu werden. Dieser Kreislauf wird so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist.

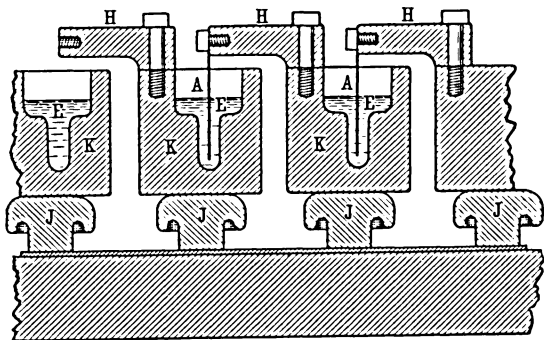
2. Bleichelektrolyseure (System P. Schoop).

Im bipolaren Schoopschen Elektrolyseur älterer Konstruktion sind Z-förmige Platinelektroden in schalenförmigen Gefäßen untergebracht, die durch Hartgummizwischenwände in je 22 rinnenförmige Zellen geteilt sind. Die Salzlösung wird dem Elektrolyseur durch eine sogenannte Verteilerplatte, welche dieselbe Teilung besitzt, wie der erstere,

zugeführt. Die einzelnen Schalen sind etagenförmig angeordnet. Die Salzlösung wird so lange durch den Elektrolyseur hindurchgepumpt, bis die verlangte Konzentration erzielt ist. Eine außerhalb des Elektrolyseurs in einem Kühlgefäß liegende Kühlschlange erniedrigt die Temperatur auf 20° C.

Beim neueren, sogenannten „Bastard“-Elektrolyseur von Schoop findet ein ähnliches Prinzip Anwendung, jedoch mit dem Unterschied, daß Kathoden aus Graphit neben Anoden aus Platin verwendet werden. Die Kathoden *K* sind zu Rinnen ausgebildet und in ihrem oberen Fortsatz *H* mit einer Anzahl Platinfolien *A* verschraubt, welche in die nächste Rinne hereinhängen. Der Elektrolyt *E* fließt aus der Verteilerplatte in die Kohlenrinnen *K* (in Fig. 15 ist die Bewegungsrichtung des Elektrolyten senkrecht zur Bildebene) und von da in das Kühlgefäß,

Fig. 15.



wird aus diesem mittels einer Steinzeugpumpe in ein Überlaufgefäß gehoben, um dann den Kreislauf durch die Verteilerplatte und die, wie erwähnt, gleichzeitig als Kathode dienenden Kohlenrinnen *K* zu wiederholen, bis eine genügende Konzentration erreicht ist.

Der „Carbonelektrolyseur“ dieses Systems enthielt nur Graphit als Elektrodenmaterial. (Literatur: L. Wagner, Elektrische Bleicherei 1907.)

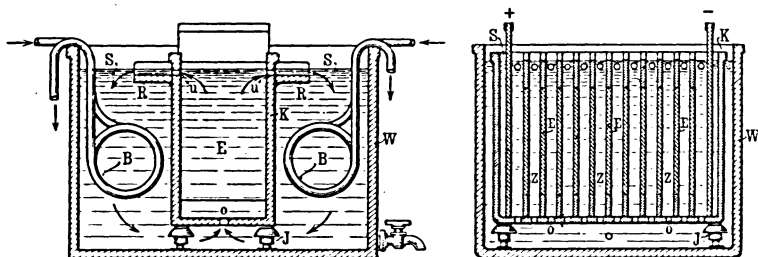
3. Bleichelektrolyseur (System Haas & Oettel).

Das System Haas & Oettel stellt einen bipolaren Elektrolyseur mit Kohlen- oder Graphitelektroden dar (Fig. 16). Der wesentliche Teil des Apparates ist ein kastenförmiger Körper *K* aus Steinzeug, welcher durch die vertikalen Elektrodenplatten *E* in eine Anzahl von Zellen *Z* unterteilt ist, die am Boden je eine Zulauföffnung *o* und oben je eine Überlauföffnung *u* mit daran angesetzter Rinne *R* besitzen. Dieser Teil steht auf Isolatoren *J* so in einer Steinzeugwanne *W*, daß seine unteren Partien frei über dem Boden der Wanne liegen. Die Salzlösung *S* wird

soweit eingefüllt, daß ihr Niveau das Mittel der Überlaufrinnen *R* erreicht. Der bei der Elektrolyse erzeugte, in feinen Bläschen aufsteigende Wasserstoff bewirkt die erforderliche Zirkulation des Elektrolyten im Apparat. Die Kühlvorrichtung besteht aus zwei spiralig gebogenen Bleirohren *B* und ist in die Steinzeugwanne *W* eingebaut.

Eine andere Type desselben Systems erzeugt die Bleichlauge bei einmaligem Durchlaufe des Elektrolyten durch den ebenfalls mittels Kohlen oder Graphitplatten in Zellen geteilten Apparat im Zickzackweg.

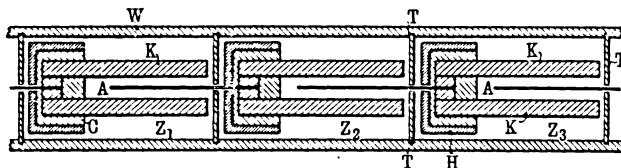
Fig. 16.



4. Bleichelektrolyseure (System Schuckert & Co.).

Der Apparat des Systemes Schuckert enthält 9 bis 18 in einer Steinzeugwanne vereinigte Zellen, welche zur Aufnahme der einzelnen aus Graphitkathoden und Platinanoden bestehenden Elektrolyseurelemente dienen, die in bipolarer Anordnung hintereinander geschaltet

Fig. 17.



werden, so daß Stromanschlüsse nur am Anfang und Ende jeder Wanne vorhanden sind. Die Kühlvorrichtung befindet sich je nach der Type innerhalb oder außerhalb des Elektrolyseurs. Der Elektrolyt darf 30 bis 40° warm werden, ohne daß die Chloratbildung erhebliche Werte erreicht. Die Salzlösung passiert sämtliche Zellen im Zickzackweg und verläßt den Apparat als Bleichlauge der gewünschten Konzentration, also bei nur einmaligem Durchlauf. Der Elektrolyseur, welcher demnach gewöhnlich ohne Zuhilfenahme einer Pumpe arbeitet, läßt sich jedoch auch für mehrmaligen Durchlauf einrichten. Die vorstehende Fig. 17 zeigt schematisch den Horizontalschnitt durch drei Zellen eines Elektrolyseurs von der Type ohne innere Kühlung. Zwecks Kühlung

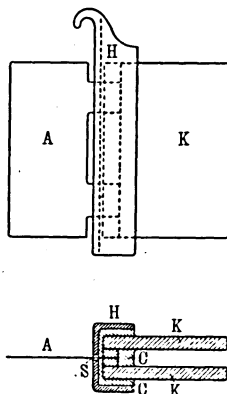
können
gebaut
welche
ist, da
frei bl
gehäng
der Q
Jedes
aus P
durch
wohl
sind i
festigt
A
& Co.
und k
parat
zeugu
doppel
ebenfa
ohne
von d
monop
Kohle
plaren
jetzt

reprä
versch
sehr
natür
von
Wäsc
dieje
halte
schie

Salz
spree
für
niedr
der

können hier eigene Kühlzellen seitlich an die Elektrolysenzellen angebaut werden. Der Elektrolyseur besteht aus einer Steinzeugwanne *W*, welche durch Glaszwischenwände *T* in einzelne Zellen *Z* so unterteilt ist, daß abwechselnd oben und unten ein Durchlaß für den Elektrolyten frei bleibt. In jede derartige Zelle wird ein Elektrolyseurelement eingehängt. In der Fig. 18 ist schematisch die Ansicht und darunter der Querschnitt durch ein einzelnes Elektrolyseurelement dargestellt. Jedes Element besteht aus dem Halter *H* aus Steinzeug, der Anode *A* aus Platinfolie und zwei Kathoden *K* aus Kohle. Die Anode *A* ist durch im Halter *H* vorhandene Schlitze *S* hindurchgesteckt und sowohl die Anode als auch die Kathoden *K* sind im Halter mit Hilfe von Zement *C* befestigt.

Fig. 18.



Außerdem baute die Firma Schuckert & Co. noch einen kleineren für Wäschereien und kleine Textilbleichereien geeigneten Apparat mit kleiner Energieaufnahme zur Erzeugung niedriggrädiger Bleichlaugen, welcher doppelpolige Graphitelektroden enthält und ebenfalls als ein einfacher Durchlaufapparat ohne Pumpe ausgeführt wird. Die früher von derselben Firma gebauten Elektrolyseure monopolarer Anordnung mit Platinanoden und Kohlekathoden, welche in zahlreichen Exemplaren heute noch in Betrieb sind, werden jetzt nicht mehr ausgeführt.

Je nach der Stromdichte und der Art des Elektrodenmaterials repräsentieren die einzelnen Typen der Bleichelektrolyseure einen sehr verschiedenen materiellen Wert und ihr Anschaffungspreis ist demnach sehr verschieden. Der Preis der Platin enthaltenden Apparate ist natürlich den Schwankungen des Platinkurses unterworfen. Abgesehen von den für kleine Betriebe der Textilbleiche, wie auch von den für Wäschereien verwandten relativ wenig beanspruchten Apparaten sind diejenigen Elektrolyseure, welche wenigstens an der Anode Platin enthalten, sowohl nach Leistung wie auch Haltbarkeit den anderen entschieden vorzuziehen.

Betriebsführung.

Die zum Betrieb aller dieser modernen Elektrolyseure verwandte Salzlösung hat in der Regel eine Konzentration von 9 bis 13,5° Bé, entsprechend einem Gehalt von 100 bis 150 g Steinsalz pro Liter. Nur für jene Apparate, welche etwa in Wäschereien Bleichlösungen von niedrigem Gehalt an aktivem Chlor erzeugen, wird die Konzentration der Salzlösung niedriger (4 bis 5° Bé) bemessen. Die produzierte

Bleichlauge kann einen sehr verschiedenen Gehalt an aktivem Chlor aufweisen. Sieht man von den in Wäschebleichen verlangten schwachen Lösungen ab, so beträgt die normale Konzentration der von dem Elektrolyseur gelieferten Bleichlauge heute in der Regel 18 bis 25 g aktiven Chlors im Liter; es lassen sich jedoch auch höhere Konzentrationen mit noch zulässigen Energieausbeuten bis zu 50 g im Liter erzielen.

Wie erwähnt, treten bei der Elektrolyse der Salzlösung Nebenreaktionen auf, die Ausbeuteverluste an Hypochlorit zur Folge haben. Unter diesen spielt die Reduktion des eben erzeugten Hypochlorits an der Kathode eine wichtige Rolle. Man ist daher bestrebt, sie möglichst zu vermeiden. Nach dem D. R.-P. Nr. 110505 von Imhoff, „Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse“, erhält zu dem Zwecke der neutrale oder alkalische Elektrolyt einen Zusatz von löslichen Chromaten. Ein geringer Zusatz an Chromat bewirkt bereits eine starke Herabminderung der Reduktionsvorgänge an der Kathode. Nach den Versuchen, welche V. Engelhardt mit dem Imhoffschen Verfahren ausführen ließ, das sich allerdings in erster Linie auf die Chloratdarstellung bezieht, ist die Wirkung des Chromats auch abhängig von der Anordnung der Apparateile und vom Elektrodenmaterial (Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche 1903, S. 222). Siemens u. Halske fanden, daß durch den Chromatzusatz die Chlorkonzentration wohl mit besserem Nutzeffekt erreicht wird als ohne Chromat, daß aber nicht viel höhere Chlorgehalte erreichbar sind. (Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil 1905.) Nach dem D. R.-P. Nr. 141372 der E.-A. vormals Schuckert u. Co., Nürnberg, wird ebenfalls zum Zwecke der Verminderung der kathodischen Reduktion die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringen Mengen von Harzen oder Harzlösungen ausgeführt. Auch andere organische Substanzen sind in Verbindung mit dem Zusatz von Erdalkalichlorid oder -oxyd geeignet, die Reduktion des Hypochlorits zu vermindern. Der Zusatz von Erdalkalichlorid bewirkt einen Niederschlag von Erdkalihydrat auf der Kathode, welcher den Zutritt des Hypochlorits zur Kathode verhindert. Die Wirkung der in ganz kleinen Mengen gleichzeitig zugesetzten organischen Substanz wird sich wohl hauptsächlich oder lediglich auf eine demselben Zwecke günstige Beeinflussung der mechanischen Beschaffenheit des Niederschlages, nicht oder nicht wesentlich auf seine chemische Zusammensetzung erstrecken. Während nämlich der Zusatz von Erdalkalisalz oder -oxyd allein ohne gleichzeitigen Zusatz organischer Substanz einen leicht abfallenden Niederschlag auf der Kathode hervorruft, ist der bei Zugabe der beiden Mittel erzielte Niederschlag viel besser haftend und auch poröser. Äußerlich gibt sich die Erzielung eines guten, seinen Zweck gut erfüllenden Niederschlages

dadurch
Nebeln
sonder

Ein
in geei
die erf
von Le
Bleiche
durch
Lösung
als Zu
sich au
A.-G. e
für de
wenige
samme
in die
steuer
und an
Art un
ebenso

I
richtu
leitung
gefäß
Pump
komm
einem
die A
zeugw
Bleich
Wird
lösung
gestel
Druck

ein l
eigen
Chlor
chara
dageg
Oberf

dadurch zu erkennen, daß der Wasserstoff nicht mehr in Form von Nebeln oder in ganz kleinen Bläschen in der Flüssigkeit erscheint, sondern in einzeln wahrnehmbaren größeren Blasen entweicht.

Eine ganze Reihe organischer Stoffe ist, im richtigen Verhältnis und in geeigneter Art zugesetzt, geeignet, dem Erdalkalihydroxyniederschlag die erforderliche Beschaffenheit zu erteilen. Dr. P. Schoop gibt in der von Leonhardt Wagner herausgegebenen Broschüre „Die elektrische Bleicherei“ an (S. 4): „Hervorragende Chlorkonzentrationen lassen sich durch Zusatz von geringen Mengen Türkischrotöl zur kalksalzhaltigen Lösung erzielen; auch einzelne der sogenannten Kolloide erweisen sich als Zusatz vorteilhaft für den Nutzeffekt“. Diese Angaben beziehen sich auf die von Nußbaum im Laboratorium der Siemens & Halske-A.-G. erhaltenen Versuchsergebnisse. Siemens & Halske definieren die für den fraglichen Zweck geeigneten Substanzen als „meist mehr oder weniger lösliche, nicht allzu leicht oxydierbare, organische höher zusammengesetzte Stoffe der aliphatischen Reihe“. Die unbeabsichtigt in die Salzlösung gelangenden organischen Stoffe aus dem, dem unversteuerten Salz zugesetzten Denaturierungsmittel — wie Petroleum usw. — und andere Verunreinigungen, etwa aus Teilen der Apparatur, sind ihrer Art und Menge nach unkontrollierbar und können daher dem Prozeß ebenso leicht schädlich als nützlich sein.

Das Zubehör einer Bleichelektrolyseuranlage besteht aus der Einrichtung zur Herstellung und Klärung der Salzlösung, den Wasserleitungsanschlüssen für Löse- und Kühleinrichtungen, den Sammelgefäßen für die fertige Bleichlösung und in einzelnen Fällen aus einer Pumpe. Zum Lösen des in der Regel als Steinsalz zur Verwendung kommenden Salzes dienen Holz- oder Zementbottiche, welche mit einem mechanischen Rührwerk versehen sein können. Die Behälter für die Aufspeicherung der Bleichlösung werden mit Zement oder Steinzeugwänden ausgeführt. Die Leitungen und Armaturen, mit welchen Bleichlauge in Berührung kommt, bestehen am besten aus Steinzeug. Wird die Bleichlauge nicht durch öfteres Hindurchpumpen der Salzlösung durch den Elektrolyseur, sondern in einmaligem Durchlauf dargestellt, so ist vor ihrem Eintritt in die Elektrolyseuranlage meist ein Druckregler angebracht.

Elektrolytbleichlauge und deren Anwendung.

Das Produkt der Elektrolyse, die Elektrolytbleichlauge, ist eine ein klein wenig gelbgrün gefärbte, vollständig klare Lösung von eigentümlichem Geruch, welcher von der einer ebenso konzentrierten Chlorkalklösung verschieden ist. Die Elektrolytlauge zeigt nicht die charakteristische Hautbildung der Chlorkalklösung an der Oberfläche, dagegen kommen gelegentlich Ausscheidungen von Kochsalz an der Oberfläche vor. Elektrolytbleichlauge enthält ferner neben unter-

chlorigsaurem Natron und unzersetztem Kochsalz meist eine geringe Menge Chlorat und einen geringen von verschiedenen Bedingungen abhängigen Gehalt an freier unterchloriger Säure. Die Konzentration an Hypochlorit und Kochsalz unterliegt großen Schwankungen, welche durch Rücksichten auf den Kraft- und den Salzverbrauch, den Verwendungszweck und die Bauart des Elektrolyseurs bedingt werden. Der Gehalt an Hypochlorit, Chlorid und Chlorat ist auch mehr oder weniger vom Alter der Lauge abhängig, welche, wenn nicht Konservierungsmittel absichtlich zugesetzt werden, einer je nach den Herstellungsbedingungen sowie äußeren Einflüssen verschieden großen Zersetzlichkeit unterworfen ist. Die Zersetzung des Hypochlorits kann sowohl zu Chloratbildung wie auch seltener zur Entwicklung von Sauerstoff unter Rückbildung von Chlorid führen. Der Rückgang der Bleichlauge an aktivem Chlor ist wesentlich abhängig von ihrem Gehalt an freier unterchloriger Säure entsprechend der Beziehung: $\text{NaOCl} + 2\text{HOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$. Je größer letzterer, desto größer ist im allgemeinen die Zersetzung des Hypochlorits in ein und derselben Zeit.

Schwächere Elektrolytlaugen haben eine geringere Zersetzlichkeit als stärkere, während Chlorkalklösungen und Eau de Javelle das umgekehrte Verhalten zeigen. Außer durch die freie unterchlorige Säure kann die Zersetzung aber noch durch verschiedene andere, meist unkontrollierbare Verhältnisse bedingt sein. Insbesondere sind es Oxyde von Schwermetallen, hauptsächlich von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Eisen, welche eine katalytische Zersetzung bewirken können. Sie kann ebenso hervorgerufen werden durch die Gegenwart geringer Mengen gewisser organischer Substanzen, durch Staub, Öl, Fett u. dergl. Ihre Geschwindigkeit ist auch von der Temperatur abhängig und steigt bei einer Temperaturerhöhung von 10°C beinahe um das $2\frac{1}{2}$ -fache. Sie ist ferner bei gleichem Hypochloritgehalt proportional dem Quadrat der Konzentration an freier unterchloriger Säure. Auch die Art der Belichtung beeinflusst die Zersetzlichkeit von Elektrolytbleichlaugen. Engelhardt wie auch Kind und Weindel fanden bei ihren Versuchen, daß bei den verdünnten Lösungen der Einfluß des Lichtes stärker ist als bei konzentrierten. Besonders stark zersetzend wirken nach Kind und Weindel (Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie 1908, Heft 8, S. 244) die ersten den Elektrolyseur verlassenden Anteile von fertiger Bleichlauge in Apparaten für einmaligen Durchlauf, weshalb diese Autoren empfehlen, die ersten Anteile von Bleichlauge nach dem Betriebsbeginn gesondert aufzufangen und gesondert zu verwenden; die Ursache eines abnorm schnellen Rückganges dürften wohl immer geringe Mengen freier unterchloriger Säure oder anderer katalytisch zersetzend wirkender Substanzen sein, welche aus der gesamten Apparatur stammen und während oder nach der Herstellung der Bleichlösung in diese gelangt sind.

Auf die Zersetzung des Hypochlorits (Übergang in Chlorat) ist auch der Salzgehalt der Lösung von Einfluß. Kind und Weindel fanden die Versuchsergebnisse von Foerster und Jorre bestätigt, daß Salz die Zersetzung bei hoher Konzentration merklich, bei geringer unbedeutend beschleunigt. Man gibt der Elektrolytbleichlösung zwecks Konservierung einen ihrem Gehalt an freier unterchloriger Säure entsprechenden Zusatz von Ätznatron. Die Zugabe von 1 g pro Liter genügt in der Regel. Die Laugen zeigen dann auch bei sehr langem Stehen und beim Transportieren meist nur einen sehr kleinen Rückgang an aktivem Chlor. Statt Ätznatron kann auch Kalk angewandt werden.

Der Chloratgehalt der Bleichlösung ist im frischen Zustande meist sehr gering; er wird bedingt durch den mehr oder weniger von der Bauart des Elektrolyseurs abhängigen Verlauf der Elektrolyse, durch die Temperatur und durch die Konzentration an Hypochlorit und freier unterchloriger Säure. Längere Zeit aufbewahrte, nicht mit konservierenden Zusätzen versehene Bleichlaugen können einen nicht unerheblichen Gehalt an Chlorat aufweisen; theoretisch entsteht für jedes verlorene Gramm aktiven Chlors ein halbes Gramm Chlorat.

Der Gehalt der Elektrolytbleichlösungen an aktivem Chlor wird in der Praxis durch Titration der aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Menge Jod mittels Thiosulfatlösung oder durch Titration mittels einer Lösung von arseniger Säure unter Zuhilfenahme von Jodkaliumstärkepapiernach der Tüpfelmethode bestimmt, wobei zweckmäßig die Titrierflüssigkeiten so hergestellt sind, daß 1 ccm derselben 0,01 g aktivem Chlor entspricht, so daß bei Anwendung von 10 ccm der zu prüfenden Lauge die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Titrierlösung direkt die Anzahl der Gramme aktiven Chlors im Liter der untersuchten Lösung ergibt. Die Bestimmung kann auch volumetrisch durch Zersetzen des Hypochlorits mittels Wasserstoffsperoxyds und Auffangen des dabei entwickelten Sauerstoffs vorgenommen werden, wobei Druck und Temperatur zu berücksichtigen sind. Die freie unterchlorige Säure wird nach Zerstörung des Hypochlorits mittels neutraler Wasserstoffsperoxydlösung oder solcher von bekanntem Säuregehalte alkalimetrisch bestimmt.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Elektrolytbleichlösung, welche sie von gleich starker Chlorkalklösung unterscheidet, ist die höhere Wirksamkeit des in ihr enthaltenen aktiven Chlors im Bleichprozeß. Diese höhere Wirksamkeit, also ihre Fähigkeit, zur Erzielung eines bestimmten Weiß an einem bestimmten Quantum Bleichgut eine geringere Menge aktiven Chlors zu benötigen, als eine unter vergleichbaren Verhältnissen angewandte Chlorkalklösung, wurde bisher mit absoluter Sicherheit allerdings nur in der Textilbleiche nachgewiesen, insbesondere in der Baumwollbleiche, während für die Zellstoffbleiche ein endgültiger einwandfreier Nachweis erst noch zu erbringen ist. Auf letzterem Gebiet sind daher die

Meinungen über das Verhältnis von Chlorkalkchlor und Elektrolytchlor noch geteilt, während in der Textilbleiche die höhere Wirksamkeit des Elektrolytchlors nicht mehr angezweifelt werden kann. Ganz allgemein läßt sich jedoch auch hier der Unterschied schwer in Zahlen ausdrücken, da sich der Bleicheffekt nach der Art und Vorbehandlung des Bleichgutes richtet, wohl aber können nach den bisherigen Erfahrungen gewisse Durchschnittszahlen angenommen werden. Siemens & Halske geben an, daß bei Verwendung von Elektrolytbleichlösung die Chlorersparnis in der Bleiche leichter baumwollener Gewebe 20 bis 25 Proz., von Baumwollgarn 15 bis 25 Proz., von loser Baumwolle 10 bis 30 Proz., von Leinenhadern 15 bis 25 Proz., von Baumwollhadern 15 bis 35 Proz. beträgt. In der Zellstoffbleiche gehen zugunsten der Elektrolytbleiche am weitesten die Behauptungen von Cl. Beadle und von Cross und Bevan. Sie geben an, daß 3 Pfund Elektrolytchlor gleichwertig mit 5 Pfund Chlorkalkchlor seien. Im Worlds Paper Trade Review tritt A. Klein dieser Behauptung entgegen. Er, wie andere, beispielsweise Häussermann setzen 35 kg Chlorkalkchlor = 30 kg Elektrolytchlor. Kellner fand bei einem Versuch, daß Sulfitcellulose, die pro 100 kg 15 kg guten Chlorkalk brauchte, mit 4 kg aktiven Chlors in Form von Elektrolytlaugung gleich gut gebleicht wurde (E. Kirchner, Das Papier III, S. 542); Ahlin behauptet, wie er dies bereits früher getan, auf Grund praktischer Erfahrungen im Elektrolytbleichbetriebe (Natroncellulose) auch später noch, daß zur Erzielung derselben Weiße dieselbe Menge Chlor in Form von Elektrolytlaugung, wie in der von Chlorkalklösung für eine bestimmte Menge Stoff nötig sei (Wochenbl. f. Papierfabr. 1906, Nr. 31, S. 2402). Schuckert & Co. fanden bei einem unter gleichen Verhältnissen durchgeführten Vergleich zwischen Chlorkalkbleiche und Elektrolytbleiche an Cellulose in einer Sulfitzellstofffabrik, wobei Stoffmengen von je 5000 kg (trocken) zur Anwendung gelangten, daß die Elektrolytbleiche 19 Proz. weniger Chlor zur Erzielung derselben Weiße (Vollweiß) brauchte als Chlorkalkbleiche für dieselbe Stoffmenge. Eine jahrelang mit Elektrolytbleiche arbeitende Sulfitcellulosefabrik behauptet, daß 1 kg Elektrolytchlor in der Bleichwirkung derjenigen von 3,2 kg Chlorkalk à 33 1/3 Proz. aktiven Chlors entspricht. Nußbaum schließt aus seinen (gemeinsam mit Ebert veröffentlichten) Versuchen, „daß der Chlorbedarf beim Bleichen ganz von der Zusammensetzung der Bleichlaugung sowie von der Arbeitsweise abhängt, und daß die allgemein gehaltene Behauptung, beim Bleichen von Cellulose mittels Elektrolytlaugung werde ohne weiteres genau ebensoviel Chlor notwendig sein, wie beim Bleichen mit Calciumhypochlorit, heute noch völlig unbegründet ist. Über diese schon lange strittige Frage, die Größe der erreichbaren Chlorersparnis zu entscheiden, sind noch ausgedehnte und genaue Versuchsreihen erforderlich, wie sie zurzeit noch von keiner Seite vorliegen“ (Papierfabrikant 1907, Heft 24 bis 25).

Ü
beiden
sagen.
bleiche
Diffusio
aus der
die hö
,Chemie
schied
Bleiche
Säure
geht d
daß 1 l
Stoffm
trolyte
als 1 k
vollko
Ander
dann
der Fa
einen
alkalis
eine b
bleich
und E
Unter
1908,
I
techn
komm
in ein
gelief
In de
im El
Dies
nicht
zu se
die K
Der
ein c
wie i
bleich
(Koch
beha
eine

Über die eigentliche Ursache der verschiedenen Wirksamkeit der beiden in Frage stehenden Bleichmittel läßt sich bis jetzt nichts Sicheres sagen. Die größere Bleichgeschwindigkeit und die mit der Elektrolytbleiche erzielte größere Gleichmäßigkeit läßt sich aus dem größeren Diffusionsvermögen der elektrolytisch hergestellten Bleichflüssigkeit und aus dem Vorhandensein freier unterchloriger Säure erklären, nicht aber die höhere Wirksamkeit. Abel sagt: „Den Unterschied zwischen ‚Chemischer‘ und ‚Elektrischer Bleiche‘ bedingt der spezifische Unterschied der beiderseitigen Kationen“ (Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoret. Teil 1905, S. 80). Daß nicht die freie unterchlorige Säure den Grund der höheren Wirksamkeit des Elektrolytchlors abgibt geht daraus hervor, daß die höhere Wirksamkeit (d. h. die Erscheinung, daß 1 kg Elektrolytchlor bei Erzielung derselben Weiße und bei gleicher Stoffmenge mehr als 1 kg Chlorkalkchlor ersetzt, oder daß 1 kg Elektrolytchlor dieselbe Stoffmenge auf höhere Weiße zu bringen vermag, als 1 kg Chlorkalkchlor) auch dann eintritt, wenn die Elektrolytlauge vollkommen neutral ist, ja auch dann, wenn sie schwach alkalisch ist. Andererseits wurde auch beobachtet, daß ein solcher Unterschied auch dann auftritt, wenn sowohl die Elektrolytflotte, wie dies gewöhnlich der Fall ist, als auch die zum Vergleich herangezogene Chlorkalklauge einen geringen Gehalt an freier unterchloriger Säure zeigt. Daß stark alkalische Laugen für praktische Zwecke zu langsam bleichen, ist eine bekannte Tatsache. Kind und Weindel fanden in der Baumwollbleiche beim Vergleiche von neutralisierten Lösungen von Chlorkalk und Eau de Javelle mit Elektrolytbleichlösungen keinen nennenswerten Unterschied in der Bleichwirkung. (Internat. Wäscherei-Centralblatt 1908, Heft 8.)

Die Anwendung von Elektrolytbleichlösung in der Bleichtechnik ist dieselbe wie die der Chlorkalklösung. In der Textilbleiche kommt die mittels Soda oder Ätznatron, Ätzkalk u. dgl. behandelte Ware in eine Bleichflotte, welche durch Verdünnung der vom Elektrolyseur gelieferten Bleichlösung auf einen entsprechenden Grad hergestellt wird. In der Bleiche von Hadernhalbstoff, Zellstoff, Strohstoff usw. fließt die im Elektrolyseur erzeugte konzentrierte Bleichlauge dem Holländer zu. Dies setzt natürlich voraus, daß die elektrolytisch erzeugte Bleichlösung nicht zu schwach ist, da das aktive Chlor in der Holländerfüllung sonst zu sehr verdünnt werden würde. In den allermeisten Fällen ist hierbei die Konzentration von 20 g aktiven Chlors im Liter vollauf genügend. Der Chlorungsprozeß wird, wie in der Chlorkalkbleiche, nach Bedarf ein oder mehrere Male vorgenommen. An das Chlorieren schließt sich wie in der Chlorkalkbleiche das Säuern und Waschen. Die Elektrolytbleiche der Textilwaren verlangt eine ebenso sorgfältige Vorbehandlung (Kochen) der Ware, wie die Chlorkalkbleiche. Unvollkommen vorbehandelte Ware wird stets beim Bleichen mehr Chlor benötigen als eine sorgfältig für diesen Prozeß vorbereitete.

Die Konzentration der aus Elektrolytlauge hergestellten Flotten, welche durch die Art der Ware oder, bei Anwendung mehrerer Chlorungen, durch den bereits erzielten Bleichgrad bestimmt wird, richtet sich im allgemeinen nach den bei der Chlorkalkbleiche ermittelten üblichen Größen, doch kann sie meist etwas niedriger genommen werden. So kann beispielsweise beim Bleichen von leichtem Baumwollgewebe an Stelle einer Chlorkalkflotte von 1,6 g aktiven Chlors im Liter eine Elektrolytflotte von nur 1 g Chlor im Liter genommen werden. Das mit Elektrolytlauge gebleichte Material unterliegt derselben Nachbehandlung wie Chlorkalkbleichgut, doch treten in den Säuerungs- und Waschprozessen nach der Elektrolytbleiche in der Regel gewisse Vereinfachungen ein.

Abgesehen von dem Gehalt des Bleichbades an aktivem Chlor beeinflusst die Temperatur und der Gehalt der Lauge an freier unterchloriger Säure oder an freiem Alkali den Bleichprozeß. Nach den Untersuchungen Nussbaums (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge beim Bleichprozeß, Nussbaum und Ebert, Papierfabrikant 1907, Heft 24 und 25) ist 1. die Bleichgeschwindigkeit in alkalischer Lösung sehr gering und steigt in saurer proportional dem Quadrate der Acidität; 2. die Bleichgeschwindigkeit steigt auf das Doppelte für jede Temperaturerhöhung um rund 7° C; 3. zwischen gewissen, verhältnismäßig weiten Grenzen ist die Bleichwirkung bei sonst gleichen Verhältnissen unabhängig von der Hypochloritkonzentration; 4. bei gleichem Chlorverbrauch sind die bei höherer Temperatur gebleichten Proben die weißeren; 5. je stärker sauer die Bleichlösung, desto größer ist die zur Erzielung gleicher Weiße erforderliche Chlormenge; 6. je stärker sauer die Bleichlauge, desto mehr wird unter sonst gleichen Umständen die Faser angegriffen und desto größer ist daher auch der Faserverlust beim Bleichen; 7. das Vergilben tritt um so leichter auf, je kälter die Bleichlauge war und in je weniger saurer bzw. in je stärker alkalischer Lösung gebleicht wurde. Ähnliche Untersuchungen hat auch Dr. B. Fraass ausgeführt, und auch ähnliche Resultate erhalten [Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 421 (1909)].

Zugunsten der Elektrolytbleiche ist von verschiedenen Seiten noch eine Reihe bisher nicht erwähnter Vorzüge gegenüber der Chlorkalkbleiche angeführt worden. In der Tat bestehen Vorteile nach mehreren Richtungen. Die Elektrolytbleiche vermeidet vor allem die zweifellos großen Unannehmlichkeiten des Chlorkalklösens, bei dem ein sehr lästiger und gesundheitsschädlicher Staub entsteht; sie vermeidet ferner die beim Chlorkalklösen sich ergebenden Rückstände, deren Beseitigung und Aufstapelung Verlegenheiten bereitet. Das Chlorkalklösen bringt auch immer einen gewissen Verlust mit sich, der mit rationellen Löseeinrichtungen allerdings ziemlich weit herabgedrückt werden kann, der sich aber nicht auf ein verschwindendes Maß reduzieren läßt und bei den vielfach primitiven Einrichtungen nicht selten eine

beträch
Abklär
vielfach
an ein
welche
Auswas
Säuren
& Hals
Baumw
von los
(Bottl
Bleiche
höchste
Textilb
derselb
Chlork
Chlorve
beeinfl
die Vor
und fü
„Anset
daß lok
aufgelö
3. In d
dem be
kalk ge
technis
Wäsche
unmögl
für fein
ist der
der Fas
verknü
A. h. l. n.
Heft 1
Elektro
bemerkt
W
gegenü
Kosten
alles
pro Ki
von 1
hängig
und S

beträchtliche Höhe erreicht. Während die Chlorkalklauge ein längeres Abklären, daher auch eine Anzahl großer Behälter erfordert und dann vielfach doch noch etwas trüb ist, stellt die Elektrolytlauge von Anfang an eine vollkommen klare Lösung dar. Suspendierte Kalkteilchen, welche sich im Bleichgut festsetzen und daher sorgfältiges Säuren und Auswaschen bedingen, kommen in der Elektrolytlauge nicht vor. Das Säuren und Waschen gestaltet sich mit ihr einfacher. Siemens & Halske nehmen als Säureersparnis an: in der Bleiche von leichten Baumwollgeweben 40 bis 60 Proz.; von Baumwollgarnen 30 bis 40 Proz.; von loser Baumwolle 30 bis 40 Proz.; von Leinengarnen 25 bis 50 Proz. (Bottler, Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit 1908, S. 104). Das Bleichen verläuft mit Elektrolytlauge (neutral oder schwach sauer, höchstens ganz schwach alkalisch) schneller und gleichmäßiger. In der Textilbleiche erzeugt derselbe Chloraufwand, wie schon erwähnt, in derselben Stoffmenge ein besseres Weiß, oder dasselbe Weiß wie in der Chlorkalkbleiche wird mit einem nicht selten wesentlich geringeren Chlorverbrauch erzielt. Glanz und Griff der Ware werden ferner günstig beeinflusst. Nach den Untersuchungen von Kind und Weindel liegen die Vorteile der Elektrolytbleiche in folgenden Punkten: 1. In dem an und für sich sauberen Arbeiten (kein Chlorkalkstaub, kein lästiges „Ansetzen“, kein Kalkschlamm. 2. In der Vermeidung der Gefahr, daß lokale Oxydationen hervorgerufen werden, wie dies durch „schlecht aufgelösten“ Chlorkalk (feste Chlorkalkstückchen) geschehen kann. 3. In der schnelleren Bleichwirkung und besseren Ergiebigkeit. 4. In dem besseren weichen Griff der Baumwolle gegenüber der mit Chlorkalk gebleichten Ware. (Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren technischen Chlorbleichlaugen, W. Kind und A. Weindel, Internat. Wäscherei-Centralbl. 1908.) Die Behauptung, daß ein „Verbrennen“ unmöglich sei, ist dagegen nach Genannten unzutreffend. Ein besonders für feinere Waren in Betracht kommender Vorzug der Elektrolytbleiche ist der geringe Angriff der Faser. Mit der geringeren Minderung der Faserfestigkeit ist auch immer ein geringerer Gewichtsverlust verknüpft, was besonders für die Zellstoffbleiche von Bedeutung ist. Ahlin schreibt hierüber (Wochenblatt für Papierfabrikation 1908, Heft 19, S. 1475): „In beiden Fällen ist die Frage zugunsten der Elektrolytbleiche beantwortet.“ Allerdings hängt, wie Ahlin noch bemerkt, der Faserverlust wesentlich auch vom Kochen ab.

Wie sich die Herstellungskosten der Elektrolytbleichlösung gegenüber dem Bezug von Chlorkalk stellen, hängt wesentlich von den Kosten der Betriebskraft und des Salzes ab. Steht billige Kraft, vor allem Wasserkraft zur Verfügung, so werden die Gesteungskosten pro Kilo Elektrolytchlor in der Regel niedriger sein als die Kosten von 1 kg Chlorkalkchlor in Lösung. Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit von so verschiedenen Faktoren, unter welchen außer Kraft- und Salzpreis auch noch die Höhe der Arbeitslöhne, das Apparaten-

system, die Art der Betriebsführung sowie sonstige besondere örtliche Verhältnisse in Frage kommen, lassen sich bestimmte Zahlen nicht nennen. Die eventuell mögliche Verbilligung in den Bleichkosten ist außer von den Gesteungskosten des aktiven Chlors noch von einer Reihe anderer Umstände, wie beispielsweise der für den betreffenden Fall möglichen Chlorersparnis, der eventuellen Ersparnis an Säure, der Ersparnis an Arbeitslohn durch Vereinfachung des Säuerungs- und Waschprozesses, der Abkürzung der Bleichzeit, dem eventuell geringeren Gewichtsverlust usw. und natürlich ebenfalls von örtlichen Verhältnissen abhängig.

Beispielsweise brauchte eine Fabrik vor Einführung der Elektrolytbleiche täglich 100 kg Chlorkalk, welche loco Fabrik 12 $\mathcal{M}$ kosteten.

Aus diesen 100 kg Chlorkalk von 35 Proz. wurden infolge von Verlusten beim Lösen (teilweise auch beim Lagern) nur 30 kg aktives Chlor gewonnen, welche in der Elektrolytbleiche durch 22 kg aktives Chlor (Elektrolytchlor) ersetzt wurden.

Die 22 kg Elektrolytchlor (aktives Chlor) benötigten 143 Kilowattstunden und 154 kg Salz:

143 Kilowattstunden, à 4 $\frac{3}{4}$	5,72 $\mathcal{M}$
154 kg Salz, à 1,6 $\frac{3}{4}$	2,46 "
	Summa 8,18 $\mathcal{M}$.

Im Vergleich zur Herstellung von Chlorkalklauge fallen Arbeitslöhne aus der Rechnung fort.

Es verblieben hiernach für Amortisation, Verzinsung und Reparatur 12 $\mathcal{M}$ — 8,18 $\mathcal{M}$ = 3,82 $\mathcal{M}$ pro Tag oder 1146 $\mathcal{M}$ für 300 Arbeitstage, d. s. etwa 20 Proz. der Anlagekosten.

Gewiß sind in vielen Fällen die Hoffnungen, die man auf die Elektrolytbleiche setzte, die Anforderungen welche man an dieselbe stellte und vor allem die Versprechungen, die hinsichtlich ihrer gegeben wurden, zu weitgehend gewesen, aber ebenso sicher ist es, daß die Elektrolytbleiche in vielen Fällen berufen ist, die Bleiche mittels Chlorkalk oder mit anderen Bleichmitteln in durchaus vorteilhafter Weise zu ersetzen und daß ihr noch eine weitere Ausdehnung beschieden ist. Sie ist besonders in der Textilindustrie, in Garnbleichereien, in der Bleiche loser Baumwolle, leichter und schwerer Baumwoll- und Leinengewebe, der Verbandwattefabrikation, Spitzenbleiche, in der Bleiche von Hanf- und Jutefabrikaten, Nessel, Ramie usw., in der Fabrikation künstlicher Seide, in der Wäscherei usw. in Deutschland und im Ausland in zahlreichen Anlagen eingeführt. Ebenso arbeitet eine Reihe von Papierfabriken mit Elektrolytbleiche. Sie wird ferner von einer Anzahl großer europäischer Zellstofffabriken, welche Wasserkraft besitzen, schon seit Jahren angewandt, und in neuerer Zeit ist sie in Deutschland auch in verschiedenen Zellstofffabriken, die mit Dampfkraft arbeiten, eingeführt worden.

Daß der Elektrolytbleiche früher so häufig und auch heute noch da und dort Abneigung entgegengebracht wird, liegt einmal daran, daß, wie erwähnt, von den Konstrukteuren der Bleichapparate manchmal zuviel versprochen wurde, vor allem aber daran, daß Elektrolyseure auf den Markt kamen, die billigen Anforderungen nicht genügten, in ihrer Leistung nachließen, nur geringe Lebensdauer hatten und hohe Reparaturkosten erforderten. Die durch die Minderleistung derartiger Apparate bedingte Beeinträchtigung des Bleicheffektes wurde dann nicht selten der Elektrolytbleiche als solcher zugeschrieben. Andererseits muß auch betont werden, daß sehr häufig, insbesondere in kleinen Anlagen, den Bleichelektrolyseuren nicht entfernt die Sorgfalt gewidmet wurde, welche billigerweise verlangt werden muß und daß auch bei der Manipulation des Bleichens gar oft unverständlich vorgegangen wurde. Die Sache liegt hier etwa, wie auf dem Gebiete der Akkumulatoren. Heute ist die Technik der Bleichelektrolyseurfabrikation auf einem solchen Stande, daß allen gerechten Anforderungen genügt werden kann, nicht nur für die Zwecke der Textilbleiche, in welcher die Elektrolyseure in der Regel höchstens 10 bis 12 Stunden pro Tag arbeiten, sondern auch in der weit höhere Anforderungen stellenden, kontinuierlich arbeitenden Cellulosebleiche. Voraussetzung ist natürlich, abgesehen von der Erfüllung der geschilderten, für die Elektrolytbleiche günstigen ökonomischen Bedingungen, immer, daß sowohl der Elektrolyseur- wie der Bleichbetrieb in zuverlässigen Händen liegt.

Die Elektrolytbleiche, deren Anfänge in der Technik auf die achtziger Jahre zurückgehen, umfaßt nach alledem gegenwärtig bereits ein sehr stattliches Gebiet. In der Textilindustrie Deutschlands ist sie in wohl über 175 Anlagen verbreitet und auch im Auslande ist sie schon zahlreich vertreten. Weniger groß ist bisher ihre Ausdehnung in der Zellstoffbleiche, ein Umstand, der für Deutschland und andere Länder, die nur verhältnismäßig wenige Wasserkräfte besitzen, nach den früheren Darlegungen leicht begreiflich ist. Doch sind bei dem großen Umfang des Chlorbedarfs dieser Fabriken die Zahlen für die installierte zur Herstellung von Elektrolytbleichlösung dienende Kraft immerhin schon recht beträchtlich. Es dürften für Zellstoffbleiche mittels Elektrolytbleichlösung im ganzen schon 3000 bis 4000 PS installiert sein.

In neuerer Zeit zeigte sich auf dem Gesamtgebiet der Bleicherei die erfreuliche Bestrebung, mehr Licht in die Bleichvorgänge zu bringen und die Bleichtechnik, welche bisher zum großen Teile auf reiner Empirie beruhte, auf eine breite theoretische Grundlage zu stellen. Es ist zu hoffen, daß dies der Bleiche im allgemeinen und der Elektrolytbleiche im besonderen zugute kommen wird.

Literatur.

Wichtigere Buchliteratur über die Erzeugung und Anwendung der Elektrolytbleichlauge.

- V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil (1903).
E. Abel, Theorie der Hypochlorite (1904).
E. Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil (1905).
E. Kirchner, „Das Papier“ III (1907 bis 1910).
M. Bottler, Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit (1908).
W. Ebert-J. Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil (1910).
W. Kind, Das Bleichen der Pflanzenfasern (1913).
F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2. Aufl. (1915).
-

E

I

der C
nehme
produ
Rang
benöt
stets
elektr
fabr
kann
4,5 V

Mehr
durch
silber
damit

bis z
Diapl
bring
dingt

bis z
nisse

fällt
Darst

Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit Quecksilberkathoden.

Von Dr. R. Taussig (Wien).

I. Allgemeines über die Quecksilberverfahren.

Unter den technischen Prozessen zur elektrolytischen Zerlegung der Chloralkalien behufs Gewinnung von Ätzalkalien und Chlorgas nehmen diejenigen, bei welchen die Trennung des Anoden- vom Kathodenprodukt mit Hilfe von Quecksilber bewirkt wird, einen hervorragenden Rang ein. Verglichen mit den Diaphragmen- und Schichtungsverfahren benötigen sie jedoch eine höhere Spannung, weil in der Praxis hier stets noch die Potentialdifferenz zwischen Amalgam- und Wasserstoffelektrode hinzukommt. Wenn man also bei dem erstgenannten Verfahren in der Praxis mit einer Spannung von rund 3 Volt an arbeiten kann, so benötigt man bei Quecksilberprozessen doch mindestens 4 bis 4,5 Volt, arbeitet aber in der Regel nicht unter 5 Volt.

Dort, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, spielt dieser Mehrverbrauch an Kraft keine große Rolle. Wo aber die Elektrizität durch Dampfkraft erzeugt werden muß, müssen die Vorzüge des Quecksilberverfahrens für den Mehrverbrauch an Spannung entschädigen, damit dieses noch konkurrenzfähig bleibt.

Diese Vorzüge sind:

1. Höhere Stromausbeute. Sie beträgt beim Quecksilberverfahren bis zu 95 Proz., d. i. etwa 10 bis 15 Proz. mehr als bei einigen der Diaphragmenverfahren, welche mit niedriger Spannung arbeiten. Man bringt also hier schon einen Teil des durch die höhere Spannung bedingten Mehraufwandes an Energie ein.

2. Durch die höhere Konzentration der Kathodenlaugen, welche bis zu 40 Proz. NaOH gesteigert werden kann, ergeben sich Ersparnisse beim Eindampfen bzw. bei der Aufarbeitung der Lauge.

3. Diese Ätznatronlaugen sind rein, enthalten kein Salz, es entfällt die Salzabscheidung der anderen Verfahren und daher ist auch die Darstellung von festem Ätznatron eine einfachere Operation.

4. Infolge der hohen Stromdichten, welche hier angewendet werden, kann der ganze elektrolytische Teil der Anlage in einem kleinen Raum untergebracht werden. Hierdurch können beträchtliche Ersparnisse gemacht werden, und zwar sowohl bei der Investition für Gebäude, Rohrleitungen, Stromzuleitungen usw., als auch bei der Überwachung der Zellen infolge der leichteren Übersichtlichkeit des Betriebes.

5. Bei den Quecksilberverfahren, namentlich bei hoher Stromdichte, kann der Hypochloritgehalt sehr niedrig gehalten werden, so daß Kohlenanoden nur unwesentlich angegriffen werden. Das erzeugte Chlorgas ist auch bei Verwendung von Kohlenelektroden fast frei von Kohlensäure und sehr rein.

Aus diesen Gründen wird für billige Kraft, wo weniger der Mehrverbrauch an Spannung, als vielmehr die Kosten an Brennmaterial zum Eindampfen der Laugen stark ins Gewicht fallen, wo ferner nur eine beschränkte Anzahl intelligenter Arbeiter zur Verfügung steht, schon seit längerer Zeit das Quecksilberverfahren als das rationellste betrachtet.

Weniger bekannt dürfte es jedoch sein, daß die Furcht vor hohen Investitionen bei den Quecksilberverfahren mit Rücksicht auf das angewendete Edelmetall nicht immer begründet ist. Selbst unter den in Deutschland herrschenden Verhältnissen kann man eine Anlage, welche mit Quecksilberkathoden arbeitet, oft billiger errichten, als eine Anlage gleicher Leistungsfähigkeit nach manchen der anderen Systeme, wobei noch hervorzuheben ist, daß hier ein großer Teil der Kapitalanlage auf ein Edelmetall, das Quecksilber entfällt, dessen Wert nicht verloren geht und stets leicht realisierbar bleibt.

Dort, wo man in der Technik reines Ätznatron braucht, z. B. für die Erzeugung von metallischem Natrium nach Castner, kann als Ausgangsprodukt nur Ätznatron verwendet werden, welches praktisch chlorfrei ist, am besten also ein Ätznatron, welches nach dem Quecksilberverfahren erzeugt wurde.

A. Historische Entwicklung.

Obwohl schon Davy bei der Elektrolyse Quecksilber zur Vermeidung von Oxydation der Alkalimetalle angewendet hat, findet man doch erst im Jahre 1882 im belgischen Patent Nr. 59919 von Nolf den ersten schüchternen Versuch einer technischen Anwendung. Seine Nachfolger Donkin (1888), Atkins und Applegarth (1890), Sinding-Larsen (1892), Hermite und Dubosc (1892) waren nicht glücklicher in ihren Erfolgen.

Aus demselben Jahre (1892) datieren aber auch schon die Patente des österreichischen Chemikers Dr. Carl Kellner und des Amerikaners Young Hamilton Castner, welche als Gründer dieser Großindustrie

anzuse
daß be
dustrie

M
das P
überw
sollte.
rialien
Maße
worden
flüssen
sole,
des no
Außer
Queck
alle V
ohne

V
ihn N
stehen
preise
das V
schätz
zu tu
porös
wegen
der T
Queck
lich.
welch
Eine
teuer
niedr
dama
teuer
exist
dere
Zeit
gewö
anzu
Kath
tion
keit
dich
als l

anzusehen sind. Die Ursache ihrer Erfolge darf darin gesucht werden, daß beide nicht nur geniale Erfinder, sondern bereits in anderen Industrien mit Erfolg praktisch und erfinderisch tätig gewesen waren.

Man hatte hier etwas ganz Neues zu schaffen. Überall, wo man das Problem anpackte, zeigten sich große Schwierigkeiten, welche überwunden werden mußten, falls das Verfahren lebensfähig werden sollte. Anforderungen an die Güte und Widerstandsfähigkeit der Materialien, aus denen die Apparate gebaut werden sollten, waren in dem Maße und unter so schwierigen Verhältnissen niemals vorher gestellt worden. Wo gab es ein Material, das auf die Dauer sowohl den Einflüssen des Chlorgases bei 50 bis 90° C, bzw. der chlorhaltigen Salzsole, als auch der starken Natronlauge und des Quecksilbers, bzw. des noch reaktionsfähigeren Natriumamalgams Widerstand leisten kann? Außerdem müssen mit Rücksicht auf die bekannte Eigenschaft des Quecksilbers, in die kleinsten Fugen einzudringen und auf diese Weise alle Verbindungen zu lösen, die Zellen womöglich aus einem Stück, ohne Fugen gebaut werden.

Wenn man heute den ersten technischen Apparat betrachtet, wie ihn Nolf in seinem Patent (1882) beschreibt, so kann man leicht verstehen, daß er auch bei den damaligen hohen Chlor- und Alkali-preisen keinen Erfolg haben konnte. Das, was bei dieser Apparatur das Wichtigste ist, nämlich die Materialfrage, wurde dort unterschätzt. Man hat es ja hier mit Quecksilber als Kathodenmaterial zu tun. Werden die Böden oder Seitenwände der Zellen weich oder porös, so dringt Quecksilber ein, sind Fugen vorhanden, so werden sie wegen ihrer verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten bei der Änderung der Temperatur beim Ein- bzw. Ausschalten des Apparates gesprengt, Quecksilber dringt ein und daher sind Quecksilberverluste unvermeidlich. Diese Verluste werden bald so groß, daß sie Schäden verursachen, welche das Verfahren kommerziell undurchführbar erscheinen lassen. Eine weitere Schwierigkeit bildet das Anodenmaterial. Platin ist sehr teuer. Wenn auch sein Preis vor dem Jahre 1892 ein bedeutend niedrigerer war als heute, so darf doch nicht vergessen werden, daß damals der Wert des Geldes ein noch viel höherer und das Geld für teure Anlagen nicht leicht aufzutreiben war. Der Acheson-Graphit existierte noch nicht. Die Nebenreaktionen der Elektrolyse, insbesondere die Bildung von Hypochloriten und Chloraten usw. waren zu jener Zeit noch nicht studiert. Jedenfalls zeigte es sich bald, daß die gewöhnlichen Elektrodenkohlen beim Quecksilberverfahren nicht gut anzuwenden waren, denn hier mußte mit Rücksicht auf das teure Kathodenmaterial (Quecksilber) und auf die immerhin teure Konstruktion der Apparate (wegen der erforderlichen großen Widerstandsfähigkeit der Materialien und des exakten Dichthaltens der Zellen) die Stromdichte und somit auch die Temperatur eine bedeutend höhere sein, als bei dem Diaphragmenverfahren.

Während Kellner diese Schwierigkeiten dadurch umging, daß er Anoden aus Platin mit 10 Proz. Iridium anwendete — in der Folge ist, wo nicht ausdrücklich von reinem Platin die Rede ist, unter Platin stets diese Platiniridiumlegierung verstanden —, und auch mit Erfolg versuchte, dadurch an Platin möglichst zu sparen, daß er Drähte mit Spitzen und später sehr dünne perforierte Bleche und schließlich Netzelektroden verwendete, machte Castner seine Elektrodenkohlen selbst, und zwar nach einem Verfahren, welches dem Graphitverfahren Achesons sehr ähnlich war. (Heute wird dort, wo noch mit Kohlen gearbeitet wird, ausschließlich Acheson-Graphit verwendet.)

Eine weitere Schwierigkeit bildete die Zirkulation des Quecksilbers. War es schon schwer, ein gegen Natriumamalgam widerstandsfähiges Material zu finden, so standen die Konstrukteure auch in anderer Beziehung manchmal vor unangenehmen Überraschungen. Wurde doch sogar eine Quecksilberpumpe mit einem eisernen Kugelventil konstruiert, und erst, als die Pumpe nicht funktionierte und behufs Reparatur geöffnet wurde, fand man, daß das eiserne Ventil, in Quecksilber schwimmend, nicht funktionieren konnte (!).

Eine weitere Schwierigkeit wird durch den Umstand bedingt, daß das Quecksilber sehr vorsichtig bewegt werden muß, weil es anderenfalls sehr leicht „verbuttert“ wird. Es entsteht nämlich „Quecksilbermull“, das sind kleine Kügelchen, die sich, wenn das Quecksilber nicht ganz rein ist, nicht wieder vereinigen, in der Lauge suspendiert bleiben und so aus der Laugenzelle entfernt werden und verloren gehen, während sie in der Chlorzelle durch die chlorhaltige Salzsole chemisch angegriffen werden.

Schließlich muß noch mit der leichten Bildung von Knallgas und des noch gefährlicheren, innerhalb sehr weiter Grenzen explosiven Chlorknallgases gerechnet werden, wobei nicht vergessen werden darf, daß bei diesem Verfahren besonders durch Zirkulationsstörungen sehr leicht Kurzschlüsse entstehen, welche zu Explosionen Anlaß geben, und daß Explosionen bei dem teuren Elektrodenmaterial besonders kostspielig werden können.

B. Grundlagen der Quecksilberverfahren.

1. Angewandtes Prinzip.

Die Apparatur zur Elektrolyse von Alkalichloriden nach jedem Quecksilberverfahren besteht im Prinzip aus zwei Teilen, der Chlorzelle und der Laugenzelle. In der Chlorzelle wird, wie der Name sagt, das eine der beiden Hauptprodukte der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung, das Chlor, und in der Laugenzelle das zweite der beiden Hauptprodukte, die Alkalilauge erhalten. Alkaliamalgam bildet hierbei das Zwischenprodukt. Während der Elektrolyse wird der Chlorzelle eine fast gesättigte Lösung des zu zersetzenden Alkalichlorides zugeführt. Bei der

Elektro-
gebilde
befindli
zur En
ionen,
silber
ladung
gebilde
Amalg
Amalg
diesem
metalli
Übersp
Alkalil
in den
an der
Prozes
der St
hingeg
in der
binati

I
spann
unter
metall
wobei
dauer
Wasse
stützt
wir a
für d
von L
Zeitsc
wir f
gende

disch

Elektrolyse werden an der Anode Chlorionen entladen, und das hierbei gebildete Chlorgas entweicht. An der (meist unterhalb der Anode befindlichen) Quecksilberkathode gelangen gleichzeitig Alkalimetallionen zur Entladung. Letzteres ist aber nur möglich, weil hier Wasserstoffionen, infolge der hohen Überspannung, welche Wasserstoff am Quecksilber besitzt, nicht oder in nur sehr beschränktem Maße zur Entladung kommen können. Das bei der Entladung der Natriumionen gebildete Natriummetall wird sofort vom Quecksilber gebunden und als Amalgam im überschüssigen Quecksilber gelöst. Das so erhaltene Amalgam gelangt aus der Chlorzelle in die Laugenzelle, woselbst sich diesem gegenüber eine Elektrode (Kathode) befindet, die aus einem metallischen Leiter hergestellt ist, welcher für Wasserstoff nur geringe Überspannung besitzt. Der Elektrolyt der Laugenzelle besteht aus Alkalilauge. Das Alkalimetall geht hier aus dem Amalgam als Ion in den Elektrolyten in Lösung, während gleichzeitig freier Wasserstoff an der Kathode entweicht. Infolge der angegebenen elektrochemischen Prozesse ist die in der Chlorzelle entstehende elektromotorische Kraft der Stromrichtung entgegengesetzt gerichtet, in der Laugenzelle ist sie hingegen dieser gleich gerichtet. Die Laugenzelle ist also theoretisch in der Lage, Strom zu liefern, bzw. die Elektrolysenspannung der Kombination: Chlorzelle—Laugenzelle zu erniedrigen.

2. Überspannung.

Das Quecksilberverfahren beruht hauptsächlich auf der hohen Überspannung, mit welcher sich Wasserstoff am Quecksilber abscheidet. Das unter gewöhnlichen Verhältnissen mit Wasser leicht reagierende Natriummetall kann als Natriumamalgam mit Wasser überschichtet werden, wobei nur eine sehr langsame Wasserstoffentwicklung auftritt. Es dauert viele Stunden, bevor die Zersetzung des Amalgams durch das Wasser beendet ist. Die Anwendung des Quecksilbers als Kathode stützt sich auf diese Tatsache. Wie öfter in der Elektrochemie, sehen wir auch hier die Praxis der Theorie vorausseilen, denn die Erklärungen für diese Vorgänge gab erst die Theorie der Überspannung, welche von Nernst und Caspari [s. Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 38 und Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 93 (1899)] aufgestellt wurde. Dort finden wir für die Überspannung der uns hier interessierenden Metalle folgende Angaben:

Überspannung für:

Platin platinirt	0,005 Volt
Eisen	0,08 "
Platin blank	0,09 "
Blei	0,64 "
Quecksilber	0,78 "

Quecksilber kann also dazu verwendet werden, um das kathodisch ausgeschiedene Natrium vor Rückbildung von Chlorid und vor

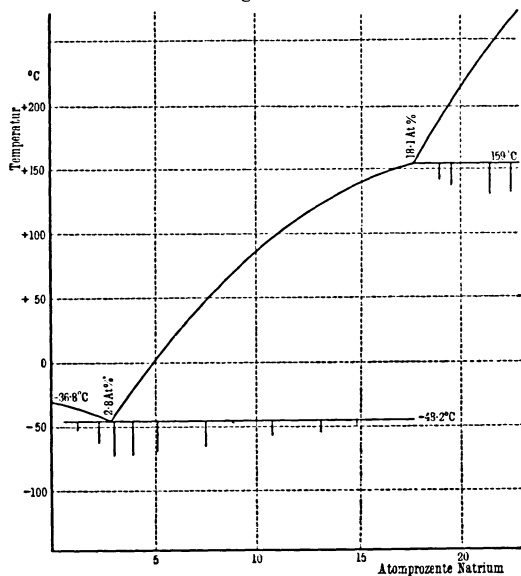
sekundären Reaktionen in der Chlorzelle zu schützen. Das Natrium wird als Amalgam vom Quecksilber aufgenommen und dieses dann in eine zweite Zelle, die Natronzelle geleitet, wo es schnell zersetzt wird.

3. Amalgam.

Natrium bildet mit Quecksilber eine ganze Reihe von Verbindungen. A. Schüller¹⁾ hat mit Hilfe des Schmelzdiagrammes die Existenz der folgenden Verbindungen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht:

NaHg_4 , NaHg_2 , $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ (?), NaHg , Na_3Hg_2 , Na_5Hg_2 (?) und Na_3Hg . Für uns ist nur die quecksilberreichste Verbindung NaHg_4 von Interesse. In überschüssigem Quecksilber ist sie löslich. Die Lösung bildet bei

Fig. 19.



einem Natriumgehalt von ungefähr 2,8 Atomproz. (entsprechend ungefähr 0,33 Gew.-Proz.) ein Eutektikum, welches bei $-48,2^\circ\text{C}$ schmilzt.

In der Fig. 19 ist jener Teil des Schmelzdiagrammes dargestellt, der für die Quecksilberverfahren von Wichtigkeit ist. Wie aus diesem Diagramm ersichtlich ist, steigt der Schmelzpunkt des Amalgams vom eutektischen Punkt an verhältnismäßig rasch, um bei 18,1 Atomproz. (entsprechend ungefähr 2,48 Gew.-Proz.) Natrium bereits 150°C zu erreichen.

Die Vereinigung von Hg mit Na erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur unter Zischen und Feuererscheinung und ist mitunter so heftig,

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 385.

daß das
des Am
das Hg
das Gan
großen
sicher
Amalga
Durch l
HgNa₃
In
gegeben
1 Tl. N
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
1 " "
M
fällt a
stellte
I
21600
von 2
dünn
bzw.
salzer
neben
ziert,
reich
reduz

silber
Elek
und
ther

daß das Natrium herausgeschleudert wird. Zur gefahrlosen Darstellung des Amalgams erhitzt man Na unter Steinöl auf etwa 90° und läßt das Hg in dünnem Strahle zufließen, wobei das Na aufschwillt und das Ganze beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt. Bei einem großen Überschuß von Hg bleibt das Amalgam flüssig. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Amalgame nur eine Lösung von festem Amalgam in Quecksilber sind. Durch Erhitzen auf 440° bleibt ein Amalgam von der Zusammensetzung HgNa_3 oder Hg_2Na_6 zurück.

Im Nachstehenden sind die Eigenschaften einiger Amalgame angegeben:

1 Tl. Na auf 30 Tl. Hg	ziemlich hart, von blätterig-kristallinischem Bruch,
1 " " " 40 " "	fest,
1 " " " 52 " "	in Kristallnadeln,
1 " " " 60 " "	bei 21° ein steifer Brei,
1 " " " 64 " "	kristallinisch,
1 " " " 80 " "	bei 21° breiartig,
1 " " " 86 " "	viele kleine körnige Kristalle enthaltende Masse,
1 " " " 100 " "	dickflüssig aus einem festen und einem flüssigen Amalgam bestehend,
1 " " " 128 " "	flüssig.

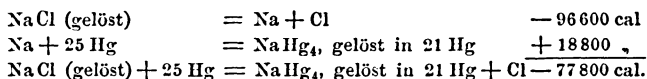
Mit zunehmendem Na-Gehalte steigt anfangs der Schmelzpunkt, fällt aber dann wieder, wie dies z. B. bereits Merz und Weith feststellten.

Berthelot hat die Bildungswärme für 1 Äquivalent Hg_6Na zu 21600 cal bestimmt. An der Luft wird Na-Amalgam unter Bildung von Natriumhydroxyd bzw. -karbonat zerlegt, mit Wasser oder verdünnten Säuren geht es unter Entwicklung von Wasserstoff in NaOH bzw. die Salze des Na über. Mit Sr-, Ba- und vielen Schwermetallsalzen liefert Natriumamalgam die Amalgame der betreffenden Metalle neben Na-Salzen; die Chloride von Ag, Hg, Au werden leicht reduziert, AgCl unter Steinöl nicht; auch Fe_2Cl_6 , Cr_2Cl_6 werden, bei hinreichend viel Natriumamalgam vollständig zu Amalgamen dieser Metalle reduziert.

C. Vorgänge bei der Elektrolyse.

1. Chlorzelle.

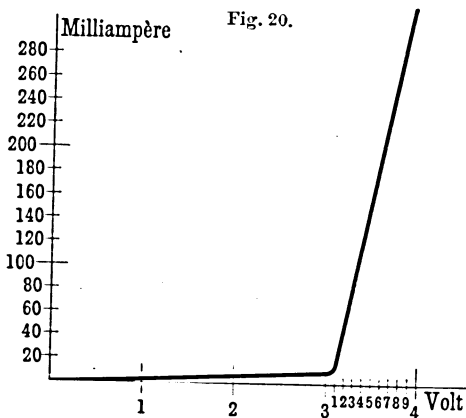
Bezüglich der Zersetzungsspannung des Natriumchlorids mit Quecksilberkathoden finden sich Angaben bei Haber (Grundriß der techn. Elektrochem., S. 473), wonach sie gleich etwa 3,25 Volt zu setzen ist, und nach der Thomsonschen Näherungsregel berechnet sich aus den thermochemischen Daten:



Bei der angeführten Zersetzung ist mithin die Energiemenge von 77 800 cal zuzuführen; dieser Energiemenge entsprechen:

$$\frac{77800}{23063} = 3,37 \text{ Volt.}$$

Letztere Zahl wäre nur dann richtig, wenn die elektromotorische Kraft der Zelle: Cl—(NaCl)—Amalgam keinen Temperaturkoeffizienten hätte. Wie nun aus der Fig. 23 auf S. 112 ersichtlich ist, nimmt die Polarisationsspannung mit der Temperatur ab, und der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft ist somit negativ. Wenn der Temperaturkoeffizient der Zelle unter den im vorliegenden Beispiel gewählten Bedingungen genau bekannt wäre, ließe sich nach der Helmholtzschen Formel die genaue Zersetzungsspannung berechnen. Aus dem negativen Temperaturkoeffizienten kann aber doch gefolgert werden, daß die Zer-



setzungsspannung unter den oben angenommenen Bedingungen, insbesondere bei der angegebenen Amalgamkonzentration, wesentlich niedriger sein muß als berechnet.

Im „Journal of the Society of Chemical Industry“ (1902, S. 450) findet man gelegentlich des Rhodinschen Vortrages einige Daten über die Zersetzungsspannung bei der Chlornatriumelektrolyse mit

Quecksilberkathoden angegeben. Rosebrugh (daselbst, S. 451) berechnet mit Hilfe der Einzelpotentiale (für Natrium + 2,28, für Chlor — 1,42, folglich die Differenz 4,24 Volt) die Spannung zu 4,24 Volt. Dieser hohe Wert wird erhalten, weil die beim Prozeß entstehende positive Wärmetönung der Natriumamalgambildung unberücksichtigt bleibt. Rhodin (l. c.) gibt daselbst die Betriebsspannung mit 4 bis 5 Volt an. Man könnte in der Tat mit noch niedrigerer Betriebsspannung auskommen.

Glaser (Zeitschr. für Elektrochem. 1902, S. 552) untersuchte die Verhältnisse der Kellner-Solvay-Zelle bei der Elektrolyse von Chlorkalium. Seine Resultate stellt die vorstehende Kurve dar (Fig. 20).

Die Kurve zeigt bei 3,1 Volt einen deutlichen Knickpunkt aufwärts. Taussig (Dissertation Zürich 1902) fand auch für Chlornatrium ähnliche Daten; für eine Stromdichte von 0,44 Amp./dm² ist dort eine Elektrolysierspannung von 3,12 Volt angegeben. Eine Arbeit von

Taussig
verschied
einige n

Zur
Spannung
ratur, A
rend die
Solezirk
Stromdic

Zu
Elekt

Die
be
„
„
„
„

Zu

Elektro

Die

0,00 cm
0,27 „
0,75 „

Zu

Elekt

Es

bei —
„ —
„ +
„ +
„ +
„ +

Taussig und Aigner (Aigner, Dissertation Zürich 1905) gibt auch verschiedene, besonders für den Praktiker interessante Daten, von denen einige nachstehend angegeben sind:

Zunächst geben die Tabellen Aufschluß über die Abhängigkeit der Spannung von den verschiedenen Faktoren wie Stromdichte, Temperatur, Amalgamkonzentration, Zirkulation und Elektrodenabstand, während die Stromausbeute als Funktion von Amalgamkonzentration (Fig. 21), Solezirkulationsgeschwindigkeit (Fig. 22), Temperatur (Fig. 23) und Stromdichte (Fig. 24 u. 25) durch die fünf Kurventafeln dargestellt ist.

Zusammenhang zwischen Spannung und Amalgamkonzentration (vgl. Fig. 21).

Elektrodenabstand: 19 mm. Mittlere Stromdichte: 7 Amp./dm².

Mittlere Temperatur: 16,6°.

Die Spannung war:

bei 0,0280 Proz. Natrium im Amalgam	4,93 Volt
" 0,0263 " " " "	4,97 "
" 0,0200 " " " "	4,98 "
" 0,0141 " " " "	4,94 "
" 0,0094 " " " "	4,98 "
" 0,0062 " " " "	4,92 "

Zusammenhang zwischen Spannung und Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten (vgl. Fig. 22).

Elektrodenabstand: 19 mm. Mittlere Stromdichte: 6,95 Amp./dm².

Mittlere Temperatur: 16,2°.

Die Spannung war bei einer Zirkulation pro Minute von:

0,00 ccm	4,97 Volt	1,02 ccm	4,97 Volt
0,27 "	4,97 "	2,23 "	4,91 "
0,75 "	5,02 "		

Zusammenhang zwischen Spannung und Temperatur (vgl. Fig. 23).

Elektrodenabstand: 10 mm. Mittlere Stromdichte: 7 Amp./dm².

Es war die Spannung:

bei — 5,0°	5,93 Volt	bei + 50,3°	4,35 Volt
" — 2,5°	5,90 "	" + 58,9°	4,24 "
" + 2,8°	5,70 "	" + 82,9°	3,78 "
" + 7,3°	5,50 "	" + 90,0°	3,74 "
" + 17,0°	4,68 "	" + 105,0°	3,70 "
" + 30,0°	5,02 "		

Fig. 21.

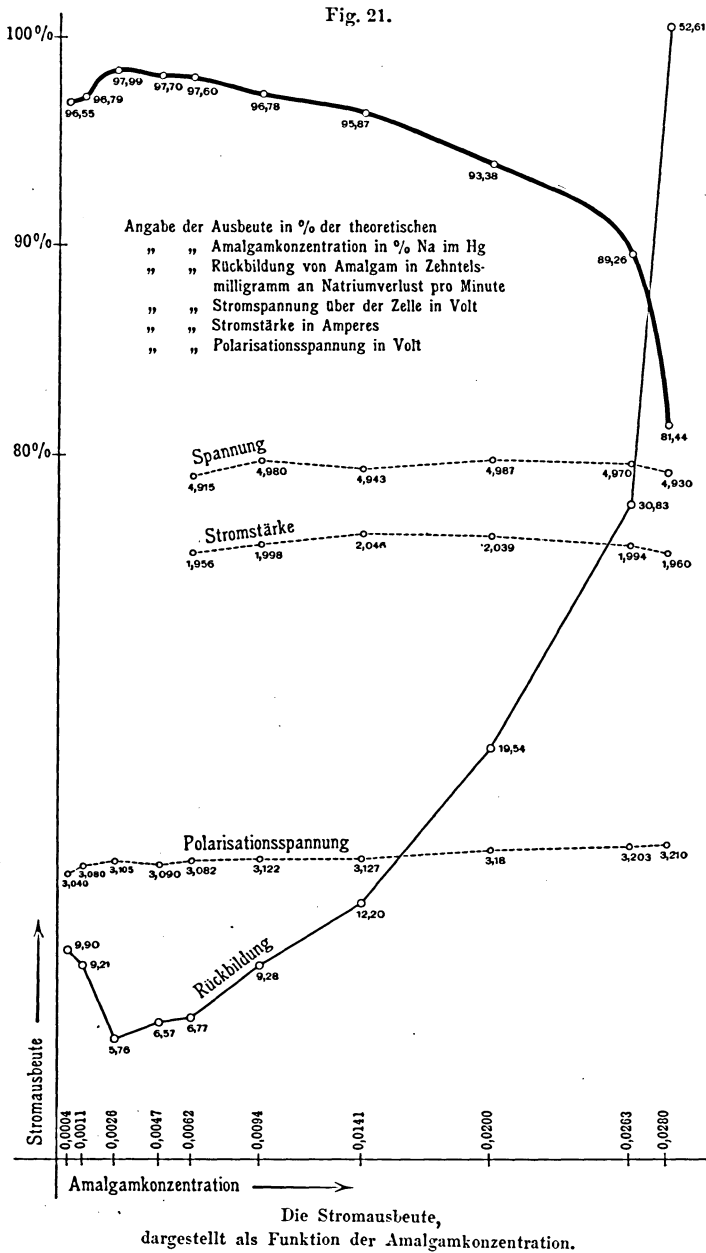
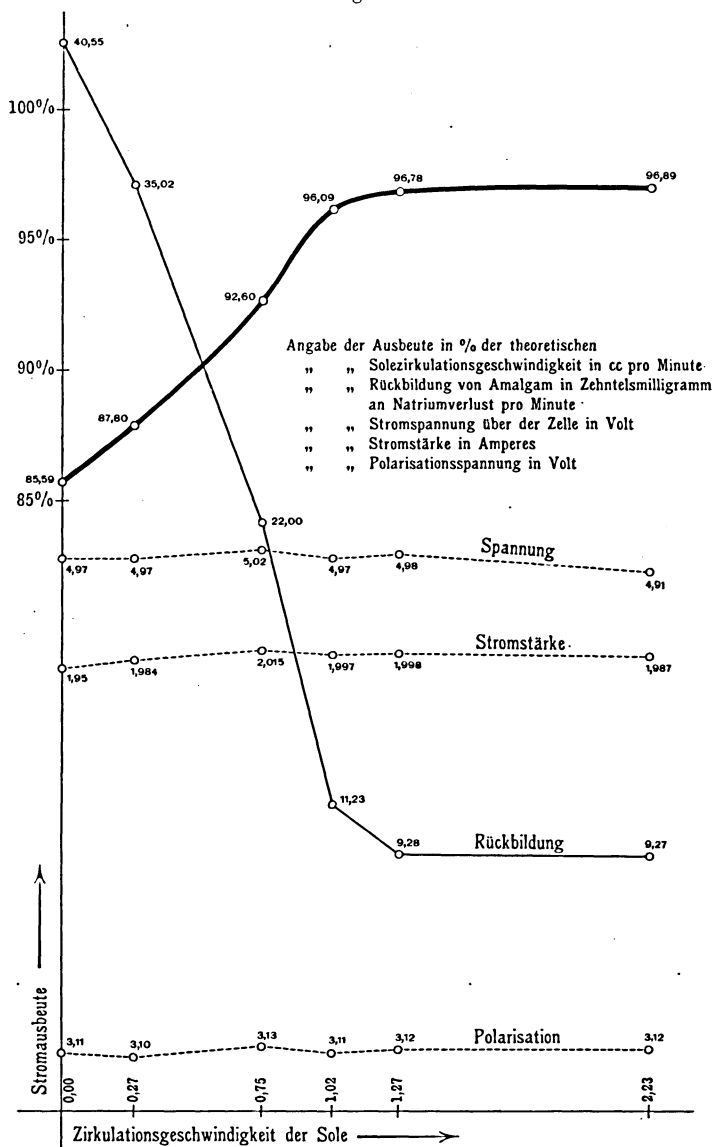


Fig. 22.



Die Stromausbeute, dargestellt als einfache Funktion von der Zirkulationsgeschwindigkeit der Sole.

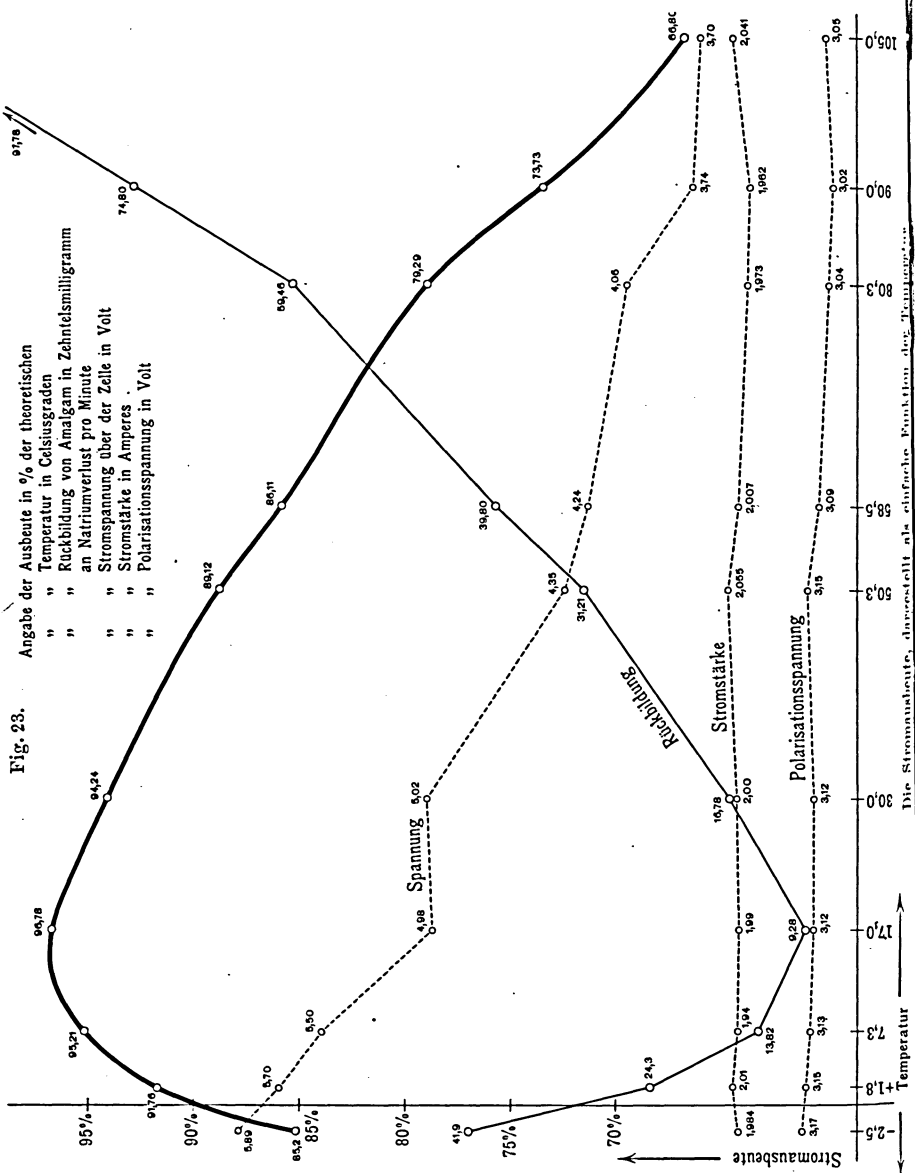


Fig. 42.

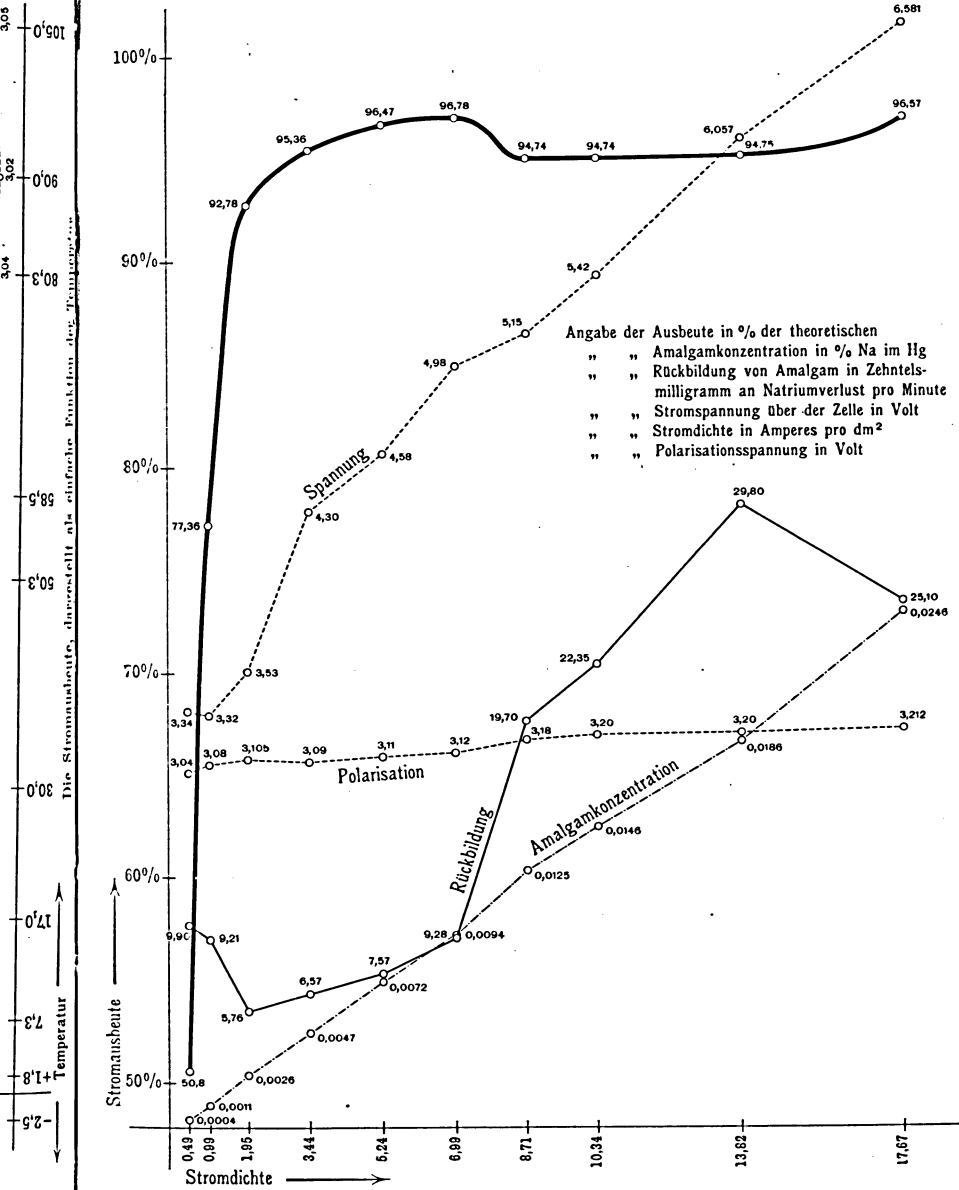
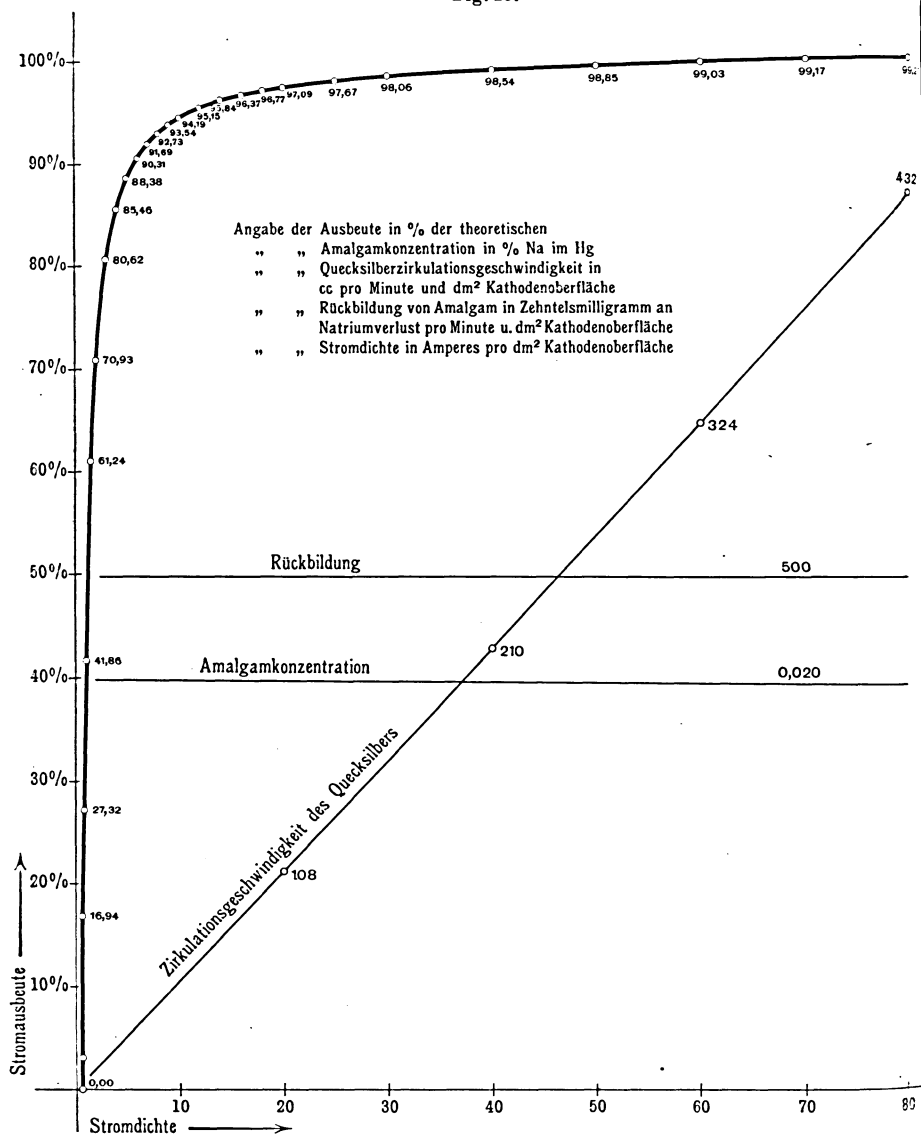


Fig. 25.



Z
P
bei 0,
" 0,5
" 1,5
" 3,
" 5,
" 6,
Zusa
Mit
R
3 mm
5 "
7 "
12 "
Z
fehlen
Spann
lassen
der A
gute
nehm
tung
weich
Versu
einem
radia
Anod
Es w
als d
disch
Imme
dicht
Verg
stets
einer

Zusammenhang zwischen Spannung und Stromdichte (vgl. Fig. 24).

Elektrodenabstand: 19 mm. Mittlere Temperatur: 16,8°.

Pro Quadratdezimeter war die Spannung:

bei 0,49 Amp.	3,34 Volt	bei 8,71 Amp.	5,15 Volt
" 0,99 "	3,32 "	" 10,34 "	5,42 "
" 1,95 "	3,53 "	" 13,82 "	6,06 "
" 3,44 "	4,30 "	" 17,67 "	6,59 "
" 5,24 "	4,58 "	" 35,00 "	8,10 "
" 6,99 "	4,98 "		

Zusammenhang zwischen Spannung und Elektrodenabstand.

Mittlere Stromdichte: 35 Amp./dm². Mittlere Temperatur: 22°.

Es war die Spannung bei einem Elektrodenabstand von:

3 mm	5,76 Volt	15 mm	7,75 Volt
5 "	6,35 "	20 "	8,17 "
7 "	6,67 "	30 "	8,50 "
12 "	7,20 "	40 "	9,70 "

Zu den vorstehenden Tabellen muß bemerkt werden, daß die Meßfehler mehrere Hundertstel Volt betragen, daß also Differenzen in den Spannungsangaben, welche sich bloß in Hundertstelvolt ausdrücken lassen, noch innerhalb der Versuchsfehler liegen. Sie können gemäß der Auswahl des Meßinstrumentes und der Art der Ablesung nur als gute Schätzungen in Betracht gezogen werden, daher es nicht wundernehmen darf, wenn ab und zu eine Spannungsangabe nach einer Richtung gegen die vorgehende um ein Geringes abweicht, welche Abweichung keineswegs den berechtigten Erwartungen entspricht. Sämtliche Versuche wurden mit ein und derselben Anode ausgeführt, die aus einem in einer Kreisebene spiralig gewundenen, durch Querdrähte in radialer Richtung versteiften Platindraht bestand. Das Gewicht der Anode betrug 8,56 g bei 0,9 mm Drahtdurchmesser.

Daraus ergibt sich eine Oberfläche der Anode zu etwa 18 cm². Es war also die anodische Stromdichte jeweils anderthalbmals größer als die kathodische. Es ist selbstverständlich, daß die Größe der anodischen Stromdichte nicht ohne Einfluß auf die Spannung bleibt. Immerhin wird die Spannung durch Vergrößerung der anodischen Stromdichte in bedeutend geringerem Maße steigen, als durch eine gleiche Vergrößerung der kathodischen Stromdichte, denn die Kathode bildet stets eine mehr oder weniger ebene Fläche, während die Anode in einer Weise geformt sein kann, welche das Eintreten der „Spitzen-

wirkung“¹⁾ gestattet. Wird gar, wie im vorliegenden Falle, an der Anode ein Gas entwickelt, welches sich möglichst wenig im Elektrolyten auflösen soll, so würde eine Anode mit allzu großer Oberfläche ungünstig wirken, indem das anodische Produkt allzu fein verteilt zur Abscheidung gelangen würde.

2. Laugenzelle.

Wir wollen uns jetzt mit den Vorgängen in der Laugenzelle befassen.

Das in der Chlorzelle gebildete Natriumamalgam wird, wie bereits erwähnt, in eine zweite Abteilung des Apparates, die Laugenzelle, gebracht und hier wird Natriumamalgam dadurch von Wasser zersetzt, daß man dem Wasserstoff Gelegenheit gibt, sich an Eisen, also an einem Metall mit niedriger Überspannung abzuschcheiden. Will man die Wasserstoffentwicklung beschleunigen, nämlich das Quecksilber in der Natronzelle ebenso schnell vom Natrium wieder befreien, wie das Natrium in der Chlorzelle ausgeschieden wird, so schaltet man das Quecksilber bipolar, d. h. während das Quecksilber in der Chlorzelle Kathode ist, bildet es in der Natronzelle die Anode. Am besten werden die verschiedenen Möglichkeiten der bipolaren Schaltung durch das folgende Schema R. Lucions in der von Lucion gewählten Darstellungsweise erläutert²⁾.

Nach diesem Schema werden sämtliche Apparatenformen und Schaltungsarten auf die gleiche schematische Trogform zurückgeführt, und es wird angenommen, daß ein flaches Gefäß, welches am Boden mit einer Quecksilberschicht bedeckt ist, durch eine nicht bis zum Boden reichende, jedoch in das Quecksilber tauchende Scheidewand in nur zwei Räume geteilt ist, von welchen der eine die Chlornatriumlösung, der andere die Natronlauge aufzunehmen hat. Durch den Schlitz unter der Scheidewand bleibt die Kontinuität der am Boden befindlichen Quecksilberschicht erhalten.

Wird das ganze Verfahren somit in zwei Phasen geteilt, so erhalten wir die in Fig. 26 dargestellte Anordnung, in welcher *A* die Anode, *C* die in das Quecksilber tauchende Kathode bezeichnet, während in der Laugenabteilung das Amalgam durch die Kurzschlußleitung *EGF* mit der Zusatzelektrode verbunden ist.

Bei dieser Anordnung ist die Laugenzelle sozusagen unabhängig und es tritt keine Wiedergewinnung von Energie ein. Es müssen an der Chlorzelle mindestens 3,2 Volt zur Verfügung stehen, obgleich das Endresultat, Ätznatron und Chlor, theoretisch nur 2,3 Volt erfordert. Dies

¹⁾ Die von Kellner sog. „Kanten- und Spitzenwirkung“ beruht auf der Streuung von Stromlinien. Die Folge dieser Streuung ist, daß verhältnismäßig schütterer Netzelektroden noch fast so wirken, wie undurchbrochene Folielektroden (vgl. z. B. die von Abel aufgenommenen Kurven in „Monogr. über angew. Elektrochem.“ 8, 161).

²⁾ Monogr. über angew. Elektrochem. 23, 6.

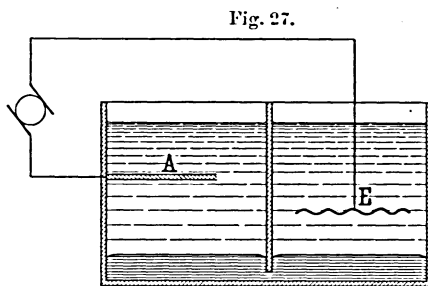
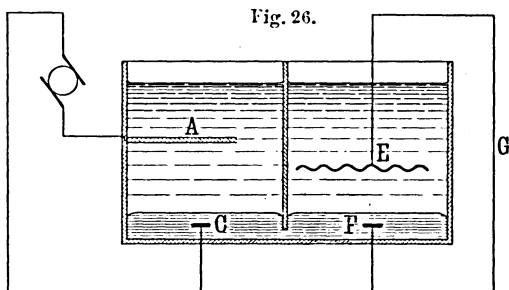
erklär
Amalg
tungs
I
wieder
Energ
später
In die
Anode
währe

Strom
Kath

zu se
ohne
Anor
Laug
bildu
als A
silber
Nun
meide
Amal

erklärt sich daraus, daß die gesamte Energie des kurzgeschlossenen Amalgamelementes in Form von Wärme verloren geht. Diese Schaltungsweise bildet die wichtigste Grundlage der Kellnerschen Patente.

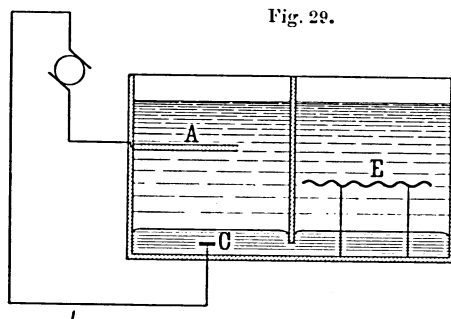
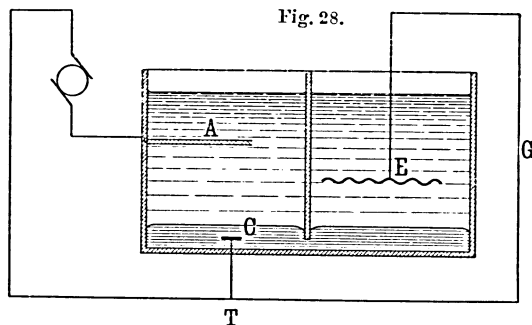
Die Castner geschützte Anordnung, welche in Fig. 27 schematisch wiedergegeben ist, ermöglicht hingegen die Wiedergewinnung jener Energiemenge, welche erforderlich war, um in der Zersetzungszelle das später in Ätznatron überzuführende Natrium als Amalgam auszuschcheiden. In diesem Falle ist die Stromquelle an die in der Chlorkammer befindliche Anode *A* und an die Kathode *E* in der Laugenkammer angeschlossen, während das Amalgam in keiner metallisch leitenden Verbindung mit der



Stromquelle steht, sondern bipolar wirkt, d. h. in der Chlorkammer als Kathode und in der Laugenkammer als Anode dient.

Auf den ersten Blick scheint diese Schaltung die viel vorteilhaftere zu sein. Sie hat jedoch einen großen Nachteil, welcher verhindert, sie ohne weiteres in der Praxis anzuwenden. Bei dieser Castnerschen Anordnung geht der ganze Strom der Dynamomaschine durch die Laugenkammer. Bleibt nun aus irgend einer Ursache die Amalgambildung aus, so wirkt das Quecksilber im Laugenraume trotzdem weiter als Anode, der Sauerstoff geht bei Mangel an Natrium an das Quecksilber und die Oxydation des letzteren ruft schwere Störungen hervor. Nun ist ein gewisser Mangel an Natrium in der Praxis niemals zu vermeiden. Theoretisch sollte allerdings im Chlorraume so viel Natrium als Amalgam abgeschieden werden, wie in der Laugenzelle in Hydroxyd über-

geführt wird. Es ist aber im technischen Betriebe nicht zu umgehen, daß ein kleiner Bruchteil des im Chlorraume schon abgeschiedenen Natriums sich mit dem mit Chlor gesättigten Elektrolyten der Chlorzelle wieder umsetzt, so daß wir dadurch einen Fehlbetrag an Natrium erhalten. Diesem Übelstande hat nun Castner in der Weise abgeholfen, daß er entweder außer der Hauptdynamo eine kleine Zusatzmaschine anwandte, welche nur für die Chlorzelle arbeitet, oder daß er beim Arbeiten mit einer einzigen Maschine durch kurze Zeit (etwa 10 Proz. der Arbeits-



dauer) den Prozeß unter Verzichtleistung auf die Energie des Amalgam-elementes mit der in Fig. 26 angegebenen Schaltungsweise betrieb.

Doch auch diese Auswege sind mit Schwierigkeiten verbunden, wenn man die Apparate in Serie schalten muß, wie es die Bedürfnisse der Praxis gewöhnlich vorschreiben. Castner ersann daher die in Fig. 28 dargestellte Schaltungsweise, welche von dem Schema in Fig. 26 nur wenig abzuweichen scheint. Die von *E* ausgehende Verbindungsleitung mündet nicht schon direkt in der Laugenkammer (Fig. 26, *F*), sondern ist an das Quecksilber erst bei *TC* angeschlossen. Dadurch kann man einen ganz wesentlichen Unterschied hervorrufen.

Solange die Verbindung *TC* nur einen sehr geringen, zu vernachlässigenden elektrischen Widerstand hat, arbeitet der Apparat, wie in

Allge

Fig. 2
norma
Amalg
Rückz
weiter
Amalg
der Ü
in der

masch
die S
so ge
des Q
des A

Wider
abhä
einem
Zelle
daß

des I
sond
weite

gege
veru
allen
fang
stein
chen
wen
ver
Zem
ist
silb
den
den
stein

Fig. 26 dargestellt ist, mit einem unabhängigen Amalgamelement. Bei normalem Betriebe muß die Wirkung der Dynamomaschine jener des Amalgamelementes überlegen sein, und zwar um jenen Betrag, den die Rückzersetzung des Amalgams in der Chlorzelle ausmacht. Jeder weitere Überschuß würde ja Natrium im Quecksilber anhäufen und das Amalgam immer dickflüssiger machen. Es geht also in diesem Falle der Überschuß des Dynamostromes durch die Verbindung TC , und zwar in der Richtung von C nach T .

Sollte hingegen durch einen Zufall die Wirkung der Dynamomaschinen unter die des Amalgamelementes sinken, so würden wir die Stromrichtung von T nach C erhalten. Ist kein Natrium vorhanden, so geht der ganze Dynamostrom durch TC und es ist keine Oxydation des Quecksilbers möglich. In keinem Falle wird aber die Ausgiebigkeit des Amalgamelementes von der Dynamo beeinflusst.

Weist hingegen der Leiter TC einen merklichen elektrischen Widerstand auf, so wird das Amalgamelement von der Dynamomaschine abhängig und kann seine Wirkungsweise so ändern, daß es, anstatt einen stromliefernden Teil der Apparatur zu bilden, zur elektrolytischen Zelle wird, so daß die Oxydation des Natriums erzwungen wird, ohne daß man jedoch eine Oxydation des Quecksilbers zu befürchten hätte.

Endlich zeigt noch die Fig. 29 eine konstruktiv abweichende Form des Kurzschlusses im Amalgamelement. Der Kurzschluß ist nicht außen, sondern direkt in der Lauge angebracht. Diese Schaltung ist ohne weitere Erklärung verständlich.

D. Allgemeines über die angewandten Apparate und deren Bestandteile.

1. Zersetzungszellen.

Die Auffindung des geeignetsten Materials, aus dem die Zellen gegenwärtig gebaut werden, hat in der Praxis viel Mühe und Kosten verursacht, und dennoch ist noch keines gefunden worden, welches allen Anforderungen entspricht. Die Schiefer, welche Castner anfangs verwendete, hielten nicht lange. Die dichten englischen Sandsteine, wie sie in der Grafschaft York gefunden werden und in der chemischen Industrie, namentlich auch im Weldonprozeß häufig verwendet werden, haben sich auch nicht auf die Dauer bewährt. Man verwendet heute fast nur mehr Stampfbeton mit Eisengerippe und Zementverputz. Der Beton hat zwar eine begrenzte Lebensdauer, sie ist aber für praktische Zwecke vollkommen hinreichend. Um Quecksilberverluste und Springen der Apparate zu vermeiden, bettet man den Beton in schmiedeeiserne Wannen ein. Andere Materialien für den Bau der Zellen, welche vorgeschlagen wurden, sind Ton, Sandsteine, ebonitisirtes Eisen, Magnesiazement, Glas-, Porzellan-, Stein-

zeug- und Kehlheimerplatten usw. usw. Allein die Idee, die Apparate aus Platten zusammenzustellen, wurde schon lange aufgegeben. Es ist nicht möglich, ein Reißen in den Fugen zu vermeiden und namentlich das Eindringen von Quecksilber in den Boden und das Heben der Platten aufzuhalten. Ebonitisirtes Eisen bewährte sich wohl, namentlich in der Chlorzelle, sehr gut, allein es ist ein recht kostspieliges Material.

Das Patent, D. R.-P. Nr. 216 227, von Wildermann schützt ein Material, welches besonders alkali- und chlorbeständig ist. Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Herstellung eines alkali- und chlorbeständigen Hartkautschuks aus Kautschuk und Schwefel unter Zusatz von Graphit oder anderen alkali- und säureständigen inerten Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk mit ungefähr so viel Schwefel, als zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ ausreicht, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 bis 15 Proz. Graphit gemischt und die Mischung hinreichend übervulkanisiert wird, und zwar bei reinen Eboniten bei der üblichen Vulkanisationstemperatur wesentlich länger als 12 Stunden und bei Bekleidung von Eisen mit Ebonit etwa 12 bis 24 Stunden.

Die Laugenzellen können wohl aus Eisen gemacht werden, ebenso wie der ganze Boden des Apparates, aber es ist schwer, so große Flächen mit der Hobelmaschine zu bearbeiten, und das Hobeln verursacht daher große Kosten. Auch ist es eine Tatsache, daß Metalle, wie Antimon, Eisen und Platin, welche durch Quecksilber nicht amalgamiert werden, durch Natriumamalgam, namentlich unter der Einwirkung des Stromes, amalgamiert werden. Man muß stets die Anwesenheit von Eisenverbindungen im Anodenraume vermeiden; aus diesem Grunde ist auch das Bedecken des Bodens der Zelle mit einer Eisenplatte nicht zweckmäßig.

2. Rohrleitungen und Zubehör.

Was die Rohrleitungen anbelangt, so werden für Soleleitungen in der Regel Tonflanschrohre verwendet, dort, wo es auf die Kosten nicht sehr ankommt, auch ebonitisirtes Eisen. Die Castner Kellner Co. verwendet einfache Ebonitrohre. Diese Fabrik arbeitet bei niedriger Temperatur der Zellen und daher sind dort Ebonitrohre zulässig. In Jajce z. B., wo die Sole eine Temperatur von mindestens 60° hat, scheint die Anwendung von Ebonitrohren ausgeschlossen.

a) Sole- und Chlorabzug.

Die Sole- und Chlorableitung aus den Apparaten ist gemeinsam und besteht in der Regel aus Steinzeug. Während die Solezuleitung unter Druck stehen muß, ist dies bei der Ableitung nicht der Fall, und daher können hier ev. auch Muffenrohre gebraucht werden. Die Ableitung

des Chlors geschieht, wie schon erwähnt, gleichzeitig mit der Sole, wie Fig. 30 zeigt.

Auf den Wasserverschluß beim Soleabzug kann, wenn der Apparat ausgeschaltet ist, eine Kappe aufgesetzt werden. Wenn hingegen der Apparat im Betriebe ist, so ist ein Bogenstück aufgesetzt, welches die Verbindung mit einem gleichen Wasserverschluß zu der Chlorleitung bildet.

b) Wasserzulauf und Laugenablauf.

Dem Apparat muß im Kathodenraume kontinuierlich Wasser zugeführt werden, welches zur Bildung des Ätznatrons und zur Lösung desselben notwendig ist.

Fig. 30.

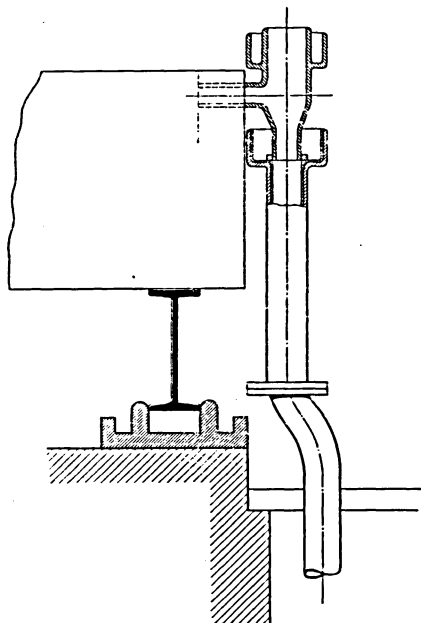
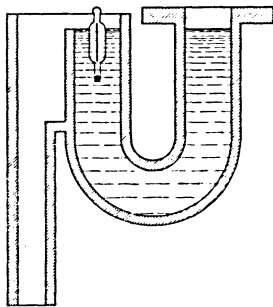


Fig. 31.



Die Lauge wird zweckmäßig durch ein Rohr abgeleitet, wie es nebenstehende Fig. 31 zeigt.

Es ist ein großes Überlaufgefäß, in welchem ein Areometer schwimmt, damit man stets die Konzentration der überlaufenden Lauge kontrollieren und dementsprechend den

Wasserzufluß richtig regu-

lieren könne. Die Laugenleitungen sind selbstverständlich aus Eisen, entweder Flanschenrohre oder noch besser mit Thermit oder autogen geschweißte Rohre.

c) Wasserstoffabzug.

Eine weitere wichtige Leitung ist die Wasserstoffableitung. Es kann nicht genug betont werden, daß der Wasserstoff, namentlich bei hoher Stromdichte, Natronlauge zerstäubt. Bei unbedeckten Zellen ist der längere Aufenthalt in der Nähe kaum möglich, aber auch wenn

Fig. 32.

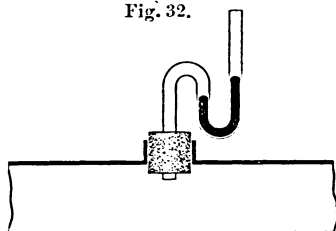
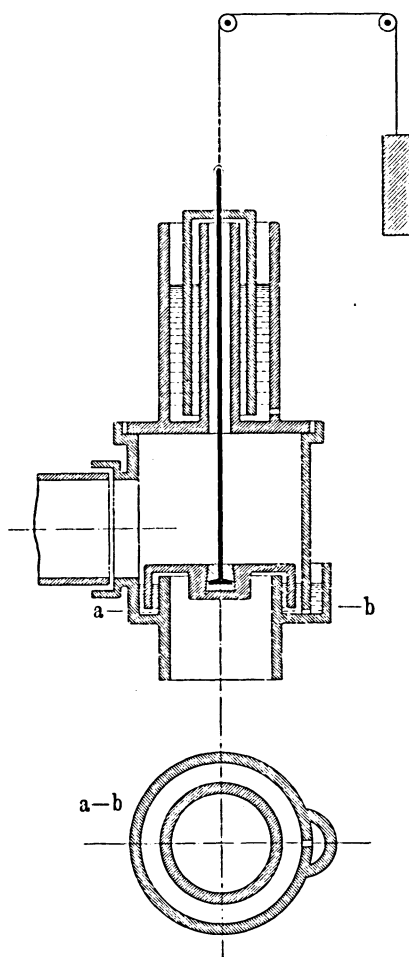


Fig. 33.



die Zellen bedeckt sind, bemerkt man die Wirkung der Natronlauge auf die Nasen- und Rachenschleimhäute.

Noch deutlicher kann man dies erkennen, wenn man in einem derartigen Raume aufwärtsschaut, wobei der fein verteilte Natronstaub Gelegenheit hat, in die Augen zu fallen. Die dazu berufenen staatlichen Aufsichtsbehörden haben nicht überall die großen Gefahren erkannt, denen hier die Arbeiter durch den fein verteilten Natronstaub ausgesetzt sind. Sie überwachen in solchen Betrieben fast ausschließlich das Chlor- und das in den meisten Betrieben vollständig ungefährliche, weil stets durch Flüssigkeit bedeckte Quecksilber.

In vielen Betrieben wird der Wasserstoff einfach entweichen gelassen. In anderen Fällen wird er in weiten Röhren aus Schwarzblech abgesaugt. In neuerer Zeit wird wohl das Freientweichenlassen von Wasserstoffgas immer seltener werden, weil das Verwendungsgebiet des Wasserstoffs, namentlich für autogenes Schweißen, zum Füllen von Luftballons und zur Fethärtung, sehr stark gewachsen ist und noch ständig zunimmt. Man kann überhaupt keinen reineren Wasserstoff erhalten und ihn kaum leichter auffangen als beim Quecksilberverfahren. Die vollständige Trennung der Laugezelle von der Chlorzelle und die hohen

Allge

Strom
haube
zuset
spre
jeden
lätig
Fakto

Seite
groß
müss
abla
Druc
Was
Druc
Was

kein
dich
mit

was

spr
Gir
(U.
sch
star
bes
sell
tier

wol
kei
ein

kor
nie
ein

Stromdichten machen es sehr leicht, einfach autogen geschweißte Blechhauben oder Dächer von etwa 1 m Länge auf die Kathodenroste aufzusetzen und den Wasserstoff unter seinem eigenen Druck, durch entsprechende Abzugsrohre entweichen zu lassen. Wir befinden uns hier jedenfalls in einer Übergangszeit. Das noch heute an manchen Orten lästige Nebenprodukt bildet in anderen Fabriken schon einen wichtigen Faktor unter den erzeugten Produkten.

d) Chlorleitungen.

Die gesamten Chlorleitungen müssen mit einem Gefälle nach einer Seite angeordnet werden. An den tiefsten Stellen werden 10 bis 15 mm große Löcher gebohrt und mit einem Holzpfropfen verschlossen. Diese müssen von Zeit zu Zeit geöffnet werden, um das kondensierte Wasser ablaufen zu lassen. Ebenso werden vorteilhaft an den Chlorleitungen Druckmesser, von etwa 10 bis 15 cm Höhe, verwendet, welche einfach mit Wasser gefüllt werden (Fig. 32). Unter normalen Verhältnissen wird Druck oder Zug in den Tonleitungen nicht über maximal 10 bis 15 mm Wassersäule variieren.

Da man in den Chlorzellen der Apparate und in den Chlorleitungen keinen Druck haben will, weil ja die großen Flächen nicht leicht zu dichten sind, setzt man sie unter geringen Zug und saugt das Chlor mit Ventilatoren ab.

Als Chlorventile verwendet man fast ausschließlich die Doppelwasserverschlüsse mit Gegengewicht, wie sie Fig. 33 zeigt.

3. Anoden.

a) Kohlenanoden.

Für diese Zwecke benutzte Castner (Engl. Pat. 19809/93) ursprünglich eigens von ihm hergestellte Kohlen, welche er ähnlich wie Girard und Street (D. R.-P. Nr. 78926 und 85335) bzw. Acheson (U. S. P. 568323 und 645285) behandelte. Gegenwärtig wird fast ausschließlich Graphit verwendet. Solche Graphitelektroden sind viel widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse, gleichzeitig sind sie auch bessere Leiter. Nach C. M. Lincoln ist der Widerstand ein und derselben Kohle vor dem Graphitieren 0,00124 Ohm, nach dem Graphitieren 0,000320 Ohm pro Kubikzoll.

Die Zerstörung der Kohlen erfolgt vorwiegend durch Oxydation, wobei sich hauptsächlich Kohlensäure bildet; bei guten Kohlen findet keine Chlorierung statt. Je dichter die Kohlen, desto widerstandsfähiger sind sie im allgemeinen.

Die günstigsten Bedingungen für die Kohlen sind hohe Chloridkonzentration, Abwesenheit von Sulfaten, Chloraten und Hypochloriten, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte. Man sieht sogleich, daß einige von diesen Faktoren sich schwer vereinbaren lassen, so z. B. niedrige

Temperatur und hohe Stromdichte. Hohe Chloridkonzentration und hohe Stromdichte bewirken, daß sich an der Kohle hauptsächlich Chlorionen und nur in geringem Ausmaße andere Ionen entladen.

Die Kohlenanoden haben viele Nachteile. Sie gestatten nicht die Anwendung sehr hoher Stromdichten, und daher auch nicht die entsprechende Ausnutzung der Zellen, wo dies bei billiger Kraft möglich wäre. Ferner ist es unvermeidlich, daß Teile von den Kohlen abbröckeln und so Reinigungsarbeiten notwendig werden, welche kostspielig sind, weil sie eine Anzahl von Reserveapparaten erfordern und weil auf die Lebensdauer der Apparate nichts nachteiliger wirkt als Temperaturänderungen, wie sie stets mit dem Ein- und Ausschalten der Apparate verbunden sind. Außerdem muß beim Verwenden von Kohlenanoden auch der Quecksilberreinigung eine wichtige Rolle eingeräumt werden.

b) Platinanoden.

Infolge der Übelstände, welche mit der Verwendung von Kohlenanoden verbunden sind, hat sich Kellner seit langem damit befaßt, Platinelektroden herzustellen, welche bei großer Oberfläche nur ein kleines Gewicht haben sollten. Kellners D. R.-P. Nr. 85818 (1895), sein E. P. Nr. 22207 (1895) und E. P. Nr. 16057 (1896) haben hier ebensowenig Verwendung gefunden, wie die D. R.-P. Nr. 132588 und 138537 (1901) von Heraeus und Nr. 125822 (1900) von Netti, der aufgeschlitzte Glasrohre mit eingeklemmter Platinfolie vorschlägt. Auch Störmers E. P. Nr. 14393 (1896), durch das mit Platinblech umwickelte Kohlenstäbe geschützt wurden, haben keinen Erfolg gehabt.

Kellner hat gefunden, daß die Verwendung spitziger oder kantiger Elektroden vorteilhafter ist, als glatter, und hat die Spitzen und Kanten so anzuordnen verstanden, daß es ihm bei entsprechender Ausnutzung der Streuung der Stromlinien gelang, bedeutend an Elektrodenmaterial zu sparen.

Reines Platin zeigt wohl eine große Widerstandsfähigkeit gegen Chlor, welche jedoch der Legierung des Platins mit 10 Proz. Iridium bedeutend nachsteht. Denso (Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, S. 147) führt darüber auf Grund seiner Versuche an: „Die bis zu der außerordentlich geringen Dicke von 0,007 mm ausgewalzten Platiniridiumelektroden weisen auch bei langer Beanspruchung und den stärksten, bei Chloralkalielektrolyse auftretenden Angriffen eine derartige chemische Widerstandsfähigkeit auf, daß ihrer Anwendung in der technischen Chloralkalielektrolyse in dieser Hinsicht keine Bedenken entgegenstehen.“

Die Abnutzung von Platin infolge chemischer und mechanischer Einflüsse kann bei einem normalen Betriebe mit einer Amortisation von 5 Proz. vollkommen gedeckt werden.

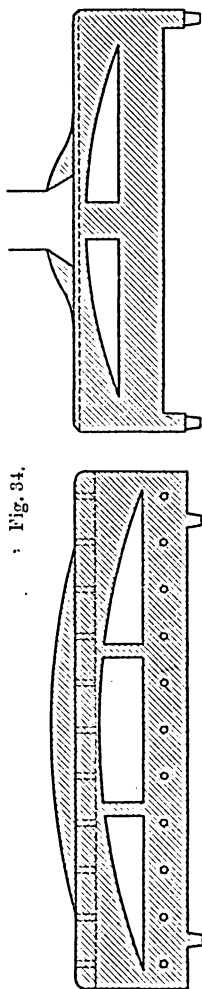
Bei der Einrichtung der Fabriken, welche Kellner bzw. Kellner und Solvay eingerichtet haben, also in Jemeppe, Lissitschansk (Ruß-

land), Jajce, Gersthofen und Brescia, werden Platinanoden verwendet, wobei dem Kellnerschen Prinzip der Netzelektroden Rechnung getragen wurde. Kellner selbst benutzte in Jajce aus Platindraht geflochtene Netze von 50×50 mm Fläche, welche etwa 1 g wiegen. Die Elektroden haben in der Mitte 1 mm dicke Platinstifte an der 0,5 mm dicken Mittelrippe angeschweißt, während der Draht, aus dem das Netz geflochten ist, 0,05 mm stark ist. Der Stift wird in Glasrohre eingeschmolzen und die Verbindung mittels Quecksilber hergestellt.

Diese Verbindung ist wohl allgemein bekannt. Weniger bekannt dürfte aber sein, daß sie sich sehr gut bewährt, wenn sie richtig gemacht wird, d. h. wenn das richtige Glas zum Einschmelzen verwendet und dem Einschmelzen die notwendige Sorgfalt gewidmet wird. Dies bildet einen sehr wichtigen Faktor, weil beim Abbrechen der Elektroden Platinverluste durch chemische oder mechanische Einflüsse entstehen. Platinverluste entstehen bei Elektrodenbrüchen, ferner durch die dadurch veranlaßten Kurzschlüsse, welche unter Umständen auch Explosionen hervorrufen können.

Als Halter für die Elektroden wurden früher Tonkästen verwendet. Die Tonkästen haben sich nicht bewährt, sie waren sehr teuer, infolge der beim Brennen erhaltenen Kapillarrisie kam es oft vor, daß die Kästen brachen, und meistens ging dabei der größere Teil der Elektroden verloren.

An Stelle der teuren Tonkästen wurden später Zementkästen (Fig. 34) eingeführt, welche in der Fabrik selbst gemacht werden. Ihre Herstellungskosten sind unbedeutend, während ihre Lebensdauer ein Vielfaches der Tonkästen beträgt. Um die Quecksilberzirkulation zu ermöglichen, stehen die Elektrodenkästen auf Füßchen. Einige Millimeter von ihrer Unterkante entfernt besitzen sie Löcher, durch welche Glasrohre oder Glasstäbe gesteckt werden. Auf diesen ruhen nun die Elektroden. In die Glasrohre, in welche die Elektroden eingeschmolzen sind, werden, sobald der Kasten mit den Elektroden montiert ist, je 1 ccm Quecksilber gegeben. Die Stromzuleitung wird dadurch bewirkt, daß an den stromzuleitenden Kupferschienen befestigte, flexible Kupferkabel an einem Ende aufgeflochten werden, und daß durch Einstecken der einzelnen Kupferlitzen in die Glasrohre die Verbindung mit den Anoden hergestellt wird.



Die Solvay-Werke in Jemeppe haben für die Anfertigung von Anoden die Handfertigkeit der Brüsseler Arbeiter im Spitzenklöppeln benutzt und Elektroden aus Platin klöppeln lassen. Diese Elektroden sind sehr kunstvoll gearbeitet und ermöglichen im Vergleich mit den geflochtenen Elektroden eine ziemliche Ersparnis an Platin. Durch das Klöppeln entfallen die stärkeren Mittelrippen und, da die Fläche größer ist, auch viele Zuführungsstifte. Die Netze bedecken eine Fläche von 90×90 mm und ergeben so eine bedeutende Vereinfachung der Stromzuführung und Ersparnis an Einschmelzarbeit in Glasröhren.

Auch die Platinierung der Elektroden ist vorgeschlagen und Untersuchungen darüber sind namentlich von Förster und Müller gemacht worden. Ein ausführlicher diesbezüglicher Vortrag von Foerster ist in der Zeitschrift für Elektrochemie S, 515 (1902) zu finden.

4. Kathoden.

Bei niedriger Stromdichte genügt es, als Kathoden in der Laugen- zelle einfache Drahtnetze (mit etwa 3 bis 5 mm Drahtstärke) zu verwenden. Bei hohen Stromdichten verwendet man schwerere Roste, um eine genügende Oberfläche zu erhalten, denn es hat sich gezeigt, daß bei hoher Stromdichte in der Chlorzelle auch die Natronzellen und besonders die Kathodenfläche entsprechend vergrößert werden müssen. Nach einiger Zeit amalgamieren sich die Roste und müssen dann herausgenommen und ausgeglüht werden. Sie müssen daher leicht austauschbar sein, ohne daß der Betrieb dadurch gestört wird. Man darf nicht vergessen, daß sie in einer konzentrierten Natronlauge liegen und daß außerdem das Kurzschließen der Zellen bei hohen Stromstärken eine nichts weniger als angenehme Sache ist. Die Roste werden daher vorteilhafter aus mehreren Stücken gemacht und man kann dann die einzelnen Teile, wenn sie amalgamiert worden sind, während des Betriebes herausheben. Die bei der Anlage in Jajce beschriebenen sind zu schwer und daher unhandlich.

Die Roste stehen auf Ebonitfüßchen. Ihre Form und Schaltung ist aus der Zeichnung der Jajcezelle (Fig. 46 auf S. 155) ersichtlich.

5. Quecksilber.

Die Menge an Quecksilber, welche in den Apparaten verwendet wird, wechselt. Castner-Kellner brauchen etwa 250 bis 300 g Quecksilber pro 1 Amp., die Kellner-Solvay-Zelle etwa 140 bis 200 g pro 1 Amp., je nach ihrer Belastung, die Jajcezelle etwa 200 g. Wildermann behauptet, mit 80 g auszukommen.

Verluste an Quecksilber sollen 5 Proz. jährlich nicht übersteigen. Die hauptsächlichsten Verluste können solche mechanischer Natur werden, wenn die Apparate undicht sind oder wenn häufiges Reinigen des Anodenraumes notwendig wird. Die Ursache für ein allzu oft erforder-

lich werdendes Reinigen liegt entweder in der Verwendung von schlechten Kohlen, unreinem Salz, in Verunreinigungen, die in die Sole gelangen, oder auch in der Verwendung von schlechten Dichtungsmaterialien oder schließlich in Fremdstoffen, welche auf einen Angriff der Konstruktionsmaterialien der Zellen zurückzuführen sind. Weitere mechanische Verluste an Quecksilber können entstehen durch Mullbildung bei schlechtem Zirkulationsmechanismus oder durch Reiben des Quecksilbers an scharfen Kanten, was auf alle Fälle vermieden werden muß. Quecksilberverluste chemischer Natur können in der Chlorzelle entstehen, wenn das Quecksilber der Natronzelle seines Natriumgehaltes vollkommen beraubt und dann durch die Chlorsole beim Eintritt in die Chlorzelle chloriert wird, bevor es noch der Wirkung des Stromes ausgesetzt war und sich mit frischem Natrium angereichert hat. Diesem Quecksilberverlust wird dadurch vorgebeugt, daß man die Amalgamzersetzung in der Natronzelle nicht zu weit treibt.

In der Natronzelle entstehen chemische Verluste durch Oxydbildung bei falscher Schaltung, oder wenn in die Natronzelle Salze gelangen, welche lösliche Quecksilberverbindungen bilden, z. B. Nitrate oder Chlorate. Da in der Natronzelle das Quecksilber Anode ist, entsteht aus dem Element $\text{Hg}(\text{NaNO}_3) - (\text{H})\text{Fe}$ ein Fällungselement. Jedenfalls darf in der Sole keine Spur von Quecksilber vorhanden sein.

Da das Quecksilber bei der Fabrikation stets mit Flüssigkeit bedeckt ist, so ist ein Verdampfen desselben und dadurch Gefährdung der Arbeiter nicht zu bemerken, besonders wenn die Apparate, wie oben erwähnt, in schmiedeeiserne Wannen eingebaut werden. Es ist wichtig, daß die Fußböden der Räume, in welche die Zellen eingebaut sind, am besten mit Zement gut verputzt und mit einem Gefälle versehen werden. In die Kanäle sollen kleine Vertiefungen eingebaut werden, damit, wenn doch einmal Quecksilber auf den Boden kommen sollte, dasselbe leicht gesammelt werden könne. Quecksilber in den Apparaten schadet den Arbeitern nichts, gefährlich wird es erst, wenn es durch unvorsichtiges Hantieren in den Raum kommt.

Die Aufnahmefähigkeit des Quecksilbers für Natrium für diesen Prozeß ist eine sehr beschränkte. Da das Amalgam leichtflüssig bleiben muß, darf es eine Konzentration von 0,5 Proz. an Natrium nicht übersteigen, denn bei 1 Proz. Natriumgehalt wird das Amalgam bereits dick, bei 2 Proz. fest.

Die Überwachung der Amalgamkonzentration bleibt eine der wichtigsten Aufgaben des Betriebsleiters und wird am besten in der Art durchgeführt, daß mittels einer Spritze eine Probe aus dem Apparat entnommen wird. Es werden 7,5 ccm Amalgam, also etwa 100 g mit $\frac{1}{2,3}$ normaler Salzsäure titriert. Man bringt das Amalgam in ein etwa 200 ccm fassendes Fläschchen mit weitem Hals und gut passendem weichen Kautschukstöpsel, bedeckt mit etwa 20 ccm Wasser und läßt die $\frac{1}{2,3}$ normale Salzsäure aus einer Bürette zufließen. Die

Wasserstoffentwicklung und die Reaktion mit Phenolphthalein geben leicht ein Zeichen, ob genügend Salzsäure zugesetzt ist oder nicht. Man versetzt mit einem Überschuß von Salzsäure, schüttelt nach Aufsetzen des Stöpsels ordentlich durch, setzt, wenn notwendig, noch mehr Säure zu und titriert mit $1/2,3$ normaler Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator zurück.

Jeder Kubikzentimeter verbrauchter Säure gibt 0,01 g Natrium in 100 g Amalgam. Diese Untersuchungsmethode ist natürlich wissenschaftlich nicht absolut genau, aber für Betriebszwecke, wo sie in wenigen Minuten durchgeführt sein muß, vollkommen entsprechend.

E. Betrieb.

1. Kraft.

Unter den Faktoren, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bedingen, wollen wir den elektrischen Stromverbrauch voranstellen. Wie aus den späteren Kalkulationen ersichtlich ist, spielt die Kraft eine sehr wichtige Rolle, und je nach der Spannung, welche für die Elektrolyse aufgewendet werden muß, ist die notwendige Kraft für die Tonne erzeugten Produktes eine sehr verschiedene. In Jajce kostet das PS-Jahr 36 Kronen, also 30 $\mathcal{M}$, in Brescia 80 Lire, also etwa 64 $\mathcal{M}$. Der Preis der Dampfkraft ist natürlich ein viel höherer und hängt naturgemäß von der Entfernung des Kohlenreviers ab; in Deutschland z. B. rechnet man etwa 200 bis 240 $\mathcal{M}$, wobei billige Braunkohlen eine Ausnahme bilden. Dort, wo Fabriken auf Braunkohlenlagern stehen, kann der Preis pro PS-Jahr auf 100 $\mathcal{M}$ heruntergehen. Die Castner Kellner Co. hat früher für ihre Dampfkraft im Durchschnitt mit mindestens 200 $\mathcal{M}$ pro PS-Jahr rechnen müssen, infolge der Verbilligung durch die mit Mondgas betriebenen Gasmaschinen stellte sich das PS-Jahr auf etwa 80 $\mathcal{M}$. Von diesen schwankenden Kraftpreisen hängt die Konstruktion der Apparate ab, denn die Spannung muß entsprechend dem Strompreise geregelt werden. Man kann für praktische Zwecke folgende Beobachtung der Berechnung der Spannung zugrunde legen:

Man braucht bei einer Stromdichte von 12 Amp. pro 1 dm² 4,5 Volt
davon gehen ab für die Zersetzungsspannung etwa 3,1
somit sind zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes bei 12 Amp.
pro 1 dm² notwendig 1,4 Volt
für 24 Amp. pro 1 dm² benötigt man daher $3,1 + (1,4 \times 2) = . . . 5,9$ „
und für 36 Amp. $3,1 + (1,4 \times 3) = . . . 7,3$ „

Um Stromverluste zu vermeiden, ist es wichtig, daß die Zellen entsprechend elektrisch isoliert werden. Die Isolatoren der Jajcezellen sind in der Fig 30, S. 121 verkehrt gezeichnet. Für Isolatoren wird am besten Porzellan oder glasiertes Steinzeug verwendet. Es muß ferner

beachtet werden, daß der Solezu- und Soleablauf, ebenso Wasserstoffableitung, Wasserleitung und Laugenablauf keine Kurzschlüsse bzw. Erdschluß verursachen. Die Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte, Temperatur, Amalgam-Konzentration und Elektrodenabstand sind aus den auf S. 110 bis 114 angeführten Tabellen ersichtlich.

Die Steigerung der Temperatur des Elektrolyten beeinflußt die Spannung in sehr günstiger Weise, allein es muß ihr doch eine Grenze gesetzt werden, da zum Abdichten der Zellen vielfach Kitten verwendet werden, welche durch Erwärmen erweichen, und da überdies die Tonrohre, welche meist für Soleleitungen dienen, bei Temperatur über 70° leicht springen. Schließlich veranlaßt das aus so heißen Zellen entweichende Chlorgas selbst Unannehmlichkeiten. Vor allem führt es viel Wasserdampf mit, das kondensierte Wasser schließt die Leitungen ab, gibt im Winter leicht Veranlassung zur Bildung von Chlorhydrat und im Sommer begünstigt das heiße Chlorgas die Chloratbildung im Chlorkalk.

2. Salz.

Unser wichtigstes Rohmaterial ist das Salz. Das für die Elektrolyse verwendete Salz kann entweder als Salzsole oder als festes Salz in den Betrieb eingeführt werden. Steht eine konzentrierte Salzlösung zur Verfügung, so lohnt es sich in der Regel nicht, Salzlösungen einzudampfen. Die Castner Kellner Co. in Weston Point hatte bis zum Jahre 1904 das Salz nach dem Castner-Verfahren gereinigt. Aber trotz des niedrigen Kohlenpreises und trotzdem die ganze Salzsiedeanlage eingerichtet war, wurde vom Eindampfen des Salzes abgegangen, und jetzt wird einfach gereinigte Sole verwendet. Wenn sie bis zu einem gewissen Grade an Chlornatrium verarmt ist, wird die Chlorsole mit Kalkabfällen versetzt, um sie geruchlos zu machen, und ablaufen gelassen.

Von den Verunreinigungen des Salzes schaden bei Anwendung von Kohlenelektroden am meisten die Sulfate, weil sie die Elektroden oxydieren. Aus diesem Grunde war Castners Bestreben darauf gerichtet, ein möglichst reines Salz zu verwenden. Interessant ist, daß die Darstellung des reinen Salzes gewisse Schwierigkeiten bietet. Zum Eindampfen einer Lösung reinen Salzes muß mehr Kohle aufgewendet werden, denn das reine Salz hat beim Eindampfen die Neigung, Krusten zu bilden, welche der Verdampfung des Wassers hinderlich sind. Darum hatte man in Weston Point über den Bootpfannen eine Vorrichtung angeordnet, welche darin bestand, daß ein Eisendraht oder Bindfaden automatisch vor- oder rückwärts geführt wurde, um die Bildung zusammenhängender Krusten auf der Oberfläche zu vermeiden.

Das erhaltene feste Salz wurde noch einer Waschung mit Salzsole unterworfen.

Diese Salzreinigung stützte sich auf das englische Patent Nr. 21 284 aus dem Jahre 1898 von Castner, nach welchem festes Salz von Natriumsulfat gereinigt wird, indem man es zunächst mit einer gesättigten Salzlösung behandelt, die nur eine geringe Menge Sulfat enthält. Die Salzsole nimmt aus der festen Masse Sulfat auf. Wenn sich nun das Sulfat in der Salzsole auf 5,5 bis 6,5 Proz. angereichert hat, wird die Sole entweder abgezogen und zur Gewinnung minderwertigen Salzes eingedampft oder auf 0°C abgekühlt, wobei das Sulfat auskristallisiert. Die Sole kann dann wieder benutzt werden. Die zu reinigende Sole kann man zuerst nach den bekannten Methoden behandeln, z. B. durch einen Zusatz von Kalk und Soda, um alle Verunreinigungen außer Natriumsulfat zu entfernen, und hierauf eindampfen.

Dort, wo festes Salz ohne vorherige Reinigung angewendet wird, reichern sich mit der Zeit Verunreinigungen an. In Jajce wird feinkörniges Siedesalz aus der Saline Donja Tuzla verwendet, welches etwa 6 Proz. Natriumsulfat enthält. Die Sole, welche die Apparate passiert hat, wird mit frischem Salz nachgesättigt. Die Sulfate reichern sich daher in der Sole an. Sie schaden dem Platiniridium nicht, allein sie machen sich doch dadurch unangenehm bemerkbar, daß bei der Elektrolyse von, einen bedeutenden Prozentsatz Sulfate enthaltender Sole die Temperatur der Elektroden sehr hoch steigt.

Die Entfernung der Sulfate aus dem Salz geschieht in verschiedener Weise, entweder durch Fällung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder man sättigt eine Zeitlang die Salzsole nicht mit Salz nach, läßt, wenn sie entsprechend verarmt ist, einen Teil der Sole oder die ganze Sole ablaufen und setzt frische Sole an.

Bildung von Chloraten kommt immer vor. Sie schaden in kleinen Mengen kaum und entstehen in um so größerer Menge, je geringer die Stromdichte ist. Es wurde wiederholt versucht, die gebildeten Chlorate aus der Sole zu gewinnen, doch hat sich dies, obzwar längere Zeit durchgeführt, nicht gelohnt und wurde wieder aufgegeben.

Oft enthält das Salz mechanische Verunreinigungen, und da jede Verunreinigung in den Zellen zu vermeiden ist, weil sich feste Körper gern an den Syphons abscheiden, die Quecksilberzirkulation stören und Quecksilbermüll bilden, so soll mechanischen Verunreinigungen zum Absitzen Gelegenheit gegeben werden. Die groben Verunreinigungen können durch Tonsiebe entfernt werden. Auch Filtrieren ist versucht worden, hat sich aber nicht als notwendig erwiesen.

W. J. Walker und C. J. Paterson [Transact. of Amer. Elektro-Chem. Soc. 3 (1903), 185, und Journ. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), 949] haben den Einfluß von Verunreinigungen des Salzes studiert und durch Bestimmung des Wasserstoffs den Verlust an Ätznatron bestimmt. Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von 15 Amp. pro 1 dm² vorgenommen. Bei reinstem Salz und auch bei gewöhnlichem Kochsalz des Handels

finden sie einen Verlust von 1,6 Proz. Geringe Mengen Chlorkalium, Chlorcalcium, schwefelsaures Magnesium und Eisenchlorür verursachen Verluste, die zwischen 0,0 bis 2,5 Proz. schwanken. Schwefelsaures Nickel oder salpetersaures Kobalt in kleiner Menge (etwa 1:10000) zugefügt, ergeben Verluste von 1,5 bis 35,8 Proz. Werden jedoch kleine Mengen Eisensalz einer Lösung zugeführt, welche Spuren von Calcium und Magnesium enthält, so steigen die Verluste auf 10,4 bis 50,7 Proz.; dabei entwickelt sich Wasserstoff an der Quecksilberkathode und diese bedeckt sich mit einem Niederschlag. Ist neben Eisensalzen nur Calcium oder nur Magnesium enthalten, so kann ebenfalls Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Niederschlages am Quecksilber beobachtet werden, allein der Verlust ist nur ein Zehntel dessen, welcher durch gleichzeitige Gegenwart von Calcium und Magnesium hervorgerufen wird.

Die Versuche mit Nickel sind nicht abgeschlossen worden. Elektrolysiert man chemisch reines Salz und unterbricht die Elektrolyse, so zeigt sich bei Unterbrechung des Stromes nicht gleich die Wasserstoffentwicklung, ist dagegen Eisen oder Nickel vorhanden, so tritt sofort Wasserstoffentwicklung ein. Dieses Phänomen ist natürlich leicht zu erklären. Die Eisensalze bzw. Oxyde werden zu metallischem Eisen reduziert und dieses bildet das kurzgeschlossene Element $\text{Hg}(\text{Na})|\text{NaOH}|(\text{H})\text{Fe}$; daher ist es selbstverständlich, daß die Chlorzellen frei von Eisen gehalten werden sollen.

Magnesiumsalze setzen die Ausbeute herab. Gips schadet nicht, solange er gelöst bleibt, er scheidet sich jedoch gern an den Elektroden und in den Leitungen ab. Die Gegenwart von Kieselsäure kann sehr gefährlich werden. Längs der von der Anode zur Kathode reichenden Kieselsäureflocken können sich Strombrücken aus Quecksilber ausbilden. In der kurzgeschlossenen Chlorzelle mengt sich dem Chlor dann Wasserstoff bei. Das Chlorknallgas erscheint bald in dem ganzen Chlorgasystem. Dann treten, z. B. durch Überhitzung der erwähnten Strombrücken, leicht Explosionen ein, die sich bis in die Chlorkalkkammern fortsetzen. (Mitteilung von P. Askenasy.)

Ein sehr wichtiger Umstand ist, daß die Salzlösung nicht erkalten darf. Namentlich im Winter muß das Abstellen der Apparate für längere Zeit sowie vollständiges Erneuern der Salzlösung vermieden werden, wenn diese nicht vorher angewärmt worden ist.

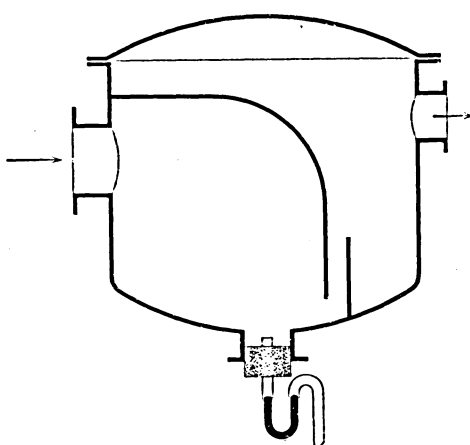
3. Chlor.

Dem Chlor, welches bei der Elektrolyse entsteht, wurden vielfach irrtümlich Eigenschaften beigelegt, welche es nicht besitzt. Auch die angeblich höhere Bleichkraft des elektrolytisch erzeugten Chlors ist nur auf Irrtümer zurückzuführen, denn das bei der Elektrolyse entstandene Chlor darf z. B. nicht mit dem sog. „Chlorozon“ verwechselt

werden, welches Kellner erhalten hat, wenn er Chlorgas durch Apparate streichen ließ, wie sie für die Darstellung des „Sauerstoffozons“ verwendet werden. Das auf die angegebene Art behandelte Chlor enthält nämlich Chloroxyde, während elektrolytisch erhaltenes Chlor davon frei ist.

Ebensowenig waren die Fehler des ursprünglich durch Elektrolytchlor erzeugten Chlorkalkes in den schlechten Eigenschaften des Chlors zu suchen, sondern diese waren nur eine Folge falscher Manipulation. Als Beispiel kann angeführt werden, daß der Chlorkalk, welcher zuerst von der Castner Kellner Co. mit Hilfe ihres neuen Verfahrens in Weston Point erzeugt wurde, allen aus elektrolytischem Chlor erzeugten Chlorkalk in Mißkredit brachte. Die Konsumenten behaupteten, aus elektrolytischem

Fig. 35.



Chlor könnte man nicht haltbaren Chlorkalk erzeugen. Man war damals in Verlegenheit, was man mit dem Chlorkalk tun sollte und hat ganze Waggonladungen in einem alten Steinbruche begraben, bis man herausfand, daß die Steinfliesen, welche den Boden der Chlorkammern bildeten, in Schwefel versetzt waren. Der Schwefel bildete natürlich Chlorschwefel und so entstand Salzsäure. Damit war das Rätsel gelöst. Es dauerte aber viele Jahre, bevor der schlechte Ruf des Chlorkalkes der Castner Kellner Co. gebessert wurde. Besonders leicht ist es, hochgradigen Chlorkalk bei Anwendung von Platinelektroden zu machen, weil dann keine Kohlensäure störend wirkt. Enthält das elektrolytische Chlor viel Kohlensäure, so wird diese in einer vorgeschalteten Kammer entfernt. Dort, wo das Chlor heiß und konzentriert aus den Zellen kommt, muß es zuerst abgekühlt werden, um das Wasser abzuschcheiden. Die Wasserabscheider (Fig. 35) sind einfache Tontöpfe, in deren Boden ein gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, durch welches das Wasser frei ablaufen kann.

4. Chlorkalium.

Wir haben bisher immer nur von der Elektrolyse des Chlornatriums gesprochen. Selbstredend könnte (wenn man von den durch die größere chemische Aktivität des Kaliums bedingten technischen Schwierigkeiten

absie
verfa

elekt
Es
Da
Ätz
wie
trot
für
geri
zelle
größ

Ind
alka
gin
geb
dan
Sol
und
ins
son
Zel

be
In
od
un
fa
Es
flü
we
In

ge
te
in
u
L
v

absieht) ebensogut oder sogar noch vorteilhafter das Quecksilberverfahren auch für die Zerlegung von Chlorkalium verwendet werden.

Nach dem Faradayschen Gesetz verhalten sich die durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Mengen wie die Molekulargewichte. Es erzeugt somit derselbe Strom 40 kg Ätznatron oder 56 kg Ätzkali. Da außerdem der Preis des Ätzkalis ein viel höherer als der des Ätznatrons ist (die Preise verhalten sich auch heute noch etwa wie 1 : 2); ist die Rentabilität für die Elektrolyse von Chlorkalium trotz des höheren Preises des Ausgangsmaterials meist günstiger als für Chlornatrium. Allerdings ist die Stromausbeute an Ätzkali eine geringere als die des Ätznatrons, weil die Rückbildung in der Chlorzelle, infolge der großen Reaktionsfähigkeit des Kaliumamalgams, eine größere ist.

In der Tat wurden in Deutschland, wo das Rohmaterial für diese Industrie in großer Menge zu haben ist, die elektrolytischen Chloralkaliprozesse eigentlich an der Chlorkaliumzerlegung ausgebildet. Man ging dabei so weit, daß man Chlorkalium elektrolysierte und aus dem gebildeten Ätzkali das Carbonat herstellte. Die Werke, welche sich damit befassen können, Chlorkalium zu zerlegen, sind die deutschen Solvay-Werke in Osternienburg, die Höchster Farbwerke in Gersthofen und die Wildermann-Werke am Niederrhein. Die Fabrikation ist auch insofern eine einfache, weil man nicht festes Ätzkali zu erzeugen braucht, sondern nur hochkonzentrierte Laugen. In vielen Fällen wird diese Zellenlauge direkt weiter verarbeitet.

Beschreibung der einzelnen Verfahren.

Von den zahlreichen Patenten, welche sich auf Quecksilberverfahren beziehen, haben nur relativ wenige wirklich praktische Bedeutung erlangt. In einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Patenten sind z. B. Verfahren oder Apparate beschrieben, deren Einführung in den Großbetrieb auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen mußte. Einzelne solcher Verfahren können nicht einmal im Laboratorium dauernd betrieben werden. Es genügt daher, wenn weniger wichtige Verfahren nachstehend nur flüchtig gestreift und nur jene Verfahren etwas eingehender besprochen werden, welche entweder praktischen Erfolg hatten oder sonst von Interesse sind.

Zur Erleichterung der Übersicht empfiehlt es sich, die hierher gehörigen Verfahren und Apparate in eine Anzahl von Gruppen einzuteilen. Hierbei kann man von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen, insbesondere kann man z. B. entweder die Konstruktion der Chlorzelle und die Gewinnung des Amalgams oder aber die Konstruktion der Laugenzelle und die Zersetzung des Amalgams als Einteilungsprinzip verwenden. Weiter wäre noch eine Einteilung je nach der Art möglich,

wie das in der Chlorzelle erhaltene Amalgam in die Laugenzelle bzw. das hier vom Natrium befreite Quecksilber wieder in die Chlorzelle gelangt.

Die Wahl des Einteilungsprinzips wird wesentlich durch den Umstand erleichtert, daß die Amalgamzersetzung ausschließlich mit Hilfe eines in der Laugenzelle gebildeten galvanischen Elementes (nach C. Kellner) praktischen Erfolg hatte¹⁾. Andere Vorschläge haben sich nicht bewährt, wie z. B. die Zersetzung durch heißes Wasser (Nolf, E. P. Nr. 4349/82), durch Vergrößerung der Oberfläche mittels amalgamierter Metallflächen (Sindig-Larsen, D. R.-P. Nr. 78 906) und langer Rinnen (Cote und Pierron, F. P. Nr. 289 994), sowie durch Zerstäubung des Amalgams (Griesheim-Elektron, D. R.-P. Nr. 99 958).

Wählt man den Bau der Chlorzelle als Einteilungsprinzip, so kann man die bekannt gewordenen Apparate in solche mit und in solche ohne Diaphragma einteilen, ferner in Apparate mit ruhendem und in Apparate mit bewegtem Quecksilber; endlich kann man je nach der Elektrodenanordnung Apparate mit vertikaler und solche mit horizontaler Elektrodenanordnung unterscheiden.

I. Diaphragmenverfahren.

Die Anwendung von Diaphragmen ist bei den Quecksilberverfahren meist nicht notwendig. Durch die Anwendung von Diaphragmen wird die Apparatur naturgemäß kompliziert und man muß hierbei alle Mängel der Diaphragmenverfahren mit in den Kauf nehmen. Bei den Quecksilberverfahren haben Diaphragmen nur dann einen Zweck, wenn dadurch infolge der Behinderung des Zutrittes von Chlor zum Amalgam eine wesentliche Verbesserung der Stromausbeute erzielt wird. Die Anwendung eines Diaphragmas bei horizontal über der Quecksilberkathode angeordneten Anoden hätte somit gar keinen Zweck.

A. Verfahren ohne Bewegung des Quecksilbers.

Infolge ungenügender Kenntnis der auf Ionenwanderung beruhenden Überführung (vgl. S. 239) und der Diffusionsgesetze hat eine Anzahl von Erfindern den Vorschlag gemacht, das Quecksilber in direkter Berührung mit dem Diaphragma zu verwenden. Dieser auf den ersten Blick vielleicht zweckmäßig erscheinende Gedanke ist praktisch vollständig undurchführbar. Bei der Elektrolyse werden nämlich weit mehr Na-Ionen entladen als durch Überführung durch das Diaphragma gelangen können. Die Folge hiervon ist eine starke Verarmung des Elektrolyten in der

¹⁾ Es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, um die Kellnerschen Kurzschlußpatente zu umgehen, so z. B. von Kelly mit seinem V. St.-P. Nr. 627 193 dadurch, daß er die Kathodenkammer aus Kohle macht.

am Quecksilber anliegenden Diaphragmenschicht, starke Verringerung der Leitfähigkeit und somit auch der Stromstärke (konstante Spannung vorausgesetzt). Die Diffusion könnte den Fehlbetrag an Natriumionen nur bei einer unwirtschaftlich geringen Stromdichte liefern.

Zunächst ist hier das D. R.-P. Nr. 70007 (1892) von Dr. C. Kellner zu erwähnen. Bei diesem Verfahren wurde eine von vertikalen Diaphragmen eingeschlossene Quecksilberkathode verwendet. Das im Diaphragmenkasten gebildete Amalgam stieg aufwärts und wurde oben durch darüber hinwegfließendes Wasser zersetzt¹⁾. Kellner erkannte sehr bald, daß auf diesem Wege ein Erfolg nicht zu erzielen sein werde, und versuchte andere Konstruktionen, mit welchen er dann auch tatsächlich große Erfolge erzielte.

C. Th. J. Vautin (D. R.-P. 73304 von 1893) suchte einen genügenden Zutritt des Elektrolyten zum Quecksilber dadurch zu erzielen, daß er ein horizontal angeordnetes engmaschiges Sieb aus isolierendem Stoff als Träger für das Quecksilber anwandte.

Eine ähnliche Vorrichtung beschreibt E. A. Le Sueur in seinem Amer. P. Nr. 692532 (1902), jedoch mit dem Unterschied, daß er ein Metallnetz verwendet, auf welchem sich Quecksilber befindet.

A. Sinding-Larsen (D. R.-P. Nr. 172682 von 1904) verwendet als Träger des Quecksilbers in ähnlicher Weise amalgamiertes Drahtnetz und ordnet die Anode ohne Zwischenschaltung eines Diaphragmas darunter an.

Barsano (F. P. Nr. 301198 von 1900) verwendet einen Topf aus Ton mit porösem Boden, in welchem sich Quecksilber befindet. Den Topf taucht er in den Elektrolyten. Über das Quecksilber füllt er zur Zersetzung des Amalgams Wasser ein und setzt Schwefeleisen zu.

H. P. M. Brunel (D. R.-P. Nr. 96020 von 1897) verwendet ein Gefäß mit einem dachförmigen, porösen Boden und taucht letzteren in Quecksilber ein. Im Inneren des Gefäßes befinden sich die Anoden.

Crudo und Bisazza (E. P. Nr. 12681 von 1900) lassen Quecksilber durch ein Diaphragmenrohr zirkulieren und setzen ebenso wie Barsano Schwefeleisen im Kathodengefäß zu, um die Amalgamzersetzung zu beschleunigen.

G. Bell & Son verwenden (D. R.-P. Nr. 95764) gleichfalls ein Diaphragma aus porösem Material, Ton, Asbest oder dergleichen, welches als Deckplatte auf die Anodenkammer aufgesetzt wird. Die Kathodenkammer, welche das Quecksilber enthält, liegt über der Anodenkammer. Eine Reihe derartiger Kammern wird kolonnenartig übereinander ge-

¹⁾ Bemerkenswert ist, daß Kellner zur Verringerung der Quecksilbermenge gußeiserne Verdrängungskörper verwandte. Hierbei beobachtete er, daß das Gußeisen die Amalgamzersetzung unter lebhafter Wasserstoffausscheidung wesentlich beschleunigte. Diese Beobachtung führte zur Verwendung des Kurzschlusses in der Laugenzelle.

baut und durch Rohre entsprechend verbunden. Nach diesem Verfahren hat die Pennsylvania Salt Manufacturing Co. in Wyandotte eine Probeanlage gebaut.

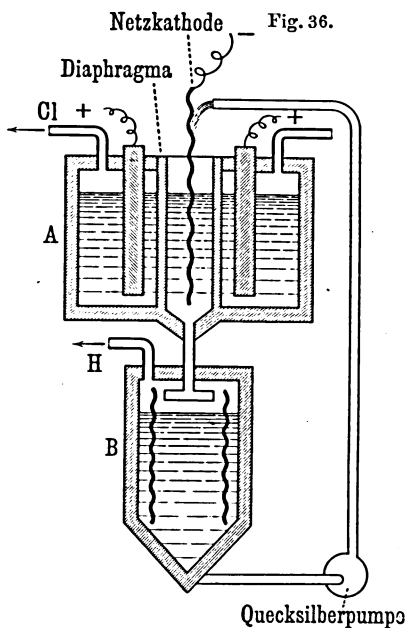
B. Verfahren mit fließendem Quecksilber.

Die Verwendung von bewegtem Quecksilber ist wesentlich rationeller, weil hier das Amalgam rascher und vollkommener von der Bildungsstelle fortgeschafft wird und in der Chlorzelle in geringerem Ausmaße eine Rückersetzung stattfindet.

Man hat vielfach versucht, Zellen mit vertikaler Elektrodenanordnung zu konstruieren. Die Verwendung von über eine geneigte oder vertikale Wand herabrinnendem Quecksilber bietet ein Mittel zur Lösung dieser Aufgabe, besonders wenn gleichzeitig auch ein Diaphragma eingebaut wird, um den Zutritt von Chlor zum Amalgam zu verhindern.

1. Das Rinksche Verfahren.

Die Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer bewegten Quecksilberkathode von J. Rink



(D. R.-P. Nr. 213808) besitzt als Kathodenträger ein lotrecht angeordnetes und in bekannter Weise durch Diaphragmen gegen die Anodenflüssigkeit geschütztes Metallnetz oder gelochtes Metallblech, welches von dem der doppelseitigen Stromwirkung ausgesetzten Quecksilber stetig berieselt wird.

Die zum Ausführen des Verfahrens verwendete Vorrichtung (Fig 36) besteht aus einem Zersetzungsgesäß A und dem Amalgamwäscher B. Vor dem Einschalten des Apparates befindet sich im Raume B Wasser, während in den zwei Räumen A konzentrierte Lösung des Salzes enthalten ist, welches elektrolysiert werden soll. Die in der Umgebung

der Anode befindliche Salzlösung, welche allmählich mit Chlor gesättigt wird, ist durch das Diaphragma von der die Kathode umgebenden Salz-

lösung

2 Proz

1

erreicht

gleich

1

tische

dichte

erspar

erreicht

1

verhin

Betrie

sich l

völlig

imsta

tratio

1

minde

den a

3 Lite

zessen

und a

Adhä

das A

der U

eine

welch

Auf d

fläche

Anod

nahe

Strom

ange

einan

gewü

schla

verhi

nur e

Alkal

Nr. 1

Quec

lösung getrennt, welche allmählich schwach alkalisch (nicht höher als 2 Proz. Alkali) wird.

Die Vorteile des Rinkschen Verfahrens sollen in einer bisher unerreichten Stromausbeute und in einem sehr billig herzustellenden und gleichzeitig sehr haltbaren Apparat bestehen.

Rink geht von dem Prinzip aus, daß es für ein gutes elektrolytisches Verfahren die Hauptsache sein müsse, mit niedriger Stromdichte zu arbeiten, da dies eine notwendige Bedingung für Kraftersparnis ist und da hierbei eine minimale Abnutzung der Apparate zu erreichen ist.

Es wird nie möglich sein, einen Angriff der Gefäßwände völlig zu verhindern, so daß eine Erneuerung der Apparate nach mehrjährigem Betriebe stets notwendig sein wird. Die Haltbarkeit der Apparate hat sich bei einer Stromdichte von 300 bis 400 Amp. pro Quadratmeter als völlig zufriedenstellend gezeigt. Mit dieser Stromdichte ist man auch imstande, Kalisalze zu elektrolysieren, weil da die Amalgamkonzentration sehr niedrig bleibt.

Diese niedrige Stromdichte bedingt eine Quecksilberoberfläche von mindestens 50 dm² für 1 PS. Diese Quecksilberoberfläche würde bei den älteren Verfahren einen enormen Raum benötigen und mindestens 3 Liter Quecksilber für 1 PS erfordern. Sie ist daher bei anderen Prozessen völlig ausgeschlossen.

Wenn man ein feines Kupfer- oder Eisennetz senkrecht aufstellt und aus einem Rohr Alkali amalgam darüber laufen läßt, so wird die Adhäsion des Amalgams am Kupfer oder Eisen so groß sein, daß sich das Amalgam in sehr dünner Schicht über das Netz ausbreitet und an der Unterkante des Netzes abläuft. Beim vorliegenden Apparat wird so eine ganze Wand aus einer sehr dünnen Quecksilberschicht gebildet, welche in beständiger rascher Bewegung nach abwärts begriffen ist. Auf diese Weise ist es möglich, mit einem Liter Quecksilber 1 m² Kathodenfläche zu erhalten. Zu beiden Seiten der Quecksilberschicht sind die Anodenplatten aus Kohle angebracht. Um die Anodenplatten ganz nahe an die Kathoden heranrücken zu können ohne dabei eine höhere Stromdichte als 3,5 bis 4 Amp./dm² zu erhalten, wird ein Diaphragma angewendet, dessen Widerstand so gewählt wurde, daß die Elektroden einander genähert werden können, ohne daß mehr Strom durchgeht, als gewünscht wird. Das Diaphragma soll die Ablagerung von Kohenschlamm am Quecksilber und Berührung des letzteren mit Chlorlösung verhindern. Dieses Diaphragma soll sehr lange haltbar sein, weil es nur einer 2proz. Alkalilösung zu widerstehen hat. Das Auswaschen des Alkali amalgams wird in dem Amalgamwäscher vorgenommen (D. R.-P. Nr. 198627).

Das Verfahren ist somit eine Vereinigung von Diaphragmen- und Quecksilberverfahren bei gleichzeitiger Verwendung einer doppelseitigen

Rieselkathode. Der Apparat wird in Form von Batterien gebaut, in welchen sechs Rieselkästen zwischen den Anodenplatten angeordnet sind.

Laut Mitteilung des Erfinders nimmt eine Einheit des Apparates etwa 4 m² Bodenfläche ein und soll etwa 3600 M kosten.

Ein Apparat, der drei Monate im Betriebe war und mit 5 PS arbeitete, ergab eine Stromausbeute von 93 bis 99 Proz. „Abnutzung von Anoden, Diaphragma und Netz waren kaum zu verspüren.“ Die erzeugte Lauge war vollständig frei von Alkalichlorid und konnte in einer Stärke von 30 Proz. erhalten werden. Alle Teile des Apparates, die mit Alkalichlorid und Chlor in Berührung kommen, sind aus Steinzeug, während jene Teile, die den Angriffen von Ätzalkalien ausgesetzt sind, aus Eisen bestehen, so daß der Apparat sehr widerstandsfähig ist. Eine norwegische Fabrik führt den Prozeß ein und soll damit in kurzer Zeit in Betrieb kommen.

Es ist schwer, über einen Prozeß zu urteilen, bevor er die Probe im Großbetriebe bestanden hat. Kupferdrahtnetze dürften wegen der Verunreinigung des Quecksilbers mit Kupferamalgam kaum in Betracht kommen. Im dreimonatlichen Betriebe war die Abnutzung der Anoden, Diaphragmen und Netze „kaum zu spüren“. Aber drei Monate sind doch eine zu kurze Zeit, außerdem kann man nicht folgern, daß ein Versuchsapparat, der dauernd unter sorgfältigster Kontrolle steht, sich auch im Großbetriebe bewähren müsse, wo dem einzelnen Apparat nicht viel Aufmerksamkeit zugewendet werden kann. Jedenfalls steht, wenn die erwähnten Vorzüge des Apparates auch für den Großbetrieb zutreffen, dem Apparat, namentlich dort, wo der Kraftpreis wesentlich ins Gewicht fällt, ein Feld für seine Verwertung offen, denn man erhält bei niederer Spannung von 3,5 bis 4 Volt reine Ätzlauge von 30 Proz. und die Salzabscheidung der Diaphragmenverfahren entfällt. Für billige Kraft scheint uns das entgegengesetzte Prinzip, nämlich hohe Stromdichten, das rationellere.

2. Andere Diaphragmenverfahren mit bewegtem Quecksilber.

Vor Rink beschreiben bereits im Jahre 1891 G. J. Atkins und E. Applegarth im D. R.-P. Nr. 64409 eine Diaphragmenzelle, bei welcher das Quecksilber an der vertikalen Wandung eines Metallzylinders herabrieselt. Im gleichen Patent beschreiben sie ferner eine Vorrichtung, bei welcher ein über zwei Rollen geführtes Kupferband ohne Ende durch Quecksilber hindurchgezogen wird. Dieser letztere Gedanke ist später von anderer Seite wieder aufgegriffen worden, er ist aber praktisch undurchführbar, weil das Band bald spröde wird und bricht.

C. J. Reed taucht Metallplatten in Quecksilber ein und verwendet die mit Quecksilber überzogenen Platten als Kathoden. Durch Wiedereintauchen wird das gebildete Amalgam abgespült usw.

II.

D.
silberw
Anord
Anwer
der A
in die
Chlorz
sonner
diskon
bzw. I

I
gewis
tung
und i
eine I
glock
Queck

Nr. 8
Form
J. G.
dem
Nr. 1
dauer

Mitte
Richt
Zelle
In d
Trag
mit l
werd
Stut
befin
Gloc
dien

II. Zellen ohne Diaphragma — mit horizontalen Elektroden.

Die einfachste und natürlichste Elektrodenanordnung bei den Quecksilberverfahren ist die horizontale. Es ist daher begreiflich, daß diese Anordnung zuerst vorgeschlagen wurde, daß sie auch zuerst praktische Anwendung fand und sich zuerst praktisch bewährte. Um das in der Anodenzelle gebildete Amalgam möglichst praktisch und einfach in die Laugenzelle und das Quecksilber aus letzterer wieder in die Chlorzelle zu bringen, wurden die verschiedensten Vorrichtungen erdacht. Das Quecksilber wurde entweder kontinuierlich oder auch diskontinuierlich bewegt, es wurde aber auch eine Bewegung der Chlor- bzw. Laugenzelle bei ruhendem Quecksilber vorgeschlagen.

A. Verfahren mit ruhendem Quecksilber.

Da bei der Konstruktion von Bewegungsvorrichtungen anfangs gewisse Schwierigkeiten auftraten, die durch die ungenügende Beachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Quecksilbers und auch des Amalgams bedingt waren, haben einzelne Erfinder auf eine Bewegung des Quecksilbers ganz verzichtet und statt dessen die glockenförmig gestaltete Chlor- bzw. Laugenzelle über das ruhende Quecksilber hinwegbewegt.

1. Rhodinzelle.

Das Prinzip dieser Zelle hat bereits C. Kellner in seinem D. R.-P. Nr. 80212 im Jahre 1894 angegeben, ohne daß es jedoch in dieser Form jemals praktisch angewendet worden wäre. Erst in der von J. G. A. Rhodin angegebenen Abänderung (D. R.-P. Nr. 102774 aus dem Jahre 1896 und in dem Zusatzpatent hierzu von A. T. Wright Nr. 108127 aus dem Jahre 1898) gelangte diese Zelle, wenn auch nicht dauernd, zur praktischen Anwendung.

In der umstehenden Fig. 37 ist die Rhodinzelle im durch die Mitte geführten Vertikalschnitt und darunter in Fig. 38 im in der Richtung $a-b$ geführten Horizontalschnitt schematisch dargestellt. Die Zelle besteht aus einem aus Eisen hergestellten zylindrischen Gefäß B . In dieses Gefäß ist die aus Steinzeug hergestellte Glocke G auf dem Tragarm H mit Hilfe des Lagers L konzentrisch so aufgehängt, daß sie mit Hilfe des Zahnrades S durch einen Schneckentrieb langsam gedreht werden kann. Der Boden der Glocke ist durchbrochen und mit den Stützen T versehen. Letztere tauchen in die am Boden des Eisengefäßes B befindliche Quecksilberschicht Q ein. Der trichterförmige Deckel D der Glocke besitzt eine Anzahl von Öffnungen O , durch welche die als Anoden dienenden Kohlenstäbe A hindurchgeführt sind; sie reichen bis in die

Stutzen *T* hinab. Zur Herstellung des Stromanschlusses ist der obere Teil der Anoden *A* mit Blei *P* umgossen. Dieser Bleiverguß wird mit Hilfe des Metallbandes *M* mit dem Schleifring *R* leitend verbunden, dem mit Hilfe der Bürste *Z* der elektrische Strom zugeführt wird. Gleichzeitig wird das Eisengefaß *B* mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Zur Ableitung des bei der Elektrolyse gebildeten Chlorgases

Fig. 37.

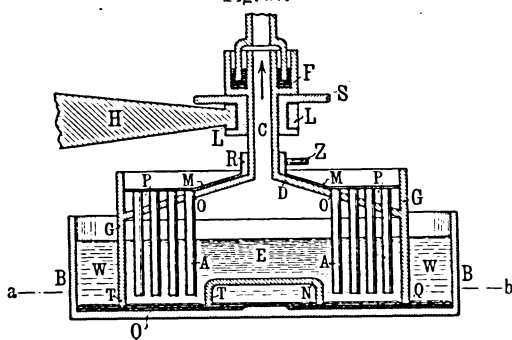
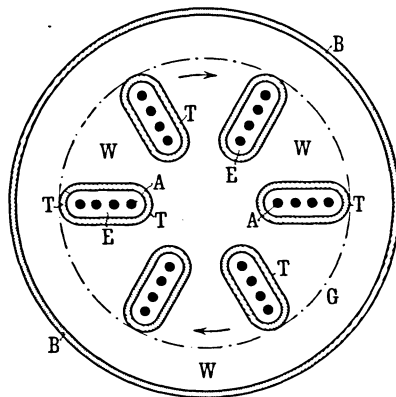


Fig. 38.



wird das zentral durch den Deckel führende Rohr *C* mit Hilfe des Flüssigkeitsverschlusses *F* an die Sammelrohrleitung angeschlossen.

Der Zwischenraum zwischen der Glocke und dem Eisengefaß wird mit Wasser *W*, der Innenraum der Glocke hingegen mit nahezu gesättigter Salzlösung *E* angefüllt. Während der Elektrolyse wird die Glocke langsam gedreht, damit das gebildete Amalgam außerhalb der Glocke zersetzt und neues Quecksilber innerhalb der Glocke in Amalgam übergeführt werden kann. Zur Verhinderung einer gleichzeitigen Rotation des Quecksilbers ist der Boden des Eisengefaßes entweder radial oder, nach D. R.-P. Nr. 108 127, schräg geriffelt.