

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Dr. H. Bauer-Stuttgart, Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr. G. Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Freiburg (Schweiz), Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Hägglund-Bergvik, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. A. Hesse-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Berlin, Prof. Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Prof. Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. F. Röhm-Breslau, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

*XXIII. Band. * 7./8. Heft.*

Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie.

Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gothenburg 1913.

Von

Prof. Dr. Wilh. Palmaer,

Stockholm.

Mit 19 Abbildungen.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1916.

A. g. XIII.

II/54

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Die nächsten Hefte dieser Sammlung enthalten:

Prof. Dr. G. Heller-Leipzig: Ueber die Konstitution des Anthranils.
 Prof. Dr. H. Simonis-Charlottenburg: Ueber die Chromone.
 Dr. V. Karl Löffl-Plattling: Die chemische Industrie Frankreichs.

Bisher erschienen:

Band I—III je 12 Hefte à M. I.—

Von Band IV—XVII je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysemethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

Dritter Band. 1898. 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

Vierter Band. 1899. 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Kappeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber fe

Biblioteka Politechniki Krakowskiej;



100000300641

Bruni. Mit 4 Abbildungen.
 setzung auf Seite 3 des Umschlags.)

~~III 14549~~



II-307126

Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie.

Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gothenburg 1913.

Von

Prof. Dr. Wilh. Palmaer in Stockholm.

Mit 19 Abbildungen.

Die Elektrolyse von Kochsalzlösungen wird heutzutage in großem Maßstab in verschiedenen Ländern betrieben und zwar für drei verschiedene Zwecke, nämlich:

Darstellung von kaustischem Natron und Chlor bzw. Chlorkalk;

Darstellung von Natriumhypochloritlösung (Bleichflüssigkeit);

Darstellung von Natriumchlorat.

Von diesen drei Verfahren sind die beiden ersteren von bedeutendem Interesse für die Zelluloseindustrie, weil sie teils Bleichmittel für Zellulose liefern, d. h. Natriumhypochloritlösung, festen Chlorkalk oder Chlorkalklösung und eventuell gasförmiges oder flüssiges Chlor, teils kaustisches Natron für die Sodazellulosemethode.

Die letztere Zellulosemethode wird in Schweden gewöhnlich die „Sulfatzellulosemethode“ genannt, was darauf beruht, daß das erforderliche Alkali seit längerer Zeit von den Fabriken selbst aus Natriumsulfat hergestellt wird, wobei eine schwefelnatriumhaltige Lauge entsteht. Im folgenden werde ich sie indessen oft die „Sodazellulosemethode“ nennen, was ja die ursprüngliche Bezeichnung war, die man übrigens neuerdings zur Wiederaufnahme vorgeschlagen hat. Durch diese Bezeichnung wird auch angedeutet, daß, sofern nur elektrolytische Lauge für die Zelluloseproduktion angewendet wird, die Lauge von derselben Beschaffenheit ist wie bei der Einführung dieser Methode, wo die Lauge ausschließlich durch Kaustisierung von gekaufter Soda und demnach frei von Schwefelnatrium hergestellt wurde.

Die große Bedeutung, welche die Elektrolyse von Kochsalzlösungen bereits für die Zelluloseindustrie gewonnen hat, kann auf zwei etwas verschiedenen Wegen nachgewiesen werden.

Erstens hat die freistehende Produktion von Alkali und Chlor

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XXIII.

18

Akc. Nr. 9905/51

BRK B-166/2018

II/54

durch Elektrolyse einen bedeutenden Umfang angenommen, was neben der Entwicklung des Solvay-Prozesses dazu beigetragen hat, daß der alte Leblancsche Sodaprozeß mit Salzsäure bzw. Chlorkalk als zweites Produkt nunmehr eine recht untergeordnete Rolle spielt. In Europa scheint der Leblanc-Prozeß hauptsächlich in England beibehalten zu sein, während sowohl in Deutschland wie in Frankreich die elektrolytischen Prozesse ihn in hohem Grade verdrängt haben. In diesem Zusammenhang sei indessen in Erinnerung gebracht, daß ein beträchtlicher Teil des im Handel vorkommenden Chlorkalks aus durch Elektrolyse von Chlorkaliumlösung anstatt Kochsalzlösung gewonnenem Chlor stammt. Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß als Kraftquelle für Elektrolyse von Alkalichloriden in Deutschland stellenweise Braunkohle angewendet wird, woraus eine elektrische Pferdestärke bei einer Betriebszeit von $350 \text{ mal } 24 = 8400$ Stunden pro Jahr schwerlich billiger als für 125 Kronen¹⁾ erzeugt werden kann. Daß die Fabrikation bei diesem Preise überhaupt möglich ist, dürfte einerseits darauf beruhen, daß die Produkte in nächster Nähe Absatz finden und demnach die Frachtkosten für dieselben niedrig werden; andererseits ist diese Tatsache unleugbar eine starke Stütze für die Ansicht, daß diese Methode mit Vorteil in Schweden ausgeübt werden kann, wo die Kraft sehr oft nur für z. B. 40 Kronen pro elektrische Pferdestärke und Jahr zu erhalten ist. Da nun die Zellulose- bzw. die Papierindustrie nebst der Textilindustrie die größten Verbraucher von Chlorkalk repräsentiert, ist demnach hiermit die Bedeutung der elektrolytischen Methoden für die Zelluloseindustrie erwiesen.

Ein zweiter, noch deutlicherer Beweis für die Bedeutung dieser Methoden für die genannte Industrie liegt darin, daß sie mehr und mehr direkt bei Zellulosefabriken zur Anwendung gekommen sind. Seit dem Jahre 1900 haben wir in Schweden in Billingsfors Aktiefabrik, Billingsfors, eine Anlage zur Herstellung von Natriumhypochloritlösung zum Bleichen der in derselben Fabrik hergestellten Sulfatzellulose. Später ist die elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor, wobei das Alkali zum Kochen des Holzes angewendet wird, bei einer Reihe Zellulosefabriken in Amerika und Europa aufgenommen worden, worüber nachstehend noch mehr auszuführen sein wird.

Über die Prinzipien der elektrolytischen Methoden.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung bilden sich in erster Linie Wasserstoffgas und Natriumhydrat an der Kathode und Chlor an der

¹⁾ 1 schwedische Krone = 1 Mark 12 Pfg. (unter normalen Verhältnissen).

Anode. Will man sowohl Alkali als Chlor produzieren, so wird demnach als Prinzip für die Elektrolyse von maßgebender Bedeutung, **Kathoden- und Anodenprodukt** mittels Diaphragmas oder auf andere Art zu **sondern**.

Geschieht dies nicht, so verbreitet sich das an der Kathode entstandene Alkali dank der Umrührung durch die entwickelten Gase sehr bald nach der Anode und gibt dann mit dem Chlor in erster Linie Natriumhypochlorit. Das Prinzip für die sog. **direkte Natriumhypochloritdarstellung** wird demnach, **Kochsalzlösung ohne Diaphragma** zu elektrolysieren. Indessen kann natürlich Natriumhypochloritlösung auch gewonnen werden durch Einleiten von Chlorgas in Alkali, jedes für sich produziert, und dies wird die **indirekte Methode** genannt.

Bei der Darstellung von Natriumhypochlorit, sei es nach der direkten oder indirekten Methode, wird das Alkali nicht nutzbar gemacht, was zur Folge hat, daß diese Produktion im allgemeinen weniger ökonomisch werden muß als gleichzeitige Darstellung von Bleichmittel (Chlor) und Alkali. Um durch Ziffern den Unterschied zwischen den beiden Hauptarten der Kochsalzelektrolyse beleuchten zu können, werde ich indessen auch kurz die Produktion von Natriumhypochlorit erörtern.

I.

Produktion von Natriumhypochloritlösung (Bleichflüssigkeit).

A. Die direkte Methode.

Hierfür gibt es, abgesehen von veralteten Apparaten, mancherlei verschiedene Elektrolyseurtypen, die jedoch nur recht unbedeutend von einander abweichen. Einer derselben ist der von **Siemens u. Halske** Aktiengesellschaft, **Wernerwerk**, Berlin-Nonnendamm verkaufte Apparat „System Siemens-Schuckert“. Recht zuverlässige, wenn auch nicht vollständige Beschreibungen der Apparate selbst finden sich in einem von **W. Ebert** und **J. Nußbaum** herausgegebenen Werk¹⁾.

In jeden Elektrolyseur sind eine Anzahl parallelgeschaltete Anoden eingesetzt, bestehend aus dünner Platinfolie versehen mit geeigneter Stütze, und außerdem als Kathoden Kohleplatten (von künstlichem Graphit, nach **Achersons** Methode hergestellt), und zwar eine Kathode mehr, als die Zahl der Anoden beträgt.

¹⁾ „Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil“, Bd. 38 der Monographien über angewandte Elektrochemie.

Zu demselben Typus, d. h. mit Platinanoden und Kohlekathoden, gehört der von Dr. P. S c h o o p konstruierte Elektrolyseur.

Sowohl Anoden als Kathoden von Kohle werden in H a a s u. O e t t e l s Elektrolyseur, auch genannt H a a s u. S t a h l s Elektrolyseur, angewendet.

Sowohl Anoden als Kathoden von Platin können natürlich auch angewendet werden, beispielsweise in K e l l n e r s Elektrolyseur.

In bezug auf das Elektrodenmaterial sei folgendes bemerkt:

Platin als Kathode anzuwenden anstatt Kohle bedingt keine nennenswerten Vorteile, wohl aber wesentlich vermehrte Anlagekosten, zumal bei den heutigen Platinpreisen, weshalb Vorrichtungen mit Anode und Kathode aus Platin jetzt bei größeren Anlagen nicht in Frage kommen.

Platin als Anode anzuwenden gewährt einen bestimmten Vorteil gegenüber der Anwendung von Kohle als Anode, weil der Schlamm, der von einer Kohleanode abgesondert wird, nachteilig auf die Haltbarkeit der gewonnenen Hypochloritlösung einwirkt, indem der Kohlen Schlamm eine katalytische Zersetzung des Hypochlorits bewirkt.

Das System Platin als Anode und Kohle als Kathode dürfte daher das rationellste sein, aber seitdem der Platinpreis enorm gestiegen und sehr schwankend geworden ist, werden mit diesem System die Kosten für eine größere Anlage so bedeutend, daß man nicht bestimmt sagen kann, daß dieses System unter allen Umständen dem System, wo Kathode und Anode aus Kohle bestehen, vorzuziehen ist.

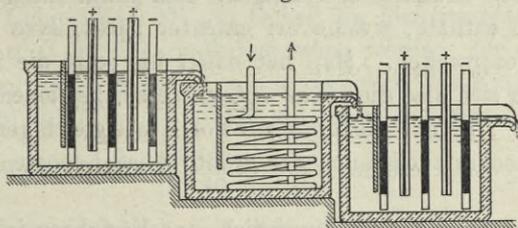
Von der direkten Hypochloritproduktion kann ferner im allgemeinen folgendes gesagt werden:

Eine Abkühlung der Flüssigkeit ist notwendig, weil die Temperatur hier z. B. 45° nicht übersteigen darf, da sonst ein allzugroßer Stromverlust durch Chloratbildung eintritt. Die Abkühlung wird bei größeren Anlagen am besten in der Weise bewirkt, daß in der Serie von Elektrolyseuren, durch welche die Salzlösung rieseln muß, bis sie fertig ist, in gewissen Abständen mit Kühlschlangen von Blei versehene Bäder eingeschoben werden, durch welche die Flüssigkeit hindurchpassieren muß (vgl. Fig. 1, wo das mittlere Gefäß ein Kühlbad repräsentiert).

Die Spannung pro Zelle ist hoch im Vergleich zu anderen elektrolytischen Prozessen. Dies rührt daher, daß man, auf Grund der nachstehend erwähnten hohen Salzverluste, mit ziemlich verdünnten Kochsalzlösungen arbeitet. Sie beträgt bei 10 %iger Salzlösung etwa 6,6 Volt pro Zelle.

Stromausbeute. Das zuerst gebildete Produkt, das Hypochlorit, verwandelt sich von selbst mit einer gewissen Geschwindigkeit in Chlorat (und Kochsalz). Diese Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, und dies ist der Grund, weshalb man die Temperatur in den Bädern nicht über etwa 45° steigen lassen darf. Ferner wächst die Geschwindigkeit der Chloratbildung mit der Konzentration des Hypochlorits in der Lösung. Dies hat zur Folge, daß, wenn die Hypochloritkonzentration einen gewissen Wert erreicht hat, die Chloratbildung gleichen Schritt mit der durch den Strom verursachten Neubildung von Hypochlorit hält, d. h. die Hypochloritmenge in der Lösung erreicht ein bestimmtes Maximum, worauf die Stromausbeute in bezug auf Hypochlorit gleich Null wird. Daher muß man, um eine angemessene Stromausbeute zu erzielen, die Elektrolyse unterbrechen, wenn eine

Fig. 1.



bestimmte Menge Hypochlorit gebildet ist — eine Menge, die nur einem Bruchteil des in Lösung befindlichen Kochsalzes entspricht, dessen Quantum mit Rücksicht auf den Leitungswiderstand andererseits nicht zu klein genommen werden darf. Andere Ursachen für Stromverluste sind nutzloses Entweichen von Sauerstoff an der Anode und Reduktion bereits gebildeten Hypochlorits an der Kathode. Man erreicht eine Stromausbeute von 60—70 %.

Salzverbrauch. Aus den eben angeführten Gründen kann nur ein kleiner Teil des Kochsalzes in Hypochlorit verwandelt werden. Laut von Ingenieur Heß¹⁾, der für Siemens-Schuckerts Rechnung im Jahre 1900 die bereits erwähnte Anlage bei Billingsfors erbaute, und von Engelhard²⁾ gemachten Angaben erhält man auf Billingsfors aus einer 10 %igen Kochsalzlösung, mit einem täglichen Salzverbrauch von 5600 kg, pro Tag 56 m^3 Bleichflüssigkeit mit einem Gehalt von

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1900/01, S. 120.

²⁾ „Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil.“ Monographien über angewandte Elektrochemie Nr. 8, S. 119.

14,5 g „wirksamen Chlors“ pro Liter (die Lösung wird später verdünnt), entsprechend etwa 810 kg wirksamem Chlor pro 24 Stunden. Aus diesen Zahlen ist leicht zu berechnen, daß nur etwa 12 % des Kochsalzes in Hypochlorit verwandelt werden. Indessen arbeitet man wenigstens an gewissen Stellen so, daß nur etwa 10 % des Kochsalzes in Hypochlorit übergeführt werden — und zwar zwecks Erreichung einer besseren Stromausbeute.

Es wäre nun am nächstliegenden, die von den Bleichbehältern abfließende Lösung von neuem zu elektrolysieren, in welchem Fall die Elektrolyse offenbar nicht weiter getrieben werden müßte, als bis ein Hypochloritgehalt erreicht ist, der dem für die Bleichung erforderlichen entspricht, um auf solche Art größere Kochsalzverluste zu vermeiden. Diese Arbeitsweise ist indessen, soweit bekannt, bisher nicht in der Praxis angewendet worden, und der Grund dazu ist zunächst der, daß die von den Bleichbehältern abfließende Flüssigkeit eine ganze Menge aufgelöste organische Stoffe enthält, welche bei erneuter Elektrolyse ein lästiges *Schäumen* verursachen. Man hat daher bis jetzt die verbrauchte Salzlösung, in der sich also die ganze aufgelöste Kochsalzmenge befindet, weglaufen lassen. Dies hat wiederum zur Folge, wie gleich gezeigt werden wird, daß der Kochsalzverbrauch der größte Ausgabeposten bei diesem Verfahren ist.

Es scheint indessen nicht unmöglich, das Verfahren in dieser Hinsicht erheblich zu verbessern, so daß die Salzlösung von neuem angewendet werden kann; einige zu diesem Zweck auf meinen Vorschlag von dem allzufrüh dahingeschiedenen Ingenieur W. Brehmer ausgeführte Untersuchungen im Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, die jetzt jedoch wieder aufgenommen worden sind, haben recht vielversprechende Resultate ergeben.

Kostenberechnungen.

Heß und Engelhardt haben an den vorstehend angegebenen Stellen eine recht zuverlässige Kalkulation über die Anlage bei Billingsfors gegeben.

Hier werden etwa 14 tons Sulfatzellulose in 24 Stunden gebleicht, wozu etwa 820 kg bleichenden Chlors erforderlich sind, und für die Herstellung einer entsprechenden Menge Bleichflüssigkeit (vgl. oben) werden nach Heß etwa 390 elektrische Gleichstrompferdekräfte angewendet. Die Anlage umfaßt etwa 45 Elektrolyseure für 1000 Amp. zu je 1600 Kronen, was 72 000 Kronen ausmacht.

Die gesamten Anlagekosten können demnach auf etwa 100 000 Kronen veranschlagt werden (vgl. die Kosten für Verzinsung nachstehend).

Die Betriebskosten pro 24 Stunden gibt Heß an wie folgt:

	Pro ton Zellulose
Kraft $\frac{390}{300} = 1,3$ PS-Jahr Gleichstrom à Kr. 40 . . . Kr. 52	Kr. 3,71
Salz 5,6 tons à 19,20 „ 107	„ 7,64
Arbeitslöhne „ 7	„ 0,50
Amortisation und Reparaturen „ 16	„ 1,14
Zinsen Kr. 6000 pro Jahr „ 20	„ 1,43
	Kr. 202 Kr. 14,42

Die täglich produzierte Chlormenge, 820 kg, entspricht 2460 kg $33\frac{1}{3}\%$ igem Chlorkalk. $33\frac{1}{3}\%$ Gehalt an bleichendem Chlor kann als ungefähr normal für Chlorkalk angesehen werden, der eine Zeitlang auf Lager gelegen hat. Hiernach würde demnach das Ersatzmittel (Hypochloritlösung) für 1 ton Chlorkalk zu stehen kommen auf:

$$\frac{202,00}{2,46} = \text{Kr. } 82,10.$$

Bei einem Vergleich mit dem Preise für gekauften Chlorkalk, etwa 90 Kronen pro ton, darf man nicht vergessen, daß, wenn solcher angewendet wird, in der Regel Frachtspesen hinzukommen und außerdem Kosten für die Arbeit des Auflörens desselben; die letzteren können ebenso hoch angesetzt werden wie die Arbeitslöhne bei der Hypochlorit-herstellung, also $\frac{7}{2,46} =$ etwa 3 Kronen pro ton Chlorkalk.

Man behauptet, daß beim Bleichen von Baumwolle und anderen Textilwaren eine Lösung von Natriumhypochlorit, die laut der Analyse die gleiche Menge wirksames Chlor enthält wie eine bestimmte Menge Chlorkalk, sich doch bis zu $\frac{1}{3}$ wirksamer zeigt als letzterer. Da indessen angegeben wird, daß dies nicht für Zellulose gilt, ist das Verhältnis in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung.

Die Produktionskosten bei anderen Methoden dürften sich annähernd ebenso hoch stellen, da der Kraftverbrauch ungefähr der gleiche ist, während die in der Anlage wohlfeileren Elektrolyseure, wo auch die Anoden aus Kohle bestehen, höhere Unterhaltungskosten wegen der Abnutzung der Kohleanoden bedingen und eine weniger haltbare Lösung geben.

Als eine Zusammenfassung des Angeführten kann demnach gesagt werden, daß die direkte Hypochloritdarstellung das Bleichmittel zu einem Preise liefert, der nur wenig geringer ist als die Kosten bei Anwendung von Chlorkalk zu den heutigen Preisen, so daß der Vorteil dieser Methode hauptsächlich darin liegt, daß man vor eventuellen Steigerungen des Preises für Chlorkalk geschützt ist. Recht viel günstiger würde sich die Sache indessen gestalten, wenn man den Salzverbrauch vermindern kann, wie oben angedeutet wurde.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, daß die Methode sich nur für die Anwendung von Bleichflüssigkeit an Ort und Stelle eignet, da nennenswerte Transporte sich nicht verlohnen. Dies erhellt aus einer einfachen Berechnung.

Eine 10%ige Kochsalzlösung mit 14,5 g bleichendem Chlor pro Liter und dem spez. Gew. 1,07 enthält 13,5 kg bleichendes Chlor pro ton Lösung. 1 ton 35%iger Chlorkalk enthält 350 kg bleichendes Chlor. Für dieselbe Menge bleichendes Chlor werden also die Frachtespesen für die Hypochloritlösung $\frac{350}{13,5} = 26$ mal größer als für den festen Chlorkalk.

Die Methode würde sich in der Zelluloseindustrie zunächst für Sulfitfabriken eignen, wo man selbst keine Verwendung für das Alkali hat, falls man nicht wünscht, sich mit dem Verkauf desselben zu befassen. Da der Preis für gebleichte Ware sich pro ton 30—40 Kronen höher stellt, als für ungebleichte, ist sie ersichtlich ebenso lohnend oder richtiger noch besser wie Bleiche mit gekauftem Chlorkalk. Indessen scheint sie in neuerer Zeit in der Zelluloseindustrie keine größere Ausbreitung mehr gewonnen zu haben; in Amerika hörte ich nichts von einer derartigen Anlage. Der Grund hiervon dürfte wahrscheinlich der sein, daß die Produktion von Alkali und Chlor im allgemeinen noch vorteilhafter ist.

Früher gab es in Schweden, nämlich auf dem Stjärnfors Werk in Värmland, eine Anlage nach einer älteren Methode von Hermite. Diese Anlage wurde Anfang der neunziger Jahre errichtet. Hermites Apparate waren kostspielig und nicht dauerhaft und sind, nachdem sie abgenutzt waren, auf Stjärnfors nicht durch andere ersetzt worden. In Frankreich soll es eine Anlage zum Bleichen von 4000 tons Sulfitzellulose pro Jahr mittels elektrolysierten Kochsalzlösung bei der Papeterie Berges Fabrik in Lancey geben.

Dagegen ist in der Textilindustrie die direkte Darstellung von Natriumhypochloritlösung durch Elektrolyse sehr verbreitet, dank der

bequemen und sauberen Arbeitsweise und wohl auch deswegen, weil der Chlorkalk beim Einkauf in kleineren Posten erheblich teurer zu stehen kommt als in größeren Partien.

B. Die indirekte Methode.

Diese geht, wie bereits erwähnt, darauf hinaus, nach einer der im folgenden beschriebenen Methoden Chlor und Natronlösung herzustellen und dann das Chlorgas in die Natronlösung einzuleiten, um Hypochloritlösung zu erhalten. Diese Methode gestaltet sich günstiger als die direkte, weil der Kraftverbrauch für die Elektrolyse, wie nachstehend näher gezeigt werden wird, geringer ist, was daran liegt, daß die Stromausbeute höher und die Spannung niedriger ist, während außerdem der Salzverlust kleiner wird. Andererseits kommt die Arbeit der Einleitung des Chlors in die Lauge hinzu.

Aus diesem Grunde eignet sich dieses Verfahren nicht für kleinere Anlagen (Textilindustrie). Für einen größeren Betrieb bedingt es, im Vergleich mit der Darstellung von Alkali und Chlorkalk, eine Preisgebung des Alkali, freilich unter Ersparung des für die Produktion des Chlorkalks erforderlichen Kalkes. In den Fällen, wo auch für das Alkali Verwendung vorhanden ist, dürfte daher auch die indirekte Hypochloritmethode nicht in Frage kommen. Ich habe es demnach für überflüssig gehalten, Kostenberechnungen über die indirekte Methode aufzustellen, die übrigens mit Hilfe von Kalkulationen für die Herstellung von Alkali und Chlorkalk leicht gemacht werden können.

II.

Herstellung von kaustischem Natron und Chlor.

Die zahlreichen Apparate — Elektrolyseure — welche für elektrolytische Produktion von kaustischem Natron und Chlor in praktischen Gebrauch gekommen sind, können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden:

Elektrolyseure mit Kathode von flüssigem Metall;

Diaphragmaverfahren;

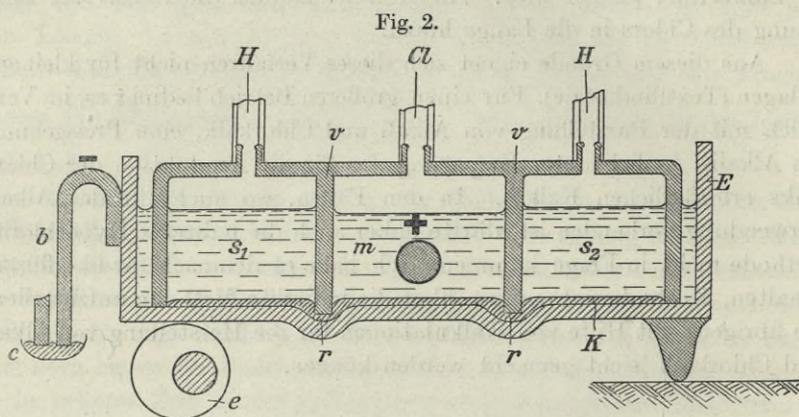
auf ausschließlich dem verschiedenen spez. Gewicht verschiedener Teile der Lösung bei der Elektrolyse basierte Verfahren;

und ich werde hier nachstehend eine Übersicht über dieselben geben.

A. Elektrolyseure mit Kathode aus flüssigem Metall.

a) Elektrolyseure mit Quecksilberkathode.

1. Castner-Kellners Zelle. Der älteste Elektrolyseur mit Quecksilberkathode, der noch immer mit mutmaßlich recht unbedeutenden Veränderungen im Gebrauch ist, ist der sog. Castner-Kellnersche. Patente wurden, obgleich unabhängig voneinander, ungefähr gleichzeitig angemeldet von dem Amerikaner H. Y. Castner (englisches Patent vom Jahre 1892, u. a. m.) und dem Österreicher C. Kellner (deutsches Patent vom Jahre 1892); später aber wurden die zahlreichen recht gleichartigen Patente von einer und derselben Gesellschaft angekauft. So wie die Methode in der Praxis angewendet



wird — mit einer Konstruktion, die in einer wesentlichen Hinsicht von der in den Patentschriften beschriebenen abweicht — wird sie etwas schematisch in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Figur stellt einen Querschnitt des Apparates dar. Der Elektrolyseur (*E*) besteht aus einem Kasten von Gußeisen, versehen mit zwei längslaufenden Rinnen im Boden (*r*). Am Boden liegt eine Schicht Quecksilber (*K*) 3—5 mm hoch. In den eisernen Kasten ist eine flache Glocke von Steinzeug (auch Schiefer wird hierzu angewendet) eingesetzt, versehen mit zwei Seitenwänden und zwei längslaufenden Scheidewänden (*v*), die in die Rinnen (*r*) eintauchen. Hierdurch wird der Elektrolyseur in drei längliche Räume eingeteilt.

Der Zwischenraum (*m*) ist mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und hier erfolgt die Elektrolyse. Als Anode ist ein Netz von Platin-

draht oder eine Kohleanode eingesetzt — eine bessere Konstruktion einer solchen als den in der Figur gezeichneten Stab finden wir nachstehend z. B. bei Whiting's Zelle. Als Kathode dient das am Boden von *m* liegende Quecksilber; der eiserne Kasten (*E*) ist verbunden mit der negativen Stromleitung, mittels des Kupferbügels *b*, der in eine mit Quecksilber gefüllte Schale *c* eintaucht. Der Abstand zwischen Kathode und Anode (Kohle) beträgt etwa 12 mm ($\frac{1}{2}$ Zoll).

Das an der Anode entwickelte Chlorgas wird durch eine Abzugsröhre (*Cl*) weggeleitet; an dem Quecksilber wird das Natrium abgeschieden, so daß Natriumamalgam gebildet wird, welches man in den Seitenräumen (*S*₁, *S*₂) sich mit Wasser umsetzen läßt zur Bildung von Natriumhydrat und Wasserstoff, der durch das Abflußrohr (*H*) entweicht. Um diesen Umsatz zu fördern, werden zwei Mittel angewendet. Teils wird der Apparat in eine langsam schaukelnde Bewegung versetzt dadurch, daß er auf der einen Seite auf einer festen Unterlage, auf der anderen aber auf einer rotierenden Exzentrerscheibe (*e*) ruht. Hierdurch wird das Quecksilber zwischen dem Zwischenraum und den Seitenräumen hin und her geführt. Teils pflegt man auf das Quecksilber in den Seitenräumen Eisendrahtnetze einzulegen, wodurch ein galvanisches Element entsteht, das die Auslösung des Natriums aus dem Quecksilber fördert.

Vorrichtungen zur Zuleitung von Salzlösung sowie zur Zuleitung von Wasser und Ableitung von Natronlauge sind in der Figur nicht eingezeichnet.

Für einen Elektrolyseur zu etwa 550 Amp. werden folgende Maße angegeben: Länge 180 cm (6 engl. Fuß); Breite 90 cm (3 engl. Fuß); Höhe 15 cm (6 Zoll).

S p a n n u n g. Bei den Quecksilberapparaten werden im allgemeinen 4—4,5 Volt pro Zelle angewendet, wenn Kohle als Anode benutzt wird, und 5—5,5 Volt pro Zelle, wenn Platin als Anode dient. Daß man in letzterem Falle mit einer höheren Spannung rechnen muß, rührt daher, daß es unökonomisch wird, zu viel von dem teuren Platin anzuschaffen, weshalb ein beträchtlicher Spannungsfall in der Elektrode selbst vorkommt, wenn sie von Platin ist.

D i e S t r o m a u s b e u t e beträgt bei den Quecksilberapparaten rund 90 %, sowohl in bezug auf Alkali als auf Chlor. Der Stromverlust (etwa 10 %) rührt daher, daß die Salzlösung trotz der hohen Temperatur etwas Chlor aufgelöst enthält, das mit dem Natriumamalgam unter Bildung von Quecksilberchlorür und Rückbildung von Kochsalz reagiert, und ferner teils, was das Alkali anbelangt, daher, daß etwas Wasserstoff neben dem Natrium auf dem Quecksilber abgeschieden wird, und teils,

was das Chlor anbelangt, daher, daß etwas Sauerstoff neben Chlor an der Anode entweicht. Bei der Anwendung von Kohleanoden wird der so entwickelte Sauerstoff der Hauptsache nach in Kohlensäure übergeführt.

Produkte. Das gewonnene Chlor ist bei Anwendung von Platinanoden nur durch Sauerstoff verunreinigt und gibt einen hochgradigen Chlorkalk (37 % und mehr). Die abrieselnde Natronlauge kann bis zu 20prozentig oder mehr gewonnen werden — die Grenze wird dadurch gesetzt, daß die Reaktion des Amalgams träger wird, je konzentrierter die Lauge ist. Sie ist praktisch frei von Kochsalz, das nur in dem Maße mitkommen kann, als es zwischen den Scheidewänden und dem Quecksilber in den Rinnen durchschlüpfen kann. Nach Konzentrieren auf 40 % dürfte die Lauge nicht mehr als etwa 0,5 % Kochsalz enthalten. Die gemachten Angaben über Spannung, Stromausbeute und Produkte gelten in der Hauptsache für sämtliche Quecksilberverfahren.

Die geschilderten Apparate werden von der Castner Electrolytic Co. benutzt, welche drei Fabriken in Niagara Falls, N. Y., mit insgesamt etwa 10 000 PS. hat. Kochsalzlösung wird elektrolysiert und die Produkte, welche verkauft werden, sind: kaustisches Natron, sicher in fester Form, möglicherweise zum Teil in Lösung, Chlorkalk und etwas flüssiges Chlor.

Die Castner-Kellner Alkali Company, Liverpool, hat eine Fabrik bei Weston Point unweit Runcorn in England, die im Jahre 1906 mit 4000 PS. [erzeugt aus Brennstoff (Mond-Gas)] arbeitete. Nach Lucion¹⁾ verwenden die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg, seitdem die Firma Solvay u. Co. in Brüssel im Jahre 1895 die Castner-Kellnerschen Patente für europäische Länder außer England angekauft hat, den Castner-Kellner-Apparat in einer Anlage für 1500 PS. in Osternienburg. Derselbe Autor gibt an, daß eine Fabrik von 1000 PS. nach demselben Verfahren in Jaice, Bosnien, erbaut worden ist.

Apparate desselben Prinzips werden von der Elektrokemiska Aktiebolaget, Bengtsfors, Schweden, angewendet, die zurzeit die einzige Anlage für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor in Schweden ist²⁾. Der Kraftbetrag bei Bengtsfors beziffert

¹⁾ Lucion, „Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.“ Monographien über angewandte Elektrochemie Bd. 23, S. 155 ff. (1906).

²⁾ Nachdem dies geschrieben wurde, ist von Uddeholms Aktie-

sich auf 400 PS. Ursprünglich wurde nur Chlorkaliumlösung elektrolysiert, aber nunmehr zum Teil auch Chlornatriumlösung. Die Produkte sind Kaliumhydrat und Natriumhydrat, welche teils in Lösung, teils in fester Form verkauft werden, und Chlorkalk. Die Anoden sind hier von Platin.

Ich habe unter den Quecksilberzellen zunächst als typisches Beispiel den Castner-Kellner-Apparat besprochen, der, soweit bekannt, zuerst in praktischen Gebrauch gekommen ist und auch die einfachste Konstruktion zeigt, die indessen nunmehr stellenweise modifiziert sein dürfte. Verschiedene andere Typen von Quecksilberzellen sind indessen später in praktischen Gebrauch gekommen, und noch viel mehr wurden patentiert. Die verschiedenen Typen unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch die Art und Weise, wie die Bewegung des Quecksilbers zuwege gebracht wird, und durch die Anordnung, wie der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser gefördert wird. Diese anderen Zellen sind in der Regel komplizierter und etwas kostspieliger in der Anlage, aber man hat diesen Übelstand nicht gescheut, um das Ziel zu erreichen, die Bewegung des Quecksilbers besser kontrollieren zu können. Bei dem Schaukeln ist die Bewegung des Quecksilbers nicht sehr schnell, so daß häufig eine Konzentrierung des Natriums über den normalen Gehalt (0,02 %) eintritt, wodurch festes Amalgam ausgeschieden wird und die Rinnen sich verstopfen. Eine raschere Bewegung dürfte aber nicht angebracht sein, da dann leicht Kurzschluß mit der Anode erfolgt.

2. Whittings Zelle. Die von J. Whiting konstruierte Zelle ist vom Erfinder ausführlich beschrieben¹⁾. Die Fig. 3 und 4 geben dieselbe wieder.

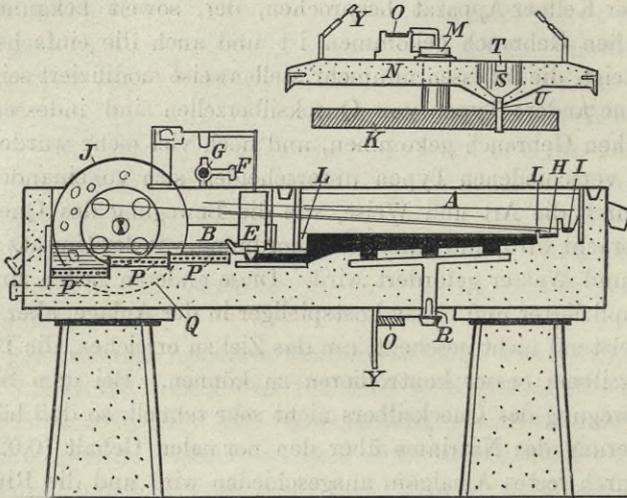
In dieser Zelle ist die Bewegung des Quecksilbers intermittent. Ein Quecksilberquantum wird in der Zersetzungskammer untergebracht und hier eine gewisse Zeit im Ruhezustand gelassen, so daß der Abstand zwischen dem Quecksilber und den Anoden keinen Schwankungen unterworfen ist. Nachdem sich innerhalb etwa 2 Minuten Natriumamalgam von gewünschter Konzentration gebildet hat, wird dasselbe vollständig aus der Zersetzungskammer entfernt, worauf neues Quecksilber, frei

bolag eine zweite Fabrik zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor- und Alkalilauge bei Stjernsors erbaut worden. Diese Fabrik produziert jährlich 1800 tons Chlorkalk und eine entsprechende Menge Natron. Von derselben Gesellschaft wird jetzt eine neue Fabrik für 4500 tons Chlorkalk pro Jahr bei Skoghall erbaut. Außerdem sind mehrere kleinere Anlagen bei schwedischen Zellulosefabriken im Bau.

¹⁾ Transaction of the American Electrochemical Society 17, 327—340 (1910).

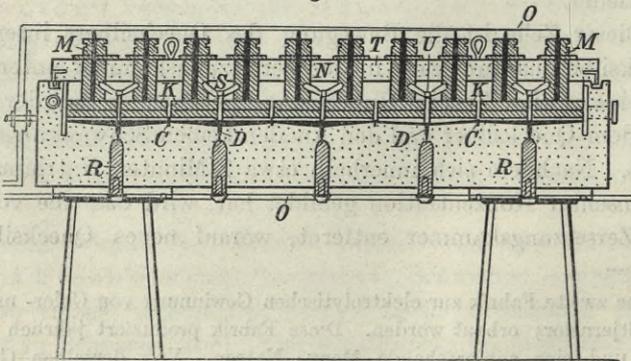
von Natrium, eingelassen wird. Da der Elektrolyseur mehrere (5 Stück) parallelgeschaltete Zersetzungskammern enthält, die sukzessive entleert und gefüllt werden, wird die Elektrolyse kontinuierlich, weil sie stets in vier Kammern vor sich gehen kann.

Fig. 3.



Die Zelle ist von Beton und ruht auf vier Betonpfählen. Sie bildet einen flachen Kasten, durch eine Zementwand aus zwei Hauptabteilungen,

Fig. 4.



A und B, bestehend. Die größere oder Elektrolysenabteilung, A, ist wiederum durch niedrige Glaswände, C, in Sektionen oder Kammern (5 Stück) eingeteilt. Diese Sektionen haben einen schwach V-förmigen

Boden mit einer zentralen Rinne, *D*, an der Spitze des Winkels. Diese Rinnen führen mit gelinder Neigung nach der Umsatzabteilung *B*, wo der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser vor sich gehen soll. Die Verbindungen mit *B* öffnen und schließen sich nach ihrer Reihenfolge mit Hilfe von konischen Ventilen, *E*, die durch an einer langsam rotierenden Welle, *C*, befestigte Hebekämme, *F*, in Bewegung gesetzt werden. Das andere Ende der Rinnen *D* kommuniziert mit der Verteilungsrinne *H*, und diese ihrerseits mit der Rinne *I*, die durch eine der Seitenwände des Zementgefäßes nach der Pumpe *J* geht, gelegen am jenseitigen Ende der Umsatzabteilung *B*.

Die Anoden, *K*, bestehen aus Platten von Achesongraphit; sie ruhen auf Leisten, *L*, so placiert, daß der Abstand zwischen Anode und Kathode so klein wie möglich wird, nämlich etwa 13 mm. Die Anodenplatten sind perforiert, damit das Chlorgas entweichen kann. In den Anoden sind Zuleiter, *M*, festgeschraubt, gleichfalls von Graphit, die durch den Deckel, *N*, der Elektrolysenabteilung gehen und durch einen Metallbügel mit der positiven Stromschiene, *O*, verbunden sind.

Die Umsatzabteilung (*B*) ist mit 3 Kanälen, *P*, versehen, bestehend aus Graphitplatten von geeigneter Konstruktion, die in der zitierten Abhandlung näher beschrieben sind, und etwas geneigt, so daß das Amalgam im Zickzack nach dem Pumpenloch, *Q*, herunterrinnt, von wo die Steinzeugpumpe *J* das vom Natrium befreite Quecksilber nach *I* zurückführt. Das Lokalelement, das den Umsatz des Amalgams mit Wasser fördern soll, besteht demnach hier aus Amalgam-Lauge-Graphit anstatt Amalgam-Lauge-Eisen wie im Castner-Kellner-Apparat.

Der Strom wird aus dem Apparat abgeleitet durch einen Eisenkörper, *R*, eingebettet in den Betonboden, und am oberen Ende mit dem Quecksilber und am unteren mit der negativen Stromschiene *O* verbunden.

Die Salzlösung, welche gesättigt ist, wird den Zellen in folgender Weise zugeführt. Im Deckel der Elektrolysenabteilung, *N*, sind becherförmige Vertiefungen, *S*, ebensoviel, wie die Anzahl der Kammern (5 Stück), ausgeschnitten, und diese Vertiefungen sind durch einen Kanal, *T*, miteinander verbunden. Vom Boden der Vertiefungen gehen Glasröhren, *U*, durch den Deckel und die Anoden, so daß jedes Rohr unter dem Niveau des Quecksilbers ungefähr inmitten jeder Sektion endigt. Salzlösung wird aus einem Behälter in die Becher *S* gefüllt. Solange die Kammern mit Quecksilber gefüllt sind, bleiben die unteren Öffnungen der Röhren geschlossen, so daß keine Lösung in die Zellen hineinrinnen kann. Aber sobald das Quecksilber aus einer Kammer abgezapft ist,

rinnt in diese eine gewisse Menge Salzlösung (der Inhalt eines Bechers) hinunter. Da diese Lösung schwerer ist als die zum Teil elektrolysierte Lösung in der Zelle, sinkt sie zu Boden und bildet eine Schicht von ungefähr 1,56 mm ($\frac{1}{16}$ Zoll) Dicke über den Glaswänden. Die so eingeführte Lösung ist frei von aufgelöstem Chlor, was für den Stromnutzen günstig ist und die Quecksilberverluste verringert. Die Salzlösung rinnt in die Steinzeugröhren ab, durch welche das Chlorgas abgezogen wird.

Die Größe der Zellen kann natürlich variieren je nach der Stromstärke, die man anzuwenden wünscht. Im Oxford Paper Companys Werk in Rumford, Me., wird eine Zelle benutzt, die etwa 1,8 mal 1,8 m mißt; sie enthält 5 Sektionen und wird mit 1200—1400 Amp. betrieben. Die Stromdichte sowohl an den Kathoden als den Anoden ist etwa 11 Amp. pro Quadratdezimeter. Die Spannung wird hierbei auf etwa 4 Volt angegeben, und die Stromausbeute auf 90—95 %.

Die Zelle läßt sich durch Abnehmen des Deckels leicht öffnen zum Reinigen (Beseitigung des Staubs von den Graphitanoden usw.), was angeblich einmal im Monat vorgenommen werden muß und von einem Mann in einer halben Stunde ausgeführt wird.

Die Temperatur übersteigt nicht 40 °; demzufolge ist sowohl die Chloratbildung als auch die Abnutzung an den Anoden sehr unbedeutend. Indessen nimmt der Gehalt an Hypochlorit, Chlorat und Sulfat (aus dem Kochsalz) allmählich zu, und nach einer gewissen Zeit muß die Salzlösung weggeschüttet werden.

Die Anodengase sollen 98 % Chlor und 2 % Wasserstoff enthalten.

Das Quantum Quecksilber beträgt 160—170 kg pro Zelle, entsprechend 20—22 kg pro PS. Der Quecksilberverlust auf chemischem Wege wird auf 2 % pro Jahr eingeschätzt, wozu noch Verluste durch Verschütten kommen, so daß der Gesamtverlust auf 6 % pro Jahr angegeben werden kann.

Die Whitings-Zelle arbeitet im Zusammenhang mit Zellulosefabrikation in der Fabrik der Oxford Paper Company in Rumford Falls, Me., welche Anlage ich im Oktober 1912 besichtigte. Für die Elektrolyse werden etwa 1150 Pferdekräfte Gleichstrom mit durchschnittlich 206 Volt Spannung angewendet. Die Elektrolyseure sind auf 3 Serien mit 48 Zellen in jeder Serie verteilt; jede Serie wird durch einen besonderen Gleichstromgenerator betrieben, wovon demnach 3 Stück in Tätigkeit sind, während einer als Reserve steht. Diese sind für 220 Volt mal 1500 Amp. = 330 KW. gebaut, gingen aber mit 206 Volt und etwa 1350 Amp., entsprechend 278 KW. oder etwa 380 PS. Die Spannung pro Zelle, einschließlich Verluste in den Zuleitungen, beträgt also 4,3 Volt.

Eine vierte Serie von Elektrolyseuren ist zur Zeit, wo dieses geschrieben wird, fertig, um alsbald in Gebrauch genommen zu werden.

Die Konstruktion der Zellen wich nur in einigen Details von der oben zitierten, von Whiting veröffentlichten Beschreibung ab. Die Dauerhaftigkeit der Kohleanoden wurde auf 1 Jahr angegeben. Früher oder später, je nach der Reinheit des Salzes, muß das Quecksilber herausgenommen und von Schlamm u. dergl. gereinigt werden. Im allgemeinen wird die Zelle ungefähr einmal im Monat reingemacht.

Die abfließende Lauge hatte das spez. Gewicht 1,10, entsprechend 9 % Natriumhydrat. Man legte hier keinen Wert darauf, eine konzentriertere Lauge zu gewinnen, da sie in der Fabrik zum Zellulosekochen diente, für welchen Zweck sie noch verdünnt wurde; sonst kann sie viel stärker gemacht werden (20 % oder mehr).

Das Chlor wurde in einen Absorptionsturm mit Kalkmilch geleitet, und die gewonnene Chlorkalklösung entsprach 14,5 metrischen tons 35%igen Chlorkalks pro 24 Stunden.

Für die Sodazelluloseproduktion wurde Pappelholz angewendet und 110 „short tons“ gleich 100 metrische tons solcher Zellulose pro 24 Stunden produziert. Diese wurde mit der gewonnenen Lauge gekocht und mit Chlorkalklösung gebleicht.

Hierzu wurde noch nicht die gesamte Chlorkalklösung verbraucht. Der Überschuß diente zum Bleichen von Sulfitzellulose, wovon 80 bis 85 short tons gleich 72 bis 77 metrische tons pro 24 Stunden aus Nadelholz (spruce) produziert wurden. Hierfür reichte jedoch die Chlorkalklösung nicht völlig aus, sondern etwas Chlorkalk wurde zugekauft.

Man war in der Zellulosefabrik mit Whittings Methode durchaus zufrieden, die seit Januar 1910 in Gebrauch gewesen war. Eine andere Anlage nach dieser Methode kommt demnächst in Kalifornien in Gang.

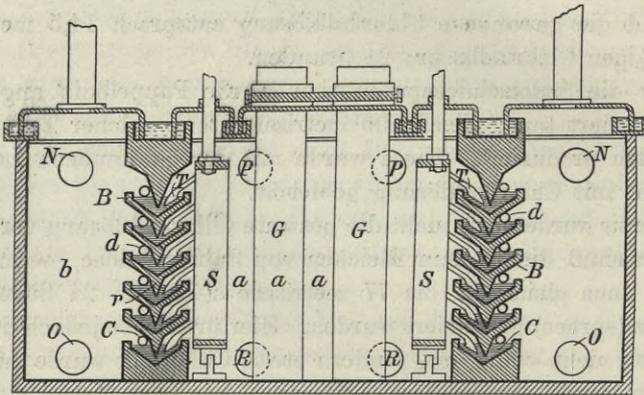
3. Wildermanns Zelle. Von Dr. M. Wildermann ist eine Quecksilberzelle konstruiert worden, die laut der Patentbeschreibung aussieht wie folgt (Fig. 5).

Die Zelle besteht aus einer Elektrolysenabteilung (*a*) und einer Umsatzabteilung für das Amalgam (*b*), die durch Zwischenwände getrennt sind, bestehend aus aufeinander gestellten, horizontalen breiten Rinnen (*B*), in welchen sich Quecksilber (*C*) befindet, das an den Innenseiten als Kathode dient, während an den Außenseiten der Umsatz zwischen Amalgam und Wasser stattfindet. An den Innenseiten tauchen in die Rinne Zähne (*T*) von Umrührern (*S*) ein, die den Zweck haben, daß das an der Oberfläche gebildete Amalgam gut in das darunter-

liegende Quecksilber hineingemischt wird und, wenn es auf solche Art unter den unteren Rand (*r*) hinuntergeführt ist, an der Außenseite wieder heraufließen soll. An den Außenseiten werden kleine Kohlenstücke (*d*) auf das Quecksilber gelegt, um Lokalelemente zur Förderung des Umsatzes des Amalgams zu bilden. *G* sind die Anoden, die aus Achesongraphit bestehen. Gesättigte Salzlösung wird wie gewöhnlich als Elektrolyt angewendet, und die Stärke der gewonnenen Alkalilösung wird bei Elektrolyse von Chlorkalium auf 20 bis 22 % angegeben. *N*, *O*, *P*, *R* sind Zu- und Abflußröhren für Wasser, Lauge und Salzlösung.

Ein kennzeichnender Zug für Wildermanns Zelle ist, daß das Elektrolyseurgefäß selbst, ebenso wie die übrigen Teile (die Queck-

Fig. 5.



silberrinnen, Umrührer, Deckel — vgl. die Figur), von Eisen gemacht sind, das mit Ebonit überzogen ist. Wildermann gibt an, daß ein Ebonitüberzug von 1 mm gegen Chlor 8 Jahre vorhält, während Ebonit von Alkali überhaupt nicht angegriffen wird. Er gibt die Lebensdauer der Zelle auf 15 Jahre an, wonach man vermuten kann, daß der Ebonitüberzug etwa 2 mm dick ist.

Der Vorteil, die Quecksilberkathode an den Seitenwänden anstatt am Boden anzubringen und sie umzurühren, liegt angeblich darin, daß die Quecksilberfläche auf solche Art frei von Schlamm gehalten wird, der sich statt dessen am Boden des Apparats ansammelt. Der Erfinder gibt an, daß in der Zellstoffabrik Waldhof (worüber mehr weiter unten) billiges Salz von niedriger Qualität mit etwa „4 % sulphates, calcium, magnesium, iron, slate (?) etc.“ angewendet wird,

und daß gleichwohl die Zellen nicht öfter als jeden 6. bis 8. Monat reingemacht zu werden brauchen, weshalb er meint, daß mit besserem Salz die Zellen 1 Jahr oder länger würden arbeiten können, ohne auseinandergenommen zu werden.

Wildermann gibt an, daß seine Art, das Quecksilber umzurühren, zur Folge hat, daß die Stromdichtigkeit an der Kathode gesteigert werden kann. Sie beträgt in Castner-Kellners Zelle etwa 10 Amp. pro Quadratdezimeter (laut einer Angabe 12 Amp. pro Quadratdezimeter; Wildermann gibt für diese Zelle 6—8 Amp. pro Quadratdezimeter an, was zu wenig ist) und für Whitings Zelle etwa 11 Amp. pro Quadratdezimeter, wie bereits erwähnt. Wildermann gibt für seinen Apparat die Stromdichtigkeit auf 30—33 Amp. pro Quadratdezimeter der Kathode an und behauptet, sie verdoppeln zu können. Es muß jedoch betont werden, daß dafür die Spannung erhöht werden muß. Bei 30—33 Amp. pro Quadratdezimeter beträgt die Spannung bei 70° 5,5 bis 5,8 Volt, mutmaßlich ohne Berücksichtigung des Spannungsverlustes in den Zuleitungen. Bei 10 Amp. pro Quadratdezimeter wird die Spannung, in gleicher Weise berechnet, auf 3,93 Volt angegeben, weshalb also bei derselben Spannung die Stromdichtigkeit dieselbe wird wie in den übrigen Zellen.

Die Stromausbeute wird auf 90—92 % für Chlor und etwa 90 % für Alkali angegeben. Der Gehalt an Hypochlorit in der Salzlösung soll nur 0,02—0,04 % betragen, während die Lauge frei von Hypochlorit ist.

Nach Wildermann sind für eine Zelle von 6000 Amp. 480 kg Quecksilber (80 g pro Ampere) erforderlich. Hierbei ist zu beachten, daß die Spannung bei dieser Stromstärke zu 5,6 Volt angegeben wird; da es indessen zweifelhaft ist, ob Spannungsverluste in den Leitungen einbegriffen sind, dürfte die Spannung vorsichtigerweise auf 6 Volt zu beziffern sein. Dann wird der Kraftbetrag pro Zelle 36 KW. oder 49 PS. und demnach der Quecksilberbedarf etwa 10 kg pro PS. Dies würde weniger werden als für Whitings Zelle, welche etwa 20 kg pro PS. erfordert.

Arbeitet man wiederum mit der gleichen Spannung (4,3 Volt) wie in Whitings Zelle, so gehen vielleicht nur etwa 2000 Amp. durch Wildermanns Zelle, welche dann 8,6 KW. = 11,5 PS. verbraucht. In diesem Falle wird der Quecksilberbedarf $480 : 11,5 =$ etwa 42 kg pro PS.

Wildermanns Beweisführung, daß der Quecksilberbedarf bei seiner Zelle niedriger ist als bei den anderen, halte ich daher nicht für überzeugend.

Von Bedeutung erscheint dagegen, daß er, dank der Umrührung des Kathodenquecksilbers, 6000 Amp. auf eine Zelle schicken kann, die bedeutend kleiner ist als nach dem System Castner-Kellners oder Whittings — allerdings aber mit bedeutend höherer Spannung (6 Volt anstatt 4,3) bzw. größerem Kraftverbrauch.

Wenn man zur Beurteilung von Wildermanns Zelle nur auf die Patentbeschreibung angewiesen wäre, dann hätte man wohl Grund, sich ein wenig zweifelnd zu verhalten. Teils scheint nämlich nach der Patentbeschreibung (vgl. Fig. 5) der Abstand zwischen Anode und Kathode derartig groß zu sein, daß die Spannung höher werden muß als in anderen Prozessen bei derselben Stromstärke. Es ist daher wohl anzunehmen, daß der wirklich angewendete Elektrolyseur in dieser Beziehung von dem in der Patentbeschreibung veröffentlichten abweicht. Ferner scheint der Rührapparat kompliziert zu sein, und endlich dürfte der Ebonitüberzug eine beträchtliche Verteuerung der schon ohnehin recht kostspieligen Quecksilberapparate bedingen.

Daß ich dennoch auf den Apparat näher eingegangen bin, rührt daher, daß der Erfinder in einem Vortrag über denselben vor dem 8. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York im Jahre 1912 erwähnte, daß der Apparat in der Zellstoffabrik Waldhof, unweit Mannheim in Deutschland, im Gebrauch ist.

Die Anlage in der Zellstoffabrik Waldhof war im September 1912 16 Monate in Betrieb gewesen, für eine Produktion von 10 000 tons Chlorkalk pro Jahr, und sollte nun (Sept. 1912) auf eine Kapazität von 14 000—15 000 tons Chlorkalk pro Jahr erweitert werden. Die Zellen arbeiten mit 6000 Amp. und einer Spannung von etwa 6 Volt. Jede Zelle erfordert nur 3 m² Fußbodenfläche, ist aber statt dessen recht hoch. Für 15 000 tons Chlorkalk pro Jahr sind 80 Zellen (zu 36 KW. = 2880 KW. = 3900 PS.) erforderlich. Der Elektrolyseursaal für eine solche Anlage hat eine Fußbodenfläche von 15 mal 60 = 900 m².

Die Arbeiterzahl beträgt:

4 Mann pro Schicht für die Wartung der Elektrolyseure (Probentnahme, Füllung, Entleerung);

1 Mann pro Schicht für die Reinigung des Elektrolyseurraumes;

4 Mann nur in der Tagesschicht für Reinigung der Zellen;

2 Mann zur Beaufsichtigung von Kontakten.

4. Solvays Zelle. Nach Lucion (l. c. S. 132, 156) benutzen Solvay u. Cie., Brüssel, außer den Castner-Kellnerschen Apparaten auch Quecksilberapparate nach eigenen Patenten. Hiernach werden stillstehende Elektrolyseure angewendet, durch die das Quecksilber

mittels eines mit komprimierter Luft betriebenen Montejus getrieben wird. Diese Vorrichtung wird laut der gleichen Quelle (im Jahre 1906) in einer Solvay u. Cie. gehörigen Fabrik in Jemeppe sur Sambre, Belgien, auf 1500 PS. und in einer ebenso großen Fabrik in Lissitschansk, Rußland, Lubimoff, Solvay u. Cie. gehörend, angewendet. Ferner gibt Lucion an, daß Lizenz auf das Verfahren an die Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. erteilt worden ist, welche (1906) in Augsburg eine Fabrik erbauten, und an die Firma Curretti u. Erba, welche (1906) in Brescia, Italien, ein solches Werk errichteten.

5. Rhodins Zelle. Von dem schwedischen Ingenieur J. G. A. Rhodin ist eine Quecksilberzelle konstruiert worden (englisches Patent vom Jahre 1896), die auch in einer Anlage der American Alkali Co. von etwa 1000 PS. bei Sault-Sainte-Marie in Canada in praktischen Gebrauch gekommen ist. Die Fabrikation war um 1900 ein paar Jahre in Betrieb, wurde aber 1902 stillgelegt, angeblich wegen schlechter finanzieller Fundierung.

Die Methode und der Apparat sind beschrieben in der Teknisk Tidskrift, Jahrg. 1901, Abt. für Chemie und Bergwissenschaft, auf welche verwiesen wird. Ich führte seinerzeit (1901) einen umfangreichen Versuch auf einem Modellapparat nach Rhodins System aus, dessen Durchmesser etwa 40 cm oder ein Drittel des in der Praxis angewendeten betrug, und möchte in Anlehnung hieran folgendes bemerken:

Die Zelle besteht aus einem niedrigen eisernen Zylinder, an dessen Boden sich Quecksilber befindet. Die rechteckige Steinzeugglocke bei Castner-Kellners Elektrolyseur war durch eine runde ersetzt, worin durch mehrere Vorsprünge z. B. 6 Stück Elektrolysenkammern gebildet wurden. Die Anoden (von Achesongraphit) waren am Deckel der Steinzeugglocke befestigt. Die Bewegung des Quecksilbers wurde in der Weise zuwege gebracht, daß die Glocke rotierte, wobei die in das Quecksilber eintauchenden Ränder der Elektrolysenkammern das Quecksilber in Bewegung setzten. Umsatzabteilung war der übrige Teil der Quecksilberoberfläche nebst Wasser und den Wänden des eisernen Gefäßes. Da das Steinzeuggefäß außerdem Abfluß von Chlor und Zufluß von Salzlösung durch ein zentrales, vertikales Rohr und Absaugung von verbrauchter Salzlösung vom oberen Rande gestatten sollte und endlich, wie erwähnt, rotieren mußte, wurde die Konstruktion kompliziert und kostspielig. In bezug auf Stromausbeute und Spannung war der Apparat völlig normal. Die Quecksilbermenge dürfte auf 40—45 kg pro PS. zu veranschlagen sein.

Die komplizierte Konstruktion des Steinzeuggefäßes bewirkt, daß dieser Apparat keinen Vorzug vor Castner-Kellners oder Whittings Zelle verdient; auch ist die Quecksilbermenge ziemlich groß.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Quecksilberverfahren.

Bevor ich die Quecksilberverfahren verlasse, möchte ich einige Schwierigkeiten erwähnen, die diesen anhaften und die, wenn sie nunmehr auch als überwunden angesehen werden dürfen, doch bei dem Betrieb im Auge behalten werden müssen.

Die Quecksilberverluste sind ganz unbedeutend und hauptsächlich mechanischer Art, Verschüttung u. dgl. Ein chemischer Angriff findet außerdem noch statt durch das Chlor, das in der Kochsalzlösung gelöst ist, hauptsächlich wenn der Strom unterbrochen wird; dieser Angriff ist aber sehr unbedeutend (vgl. Whittings Zelle: 2 % der Quecksilbermenge wird pro Jahr aufgelöst). Die Annahme, daß insgesamt 6 % des Quecksilbervorrats pro Jahr verbraucht werden (Angabe von Whiting), scheint daher zuverlässig.

Durch die kleine chemische Einwirkung auf das Quecksilber und, bei unreiner Salzlösung, das Vorhandensein von Schlamm in den Elektrolyseuren kann aber doch eine Emulsion von Quecksilber (bestehend aus Quecksilberkügelchen, überzogen mit z. B. Quecksilberchlorür) entstehen, welche zu Kurzschluß mit der Anode Anlaß zu geben vermag. Das gleiche kann eintreten, wenn die Umrührung des Quecksilbers nicht ausreichend ist, so daß sich an der Oberfläche festes Amalgam ausscheidet. Schon bei 2 % Natrium ist das Amalgam fest und bei 1 % Natrium halbflüssig. Hieraus erhellt das Erfordernis, reines Kochsalz zu benutzen und für eine wirksame Umrührung des Quecksilbers zu sorgen.

Früher sind auch Explosionen vorgekommen, darauf beruhend, daß an der Kathode im Elektrolyseurraum etwas Wasserstoff entsteht; 3 % Wasserstoff enthaltendes Chlorgas kann explodieren. Die Explosion kann durch Licht hervorgerufen werden, das jedoch nicht in die Zelle hineinkommen soll, durch Funken, verursacht durch Kurzschlüsse, und möglicherweise, bei besonders hoher Temperatur, durch die Kohleanoden, welche als Kontaksubstanz wirken. Indessen ist man jetzt, praktisch gesprochen, frei von dieser Gefahr, die, wie man sieht, durch zweckmäßig geordneten Betrieb zu vermeiden sein muß.

b) Elektrolyseur mit Kathode aus geschmolzenem Blei.

Nach dem von den Gebrüdern A c k e r ausgearbeiteten Prozeß wird geschmolzenes Kochsalz bei Anwendung von geschmolzenem Blei als Kathode¹⁾ elektrolysiert; das gewonnene Natriumblei mit etwa 4 % Natrium wird mit überhitztem Wasserdampf umgesetzt, wobei direkt geschmolzenes Natriumhydrat, das bei der Abkühlung erstarrt, gewonnen wird.

Der Vorteil der Methode sollte sein, daß auf solche Art die Eindampfungskosten für Natronlauge erspart werden; andererseits arbeitet der Prozeß mit außergewöhnlich hoher Spannung (6—7 Volt) bzw. Stromdichte, was notwendig ist, um die Wärme zum Schmelzen des Salzes zu erzeugen.

Für die Sodazellulosefabriken, die nur Lauge brauchen, bietet es offenbar keinen Vorteil, diesen Prozeß mit seiner hohen Spannung bzw. Kraftverbrauch anzuwenden. Es kommt noch hinzu, daß die nach der Methode seinerzeit (ungefähr in den Jahren 1902—1910) arbeitende Fabrik (mit 3000 PS.) in Niagara Falls, N. Y., nunmehr stillgelegt ist, angeblich auch wegen der Schwierigkeiten, ein passendes Ofenmaterial für das geschmolzene Salz zu finden. Eine Veranlassung, diese Methode anzuwenden, scheint daher nicht vorzuliegen, selbst wenn sie sich an anderen Orten vorteilhafter gestalten sollte, als sie es in Niagara Falls bei den dort im allgemeinen herrschenden hohen Kraftpreisen tat (es heißt, daß Ackers Fabrik 63 Kronen pro PS. und Jahr bezahlte).

B. Die Diaphragmaverfahren.

Die zweite Hauptgruppe von Methoden für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor beruht auf der Anwendung einer Scheidewand, eines D i a p h r a g m a s, das zwischen Anode und Kathode eingesetzt wird, wodurch also die Zelle in einen Anodenraum und einen Kathodenraum eingeteilt wird.

Ein derartiges Diaphragma muß mit einer großen Anzahl Poren versehen sein, die so klein sein müssen, daß das Durchsickern von Flüssigkeit in der einen oder der anderen Richtung infolge von hydrostatischen Druckunterschieden unbedeutend wird; solche Poren sind aber noch sehr groß im Vergleich zur Größe der Ionen, und der Strom passiert daher praktisch gesprochen ebenso leicht durch eine Anzahl

¹⁾ Siehe z. B. Elektrochemical Industry, 1902, S. 54.

solcher Poren wie durch eine einzige Öffnung mit einem Flächeninhalt gleich dem gesamten Flächeninhalt der Poren. Letzterer muß natürlich, gerade um dem Strom kleinen Widerstand zu bieten, möglichst groß sein, während aus dem Angeführten hervorgeht, daß die Struktur der Diaphragmen derartig sein muß, daß sie so viele und so kleine Poren haben müssen wie möglich. Die mechanische Widerstandsfähigkeit der Diaphragmen muß ausreichend sein, um dem Flüssigkeitsdruck zu widerstehen, welchem sie ausgesetzt sein können.

Eine ebenso wichtige Frage, wie die eben berührten, ist die chemische Dauerhaftigkeit des Diaphragmas gegenüber den Wirkungen, welche darauf ausgeübt werden. Bei der Kochsalzelektrolyse ist das Diaphragma einerseits dem Angriff einer alkalischen Lösung (Natronlauge) ausgesetzt, andererseits der Einwirkung einer etwas chlorhaltigen Kochsalzlösung von nahezu neutraler Reaktion (sie kann schwach alkalisch sein, weil etwas Alkali aus dem Kathodenraum hineindiffundiert, und soll zuweilen, nämlich wenn keine merkbaren Mengen Alkali hineingekommen sind, etwas saure Reaktion zeigen können, weil Chlor mit Wasser sich in gewissem Grade zu Salzsäure umsetzt).

Die einzigen Materialien, die seither, soweit mit Sicherheit bekannt, zu Diaphragmen für Kochsalzelektrolyse in Frage gekommen sind, sind Zement und Asbest. Letzteres Material ist an und für sich nicht hinreichend steif, um als freistehendes Diaphragma angewendet werden zu können, weshalb Asbestdiaphragmen in geeigneter Weise gestützt werden müssen, wie wir nachstehend sehen werden.

a) Die Zementdiaphragmaverfahren.

Zu dieser Gruppe gehört, soviel man weiß, nur ein Verfahren, das zugleich das älteste, in praktischen Gebrauch eingeführte Diaphragmaverfahren ist. Es wird seit dem Jahre 1894 von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. angewendet und war vorher im Verlauf von 8 Jahren durch Experimentalarbeiten, hauptsächlich geleitet von Dr. Stroof, ausgearbeitet worden. Neuerdings hat Dr. B. Scheid eine Beschreibung dieses Verfahrens¹⁾ gegeben.

Die Elektrolyseure (vgl. Fig. 6) bestehen aus rechteckigen Kästen von etwa 2,5 mm dickem, genietetem Eisenblech mit passenden Ver-

¹⁾ Billiter, „Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung etc.“, Teil II, Nr. 43 der Monographien über angewandte Elektrochemie, S. 11 ff.

stärkungen von Winkeleisen, bzw. eisernen Bändern. Ein Elektrolyseur ist ungefähr 4,8 m lang und 3,8 m breit. Chlorkaliumlösung (oder Kochsalzlösung) wird durch einen Trichter von Steinzeug eingefüllt und die Lauge durch einen im Boden angebrachten eisernen Hahn in eine gußeiserne Rinne abgezapft. Das Bad wird in der Weise erwärmt, daß Abdampf aus der Dampfmaschine, die den Gleichstromgenerator treibt, in ein durch das Bad gehendes Rohr eingelassen wird. Ferner ist ein Sammelrohr für das Wasserstoffgas vorhanden, das in Griesheim aufgesammelt, komprimiert und verkauft wird.

In jeden eisernen Kasten von den oben angegebenen Dimensionen sind 12 Stück Anodenzellen von ungefähr folgenden Maßen eingesetzt: Länge 1,1 m; Breite 0,75 m; Höhe 1 m. Sie werden sechsmal in der Breite und zweimal in der Länge placiert — vgl. Fig. 7.

Die Anodenzellen werden in der Weise verfertigt, daß ein eisernes

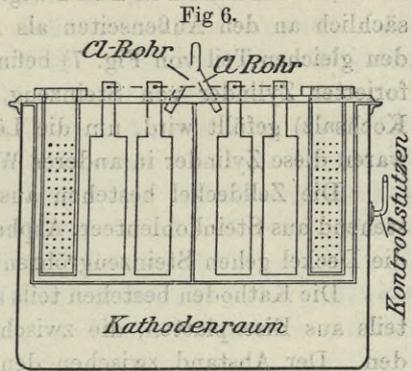
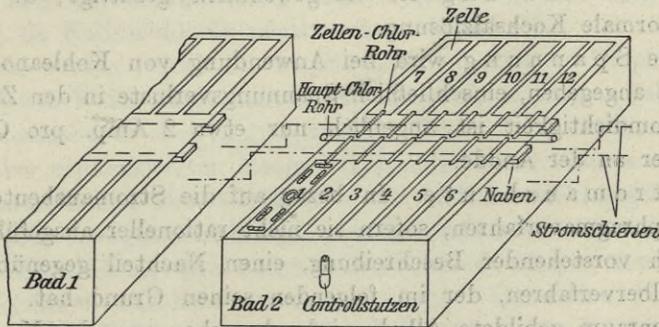


Fig. 7.



Gestell, das die Kanten in der Zelle bildet, mit Zement überzogen wird, worauf in die Öffnungen Diaphragmaplatten, gleichfalls von Zement, eingesetzt werden. Bei der Herstellung der letzteren wird jedoch der Zement nicht mit reinem Wasser angerührt, weil dann die Platten zu dicht werden, sondern mit Kochsalzlösung, versetzt mit Salzsäure. Wenn die Bindung eingetreten ist, haben sich im Innern der Platte

Kochsalzkristalle abgesetzt, die später mit Wasser herausgelöst werden, so daß man eine mehr poröse Platte erhält. In gleicher Weise wirkt natürlich die Salzsäure, da diese ja die Zementmasse angreift.

In jede Anodenzelle sind 6 Stück Kohleanoden eingefügt in der Weise, wie in Zelle 1 in Bad 2 Fig. 7 gezeigt ist, d. h. so, daß sie hauptsächlich an den Außenseiten als Anoden wirken. In der Mitte (vgl. den gleichen Teil von Fig. 7) befindet sich ein weiter, nach unten perforierter Zylinder von Steinzeug, der mit festem Chlorkalium (bzw. Kochsalz) gefüllt wird, um die Lösung gesättigt zu erhalten. Früher waren diese Zylinder in anderer Weise placiert (vgl. Fig. 6).

Die Zelledeckel bestehen aus Zement und werden mit Kitt, bestehend aus Steinkohlenteer, Asphalt und Schamotte, gedichtet. Durch die Deckel gehen Steinzeugröhren für den Abfluß des Chlorgases.

Die Kathoden bestehen teils aus den Wänden des eisernen Kastens, teils aus Eisenplatten, die zwischen den Anodenzellen eingesetzt werden. Der Abstand zwischen den Eisenplatten und den Kohleanoden beträgt etwa 10 cm.

Die Anoden können von Retortenkohle oder, vorteilhafter, von Achesons Graphit sein. In neuerer Zeit soll indessen „Griesheim Elektron“ Anoden von geschmolzenem Magnetit anwenden, ein nahezu unverwüstliches Material, dessen Leitungsvermögen indessen dem Graphit nachsteht, so daß die Spannung höher wird.

Die Salzlösung ist wie gewöhnlich gesättigt, d. h. etwa 5fach normale Kochsalzlösung.

Die Spannung wird bei Anwendung von Kohleanoden auf 3,9 Volt angegeben, einschließlich Spannungsverluste in den Zuleitern. Die Stromdichtigkeit ist angeblich nur etwa 2 Amp. pro Quadratdezimeter an der Anode.

Stromausbeute. In bezug auf die Stromausbeute zeigen die Diaphragmaverfahren, sofern sie nicht rationeller ausgeführt sind als nach vorstehender Beschreibung, einen Nachteil gegenüber dem Quecksilberverfahren, der im folgenden seinen Grund hat. Das im Kathodenraum gebildete Alkali wird, abgesehen von der Möglichkeit gewöhnlicher Diffusion, die nicht sehr bedeutend ist, in dem Maße, als es seiner Konzentration entspricht, an der Stromleitung teilnehmen und demnach zum Teil wieder verloren gehen. Demzufolge ist die Stromausbeute, die gleich zu Anfang nahezu 100 % beträgt, in ununterbrochenem Sinken begriffen. Es ist daher unökonomisch, zu arbeiten, bis das Kochsalz in der Kathodenlösung ganz in Natriumhydrat verwandelt ist, sondern man muß aufhören, wenn ein Bruchteil umgesetzt

ist, und die aus dem Kathodenraum abfließende Natronlauge ist daher stark salzhaltig — im Gegensatz zum Quecksilberverfahren, bei welchem direkt eine, praktisch gesprochen, salzfreie Lauge gewonnen wird. Für dieses Verfahren wird angegeben, daß, wenn eine Lauge mit 6,5 % Kaliumhydrat, demnach 1,2fach normale Lauge, abgezapft wird, die gleichzeitig 20—25 % Chlorkalium enthält, die Stromausbeute, auf fertige Produkte berechnet, etwa 81 % für Alkali und etwa 75 % für Chlor beträgt.

Dies ist indes nicht der einzige Übelstand. Wenn die Hydroxylionen in den Anodenraum zurückwandern, tritt hier teils Sauerstoffentwicklung, teils Bildung von Hypochlorit und Chlorat ein, wodurch der Angriff auf die Kohleanoden gesteigert wird. Die Griesheimer Fabrik soll beträchtliche Mengen Chlorat aufsammeln, besonders seitdem Magnetitelektroden eingeführt sind, wo noch mehr davon gewonnen wird; dies dürfte von der Überspannung für Sauerstoff an diesen Anoden herrühren. Das Aufsammeln dieses Nebenproduktes kann aber nicht als ein Vorteil dieser Methode angesehen werden, sondern ist nur ein Verfahren, um die Ungelegenheiten zu mildern. Von anderer Seite wird angegeben, daß der Gehalt an Hypochlorit und Chlorat nach einer gewissen Zeit konstant bleiben soll, weil diese Salze ihrerseits an der Kathode reduziert werden. Selbst wenn dies zutrifft, kann dieser Gehalt bei verschiedener Arbeitsweise verschieden sein und demnach, wenigstens wenn man Chlorkaliumlösung elektrolysiert, Chlorat ausgeschieden werden, da Kaliumchlorat relativ schwer löslich ist.

Wir werden jedoch im folgenden sehen, daß ein Diaphragma in rationellerer Weise angeordnet werden kann als in diesem Fall, so daß die Stromausbeute eben so groß wird wie bei dem Quecksilberverfahren und keine nennenswerten Mengen Hypochlorit und Chlorat entstehen, während außerdem der Salzgehalt in der abfließenden Lauge erheblich niedriger zu bringen ist als nach obigem Verfahren.

Der Hauptunterschied zwischen den Diaphragmaverfahren und den Quecksilberverfahren wird daher, wenn wir schon jetzt auch die rationelleren Diaphragmaanordnungen berücksichtigen, nur der, daß bei den Diaphragmaverfahren stets eine ziemlich stark salzhaltige Lauge gewonnen wird.

Dies ist von geringer Bedeutung, wenn die Lauge zu festem Natriumhydrat eingedampft werden soll, da schon beim Eindampfen auf etwa 40% Baumé das meiste Salz auskristallisiert und aufgesammelt werden kann.

Für direkte Anwendung der Lauge in der Zelluloseindustrie wiederum hat dies zur Folge, daß eine Eindampfung der Lauge (auf etwa 40 % Baumé) nötig wird für die Gewinnung des Salzes, bzw. um eine Anreicherung desselben in der Kochlauge zu verhindern. Da aber in einer Sodazellulosefabrik hinreichend Wärme für die Eindampfung zu Gebote steht, reduziert sich die Ungelegenheit auf Arbeitskosten für die Eindampfung und die Beschaffung eines Eindampfungsapparats. Diesem gegenüber steht für das Quecksilberverfahren die Kapitalauslage für Quecksilber.

Laut Angaben von Scheid u. a. arbeitete die Fabrik in Griesheim im Jahre 1896 mit etwa 2100 PS., und im Jahre 1893 wurde von derselben Firma eine Fabrik in Bitterfeld gegründet, die später auf etwa 4200 PS. erweitert wurde, beide mit Braunkohle als Kraftquelle. Ferner wird angegeben, daß dieselbe Firma zusammen mit den Konsolidierten Alkaliwerken in Westeregeln eine Fabrik in Westeregeln und für die Badische Anilin- und Sodafabrik-Aktiengesellschaft eine Fabrik in Ludwigshafen und zusammen mit der Société industrielle des produits chimiques in Paris eine Fabrik in La motte-Breuil, Dep. Oise, Frankreich (2000 PS.) und endlich eine Fabrik in Flix am Ebro in Spanien und eine bei Slaviansk in Rußland erbaut hat. Insgesamt werden nach Scheid 33 000 PS. für dieses Verfahren verwendet.

b) Die Asbestdiaphragmaverfahren.

α) Vertikales Diaphragma.

I. Mac Donalds Zelle. Diese Zelle, konstruiert von Frank Mac Donald, Roaring Spring, Pa., ist recht vollständig in der Literatur¹⁾ beschrieben, und bei meinem Besuch in der erwähnten Anlage konnte ich mich davon überzeugen, daß die Beschreibung in der Hauptsache richtig ist. Nachstehend werden noch eine Reihe ergänzender Auskünfte gegeben.

Der Elektrolyseur (Fig. 8a, 8b) besteht aus einem langgestreckten eisernen Kasten (L), in den eine Anodenzelle gebracht ist. Der eiserne Kasten, der mit einem eisernen Deckel versehen mit Öffnungen für

¹⁾ Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 21 (1905), oder Metallurgical and Chemical Engineering 8, 575 (1910).

die Wegleitung des Wasserstoffgases, bedeckt ist, hat eine Länge von 152 cm (5 Fuß), eine Breite von 30 cm (12 Zoll) und eine Höhe von 38 cm (15 Zoll) für eine Stromstärke von 400 Amp. Er ruht auf Porzellanfüßen zwecks Isolierung. Boden und Breitseiten der Anodenzone werden in einem Stück aus Zement (*c*) gegossen, und die Seiten bestehen aus Asbestdiaphragmen (*a*), an den Außenseiten gegen perforierte Eisenbleche gestützt, die mit dem eisernen Kasten elektrisch verbunden sind und als Kathoden dienen.

Die Salzlösung wird in den Anodenraum durch den Trichter *t* eingeführt und kann durch das Diaphragma nach den Außenabteilungen

Fig. 8 a.

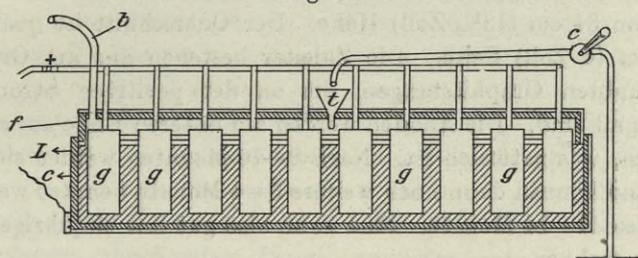
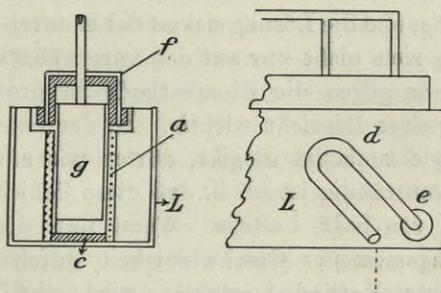


Fig. 8 b.



hinaussickern, von wo die Lauge durch den verstellbaren Glasheber *d* abgezapft wird. In die Anodenzone wird mehr Salzlösung eingeführt, als durch das Diaphragma passieren kann; der Überschuss fließt durch ein Abzugsrohr ab.

Man läßt demnach die Anodenlösung etwas höher stehen als die Kathodenlösung, wodurch das Asbestdiaphragma ein wenig gegen die Eisenplatte gepreßt und auf diese Weise gestützt wird. Dies ist, wie wir im folgenden sehen werden, allgemein die übliche Methode zur Stützung der mechanisch schwachen Asbestdiaphragmen. Indessen wird in der Regel nicht Asbest allein angewendet, sondern Mac Donald z. B. be-

streicht die von ihm angewendete, ganz dünne Asbestpappe mit Zement. Die Dauerhaftigkeit der Diaphragmen soll angeblich 8—9 Monate betragen können, worauf sie zu sehr durch den Schlamm verstopft sind und ausgewechselt werden müssen. Man sollte aber nicht mit einer längeren Dauerhaftigkeit als von 6 Monaten rechnen.

Der Deckel *f*, auf der Anodenzelle, mit Zufluß für Salzlösung, Abfluß für Chlor und Öffnungen für die Anoden, besteht aus Eichenholz, imprägniert mit Steinkohlenteer, gedichtet mit Zement und Teer. Wenn die Diaphragmen anfangen von Schlamm verstopft zu werden, ist die Druckdifferenz zu steigern, damit die Lösung eine gewünschte Zirkulationsgeschwindigkeit behält.

Die Anoden (*g*) bestehen aus einer Reihe Blöcke von Achesongraphit von 34 cm (13½ Zoll) Höhe. Der Querschnitt ist quadratisch mit 10 cm (4 Zoll) Seite. Die Zuleiter bestehen aus am Gipfelende eingeschraubten Graphitstangen, die an der positiven Stromschiene festgeklemmt sind. Die Anoden werden am unteren Ende am stärksten angegriffen, was natürlich ist. Nach 8—10 Monaten werden sie herumgedreht und können dann noch weitere 3—4 Monate benutzt werden, im ganzen also 11—14 Monate. Man kann also gut mit einjähriger Dauerhaftigkeit rechnen.

In dieser Zelle steht, wie erwähnt, die Anodenlösung höher als die Kathodenlösung, und die Lösung sickert daher durch das Diaphragma. Diese Vorrichtung zielt nicht nur auf den vorerwähnten Zweck ab, die Asbestpappe gelinde gegen die Eisenkathode zu pressen, sondern ist außerdem in doppelter Hinsicht wichtig. In der Schicht der Lösung, welche die Kathode zunächst umgibt, dürfen wir nämlich annehmen, daß der Umsatz vollständig ist, d. h. daß diese Schicht aus 5fach normaler Lauge, frei von Salz, besteht. Wenn nun diese Schicht kontinuierlich mit angemessener Geschwindigkeit durch das Diaphragma und die perforierte Kathode gedrückt wird, ist die abrinne Lauge weniger salzhaltig und die Stromausbeute gesteigert, weil das entstandene Natriumhydrat kontinuierlich aus dem Gebiet der Wirksamkeit des Stromes weggeführt wird. Solche Diaphragmen können wir zweckmäßig Filterdiaphragmen nennen, und in Mac Donalds Zelle haben wir das erste Beispiel eines solchen. Hulin's „Filterelektroden“ (vgl. z. B. das deutsche Patent 81 893 vom Jahre 1893), die aus porösen Kohlenplatten bestanden, welche gleichzeitig als Diaphragmen dienen sollten, scheinen der erste Entwurf zur Anwendung dieses Prinzips zu sein; sie sind jedoch, soviel man weiß, nicht in praktischen Gebrauch gekommen. Im folgen-

den werden wir Zellen kennen lernen, wo das Prinzip strenger durchgeführt und der Erfolg daher durchschlagender ist.

Das Elektrolyt besteht wie gewöhnlich aus gesättigter Salzlösung.

Die Spannung beträgt, wenn man mit neuen Anoden und neuen Diaphragmen anfängt, nur 3 Volt; die Stromdichtigkeit an den Anoden ist etwa 6 Amp. pro Quadratdezimeter. Die Spannung steigt nach und nach, was darauf beruht, daß die Anoden angegriffen und die Diaphragmen allmählich durch Schlamm verstopft werden. Sie darf bis 4 Volt steigen, bevor Anoden und Diaphragmen gegen neue ausgetauscht werden müssen. Die mittlere Spannung wird demnach 3,5 Volt.

Die Stromausbeute beträgt 82 %, sowohl in bezug auf Alkali als Chlor. Hierbei ist zu beachten, daß die Ziffern in diesem Fall sich auf die gewonnenen Quantitäten der Endprodukte, konzentrierte Lauge und Chlorkalklösung, beziehen. Verluste einerseits bei der Eindampfung der Lauge und der Ausscheidung des Salzes aus der konzentrierten Lauge und andererseits bei der Absorption des Chlors in Kalkmilch sind also einberechnet. Würde man, wie es wohl in der Regel geschieht, die Stromausbeute nach den Quantitäten der aus den Elektrolyseuren abgehenden Lauge und des entweichenden Chlorgases angeben, so würde sie etwas höher. Hieraus erhellt, daß die Ausbeute bei Mac Donalds Prozeß größer ist als der Wert, welcher für den Griesheimer Prozeß angegeben wird.

In bezug auf die Bildung von Hypochlorit und Chlorat hat Mac Donalds Prozeß früher Anlaß zu Bedenken gegeben, wenn er sich auch vermutlich stets mit Rücksicht auf die Vermeidung dieser Produkte günstiger gestaltet hat als der Griesheimer Prozeß. Dadurch, daß man mehr Salzlösung zirkulieren läßt, als durch die Diaphragmen zu gehen imstande ist, dürfte eine bedeutende Verbesserung erreicht sein, wenn auch Mac Donalds Verfahren in dieser Beziehung nach wie vor den Methoden mit radikalerer Anwendung des Filterprinzips etwas nachsteht, die im folgenden beschrieben werden.

Produkte. Über das Chlorgas ist nichts Besonderes zu bemerken.

Die von den Apparaten abrieselnde Lauge soll angeblich 12 Gewichtsprocente Natriumhydrat (NaOH) und ebenfalls etwa 12 Gewichtsprocente Kochsalz (NaCl) enthalten. Aus diesen Angaben wird das spez. Gewicht auf etwa 1,22 berechnet, entsprechend etwa 3,9fach normaler Lauge. Daraus folgt, daß das Verhältnis zwischen Salz und Natriumhydrat in der abgehenden Lauge sich weit günstiger gestaltet

als bei dem Griesheimer Verfahren. Die Mengen verhalten sich nämlich wie 1 : 1, während bei der Griesheimer Methode unter Benutzung von Kochsalz das Verhältnis auf ungefähr 3 : 1 eingeschätzt werden kann. Dies ist, wie bereits hervorgehoben, das zweite günstige Resultat des Filterdiaphragmaprinzips.

Ich habe, wie oben erwähnt, Gelegenheit gehabt, Mac Donalds Methode in Roaring Spring, Pa., in Betrieb zu sehen, wo sie in einer der Firma D. M. Bare u. Co., Roaring Spring, Pa., gehörenden Soda-zellulosefabrik angewendet wird.

Die Anzahl Zellen von oben beschriebener Größe (400 Amp.), die darin aufgestellt sind, beträgt 150 St. Sie sind auf 2 Serien, mit je 75 Zellen in jeder, verteilt. Der Gleichstromgenerator ist für 800 Amp. mal 150 Volt gebaut. Da die mittlere Spannung pro Zelle 3,5 Volt ist, wird demnach der Kraftverbrauch pro Zelle 1,4 KW. oder 1,9 PS.

Der Kraftverbrauch für die Elektrolyse beträgt demnach 150 mal 1,4 gleich 210 KW. oder 285 PS. Für den Betrieb von Eindampfungsapparaten, Pumpen usw. kommen noch etwa 40 PS. hinzu, so daß der totale Kraftverbrauch 325 PS. wird. Die Produktion ist 1560 kg Chlor und 1755 kg Natriumhydrat pro 24 Stunden, die gesamten Angaben auf fertiges Produkt (Chlorkalklösung und Lauge) berechnet.

Die Salzlösung wird in einem Eindampfungsapparat von Mac Donalds Konstruktion (Vakuum; einfacher Effekt) auf 41° Baumé eingedampft, wobei das allermeiste Kochsalz auskristallisiert. Der Eindampfungsapparat muß daher zum Aufsammeln des Salzes eingerichtet sein. Das ausgeschiedene Salz wird auf einem Filter gewaschen und geht dann wieder in die Fabrikation über. Die starke Lauge wird in einem Behälter gesammelt und, bevor sie zum Kochen des Holzes verwendet wird, verdünnt.

Das Chlorgas muß 4 Stück in Serie angeordnete Absorptionstürme durchlaufen, in denen es auf herabrieselnde Kalkmilch trifft, wodurch eine Chlorkalklösung entsteht. Zug wird durch Einblasen von Dampf am Gipfel des vierten Turmes hervorgerufen. Für die Zelluloseproduktion werden eine ganze Reihe verschiedener Holzarten angewendet, wie Ahorn (maple), Buche (beech), Kastanie (chestnut), Föhre (pine) und Tanne (hemlock; *Abies canadensis*). Pro 24 Stunden werden 55 000—60 000 lbs Zellulose oder 25—27 metrische tons produziert. Der Bedarf an Bleichmittel, als 34%iger Chlorkalk berechnet, wurde auf 15 % des Gewichts der Zellulose beziffert.

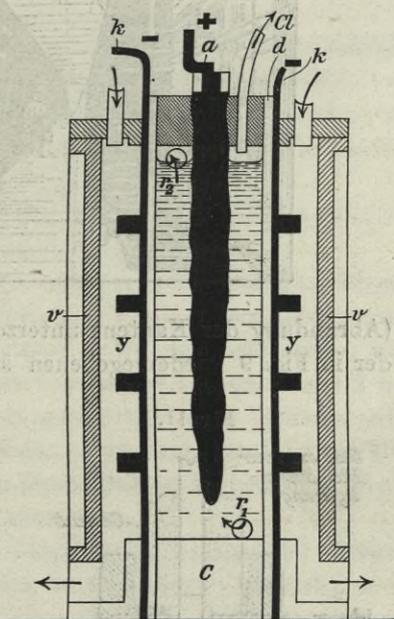
Die Fabrikation wird hier so betrieben, daß die produzierte Menge Zellulose der Menge gewonnenen Bleichmittels entspricht. Demzufolge

entsteht ein Mangel an kaustischem Natron im Betrage von etwa 30 %; er wird gedeckt durch Ankauf von Soda, welche kaustiziert wird. Mac Donalds Prozeß ist in Roaring Spring 8 Jahre hindurch in Betrieb gewesen. Für metallurgische Zwecke (Goldextraktion durch Chlor) wurde er von der United States Reduction and Refining Co., Colorado Springs, Col., benutzt. Nach den Auskünften, die ich von dort erhielt, ist er jetzt durch Cyanidextraktion ersetzt. Eine Anlage nach der Methode findet sich auch bei Mount Morgan, Queensland, Australien. Auch dort wird nur das Chlor, in Form von Chlorwasser, gesammelt, das mutmaßlich zur Goldextraktion dient.

2. Hargreaves und Birds Zelle. Diese Zelle ist älter als die von Mac Donald (Hargreaves und Birds ältestes Patent ist das englische Patent 18 039 vom Jahre 1892), dürfte aber mit Rücksicht auf die Anordnung des Diaphragmas als rationeller anzusehen sein. Sie ist bereits im Jahre 1902¹⁾ in der Literatur beschrieben worden, und die in der Praxis angewendeten Apparate stimmen bis auf ziemlich unwesentliche Details mit dieser Beschreibung und der später von Kershaw gebrachten²⁾ überein. Die Konstruktion ist aus der schematischen Fig. 9 und Fig. 10 ersichtlich.

Die Anoden (a) bestehen aus Kohle. Da der Elektrolyseur ausgearbeitet wurde, bevor noch Achesongraphit allgemeiner in Gebrauch gekommen war, wird für die Anoden sog. Retortenkohle angewendet, die sich in den Leuchtgasretorten bildet. Diese Retortenkohle, die durch Zersetzung von bei der Destillation der Steinkohle sich bildenden Kohlenwasserstoffen entsteht, setzt sich bekanntlich als etwa 2,5 cm dicke Schicht am Dach der Retorte an und nimmt

Fig. 9.



¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 8, S. 213 (1902).

²⁾ Kershaw, Die elektrochem. u. elektrometall. Industrie Großbritanniens, Monogr. über angew. Elektrochemie Bd. 28 (1907).

die Form der Retorte an, d. h. bildet eine bis 1,5 m lange und etwa 25 cm breite Platte, die in der Breitenrichtung nach der Form der Retorte etwas gebuchtet ist. Sie wird nur einer gelinden Bearbeitung

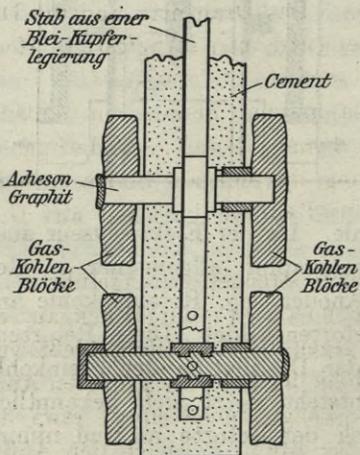
Fig. 10.



(Abrundung der Kanten) unterzogen. Die Anzahl der Anoden ist bei der in Fig. 9 wiedergegebenen älteren Konstruktion 5 in jeder Zelle.

Der Zuleiter besteht aus einem Kupferstab, festgegossen mit Blei. Die Zuleiter sind durch einen Zementanstrich und der eigentliche Kontakt ist durch Zement und Öl geschützt. Kershaw hat eine neuere Anordnung der Anoden beschrieben, die in Fig. 11 wiedergegeben ist.

Fig. 11.



Wie aus der Figur ersichtlich, sind die Retortenkohlen auf Hochkante gestellt, mit horizontaler Längsrichtung und befestigt an horizontalen Stäben von Achesongraphit, welche ihrerseits an einem vertikalen Zuleiter, bestehend aus einem dicken Stab aus einer Blei-Kupferlegierung, befestigt sind. Dieser Zuleiter ist nebst den Graphitstäben zum Schutz gegen das Chlor in einen Zementpfeiler eingebettet.

Eine der Veranlassungen, weshalb diese Anordnung eingeführt ist,

dürfte die Notwendigkeit sein, den Spannungsfall in den nicht besonders gut leitenden Retortenkohlen zu verringern; dieser Spannungsfall wird nämlich recht bedeutend, wenn die Kohlen mit vertikaler Längsrichtung aufgehängt werden.

Retortenkohle dürfte einen 6—8mal so niedrigen Preis pro Kilogramm bedingen wie Achesongraphit, der 1—1,20 Kronen pro Kilogramm kostet, aber in allen übrigen Fällen, die mir bekannt sind, wird jetzt Achesongraphit als Anodenmaterial vorgezogen; auf die Vorzüge desselben werden wir weiter unten zurückkommen (unter „Einige allgemeine Bemerkungen usw.“).

Die Stromdichte an den Anoden wird mit Hilfe der nachstehend angegebenen Abmessungen des Elektrolyseurs berechnet, und zwar da die Anoden die Querschnittfläche der Zelle nahezu ausfüllen, auf etwa 3,25 Amp. pro Quadratdezimeter bei einer Stromstärke von 3000 Amp.; sie ist demnach recht niedrig.

Salzlösung strömt unten ein und rinnt oben ab durch die Röhren r_1 und r_2 . Chlor entweicht durch das Rohr C_1 .

Ein Filterdiaphragma (d) wird angewendet. Das Diaphragma selbst besteht laut älterer Angabe (1902) aus 3 mm dicker Asbestpappe, imprägniert, möglicherweise mit Zement. An der Außenseite wird dasselbe durch ein mit Kupferstangen verstärktes Drahtnetz aus 2 mm Kupferdraht, das als Kathode (k) dient, gestützt. Durch Walzen werden die Knoten im Drahtnetz plattgedrückt. Das Drahtnetz und die Diaphragmen sind an einem oben offenen Zementrahmen (c) befestigt. Heutzutage wird Eisen anstatt Kupfer angewendet.

Die Lauge sickert durch das Diaphragma heraus; im äußeren Raum (y) befindet sich indessen hier keine Lösung, sondern er ist leer, bis auf ein kleines Quantum Lösung, das sich am Boden befinden kann. Die Außenwände des äußeren Raumes bestehen aus Gußeisen (v).

Hier ist demnach das Filterprinzip strenger durchgeführt. Da sich außen davor keine Salzlösung befindet, wird der Druck auf das Diaphragma größer, so daß es kräftig gegen die Kathode gepreßt wird, und zwar um so mehr, da die innere Höhe der Zelle bei größeren Apparaten etwa 1,5 m beträgt. Die innere Länge derselben ist etwa 3 m und die innere Breite etwa 35 cm. Die Breite zwischen den Außenwänden der äußeren Kammern ist 75 cm. Der Elektrolyseur hat also hier die Form eines hohen und schmalen Troges. Die Dimensionen dieser Zelle dürften wesentlich durch die Form der Retortenkohlen bedingt sein. Die Bearbeitung der Retortenkohlen ist nämlich schwierig,

weil sie sehr hart sind, und deshalb ist es wünschenswert, dieselben in möglichst unveränderter Gestalt anwenden zu können.

In die Außenräume, die nur etwa 25 mm weit und demnach viel schmaler als nach der schematischen Fig. 9 sind, wird Wasserdampf und Kohlensäure eingeblasen, wodurch die Lauge von der Kathode hinuntergespült und gleichzeitig Soda gebildet wird. Die letztere Maßnahme erscheint sonderbar, da die Soda einen niedrigeren Wert hat als Natriumhydrat. Falls das Einblasen von Kohlensäure, welche die Stromausbeute etwas aufbessern dürfte, tatsächlich noch immer in Fabriken angewendet wird, die für Verkauf arbeiten, würde dies nur dadurch zu erklären sein, daß die durch die Eindampfung der Lösung zur Kristallisation gebrachte Soda (Kristallsoda) einen höheren Wert pro Äquivalent besitzt als kalzinierte Soda. In Verbindung mit der Zelluloseproduktion wird Kohlensäureeinblasen nach wie vor angewendet und bedingt, wie nächstehend besprochen wird, hier keine nennenswerte Ungelegenheit.

Die Dauerhaftigkeit der Diaphragmen wurde im Jahre 1902 auf etwa 70 Tage angegeben, was für ein so kostbares Material, wie es 3 mm dicke Asbestpappe ist, eine kurze Zeit darstellt. Diese Angabe gilt jedoch für die Anwendung von direkt aus der Erde aufgepumpter, nicht gereinigter Salzlösung. Später hat man gelernt, so zu verfahren, daß die Diaphragmen bedeutend länger vorhalten.

Der Elektrolyt ist gesättigte Salzlösung und seine Temperatur wird auf $+ 85^{\circ}$ angegeben.

Die Spannung soll etwa 4,5 Volt pro Zelle betragen, Zuleitungsverluste einberechnet.

Die Stromausbeute wird auf 91—92 % (Kershaw) angegeben, und $\frac{2}{3}$ des Salzes werden nutzbar gemacht.

Produkte. Über das Chlorgas ist nichts Besonderes zu bemerken, als daß es angeblich 39%igen Chlorkalk geben kann, ungeachtet, daß Kohleanoden angewendet werden. Dies dürfte so zu deuten sein, daß sich bei Anwendung eines rationellen Filterdiaphragmas wenig Sauerstoff resp. Kohlensäure an der Anode bildet. Die ausrinnende Lauge enthält 150 g wasserfreie Soda (Na_2CO_3) pro Liter.

Seit 1902 wird das Verfahren von der General Electrolytic Company, Middlewich, Cheshire, England, benutzt. Die Anlage bestand 1907 aus etwa 250 Zellen, geordnet in Serien zu 14 Zellen. Die Spannung betrug 60 Volt pro Serie oder etwa 4,5 Volt pro Zelle, da eine Zelle gewöhnlich ausgeschaltet ist. Die Stromstärke war im Jahre 1902 2100 Amp. pro Zelle. Die Kraft wird aus Bren-

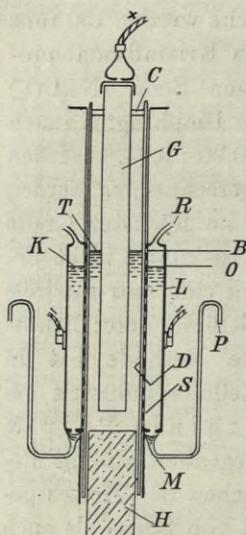
stoff erzeugt, und der totale Kraftbetrag ist etwa 2000 PS. Das Salz wird direkt aus Salzquellen gepumpt. Pro Woche werden 150 tons Chlorkalk (nicht hochprozentig) und etwa 250 tons Kristallsoda produziert. Das Verhältnis zwischen Gewichtsmengen Soda (Na_2CO_3) und Salz in ausrinnender Lauge ist bei einem neuen Diaphragma (nach 36 Stunden) 10,4 : 0,1 und später (nach 40 Tagen) 10,90 : 0,94. Werden die Proportionen auf Natriumhydrat und Salz umgerechnet, so werden sie 7,9 : 1 und 8,75 : 1. Die Lauge sollte demnach im höchsten Grade salzfrei sein — eine Angabe, die aber durch die Auskünfte nicht bestätigt wird, die ich von anderer Seite erhielt. Um eine sehr salzfreie Lauge zu erhalten, muß man daher vermutlich mit besonderer Behutsamkeit arbeiten (langsames Durchsickern). Diese Methode hat in Amerika eine umfangreiche Anwendung in der Zelluloseindustrie gefunden, nämlich bei den Anlagen der West-Virginia Pulp & Paper Company. Von diesen hatte ich Gelegenheit die in Mechanicville, N. Y., zu sehen, wo die Soda zum Kochen des Holzes gebraucht und Chlorkalklösung zum Bleichen sowohl von Soda- als auch von Sulfitzellulose hergestellt wurde.

Aus der sodahaltigen Lösung kann das Kochsalz nicht durch Eindampfen bequem abgesondert werden, sondern es muß beim Kaustizieren und Kochen mitgehen. Man hat hier also mit einem etwas höheren Salzverbrauch zu rechnen als bei den übrigen Prozessen, wo Natriumhydratlösung gewonnen wird.

Daß dieser Prozeß, der demnach nur eine Sodalösung abgibt, trotzdem mit Vorteil in der Zelluloseindustrie angewendet werden kann, beruht darauf, daß die Hauptmasse der nach dem Kochen wiedergewonnenen Soda doch kaustiziert werden muß, und daß es demnach kaum merklich höhere Kosten verursacht, wenn das Quantum Soda, das kaustiziert werden soll, um den Betrag vermehrt wird, welcher der zur Deckung der Verluste zugeführten Soda entspricht, d. h. etwa 10 % des ganzen Quantums.

Die West-Virginia Pulp & Paper Co. hat 9 verschiedene Zellulosefabriken mit einer gesamten täglichen Kapazität von 900 short tons. Diese liegen in Mechanicville, N. Y., Tyrone und Williamsburg in Pennsylvanien, Luke in Maryland, Piedmont, Davis, Cass und Spruce in West-Virginia, sowie Covington in Virginia. Bei diesen ist die elektrolytische Darstellung von Soda und Chlorkalklösung nach dem Prozesse von Hargreaves & Bird eingeführt in den Anlagen in Mechanicville, Tyrone, Piedmont und Davis, während außerdem die Fabrik in Williamsburg konz.

Fig. 12.



Chlorkalklösung von Tyrone erhält. 5 von den 9 Fabriken der Gesellschaft beruhen demnach auf dieser Methode.

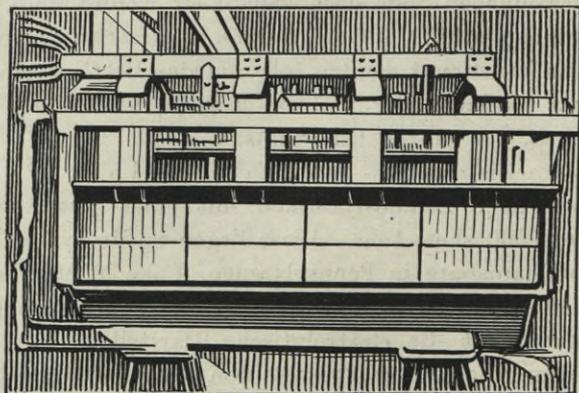
In Frankreich hat die Société de Saint-Gobain eine entsprechende Fabrik von 500 PS. in Chancey (nach Pitaval) errichtet, und in Österreich wird diese Methode von der Zellulosefabrik Brigl & Bergmeister in Nicklasdorf angewendet. Ferner wird sie in der Anlage des norwegischen Sägewerkvereins in Fredrikshald durchgeführt, und auch in Spanien und in Deutschland soll es je eine derartige Anlage geben.

3. Townsends Zelle. Diese Zelle weicht von Hargreaves und Birds Zelle eigentlich nur dadurch ab, daß die Einleitung von Wasserdampf und Kohlensäure in die Außenräume wegfällt, während außerdem die Außenräume

nicht leer, sondern mit Petroleum gefüllt sind, durch welches die ausickernde Natronlauge herabsinkt und sich am Boden ansammelt. Die eigentliche Aufgabe des Öles soll darin bestehen, durch Kapillarwirkung das schnelle Abtropfen der Natronlauge zu fördern, damit sie nicht an den Kathoden hängen bleibt und so in erheblichem Grade Gelegenheit findet, sich an der Stromleitung zu beteiligen, was Stromverluste wie auch Bildung von Hypochlorit und Chlorat zur Folge hat. Außerdem ist es natürlich im allgemeinen wesentlich vorteilhafter, Natriumhydrat zu gewinnen, als nur Soda zu erhalten.

Es wird demnach Natriumhydratlösung produziert anstatt Soda-lösung. Die Zelle ist in der Literatur¹⁾ beschrieben. Ich habe

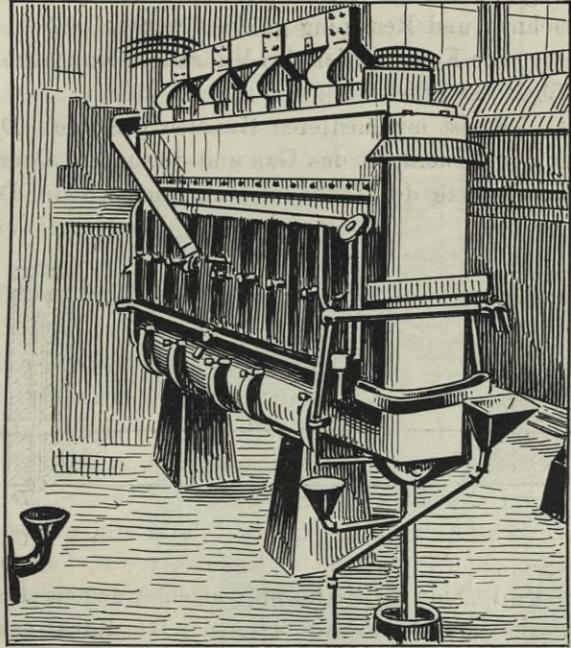
Fig. 13.



¹⁾ Electrochemical Industry 5, 209 (1907) und 7, 313 (1909).

die Zelle in der Fabrik der *Hooker Electrochemical Company* in *Niagara Falls, N. Y.*, in Betrieb gesehen, worüber mehr weiter unten, und habe feststellen können, daß die publizierte Beschreibung im großen ganzen korrekt ist. Die Konstruktion und das Aussehen der Zelle ist aus Fig. 12, 13, 14 ersichtlich.

Fig. 14.



Die Anoden bestehen aus Platten von *Achesongraphit*, *G*, verbunden mit der positiven Stromschiene (+). *C* ist der Deckel (von Zement) der Elektrolysenabteilung, und *D* sind die Diaphragmen von ungefähr derselben Konstruktion wie in *Hargreaves* u. *Birds* Zelle. Die perforierten Eisenkathoden

(*S*) sind mit den Außenwänden *I* (von Eisenblech) und der negativen Stromschiene (—) verbunden. Der Abstand zwischen Anode und Kathode scheint nur etwa 10 mm zu betragen. Der Boden und die Breitseiten der Zelle sind von Zement (*H*, Fig. 12; vgl. Fig. 13). Die Elektrolysenabteilung enthält gesättigte Salzlösung (*T*) und die Außenräume Petroleum (*K*). Die Alkalilösung sammelt sich in der Rinne *M* und fließt dann durch den Heber *P* ab. Zufluß und Abfluß von Salzlösung in der Elektrolysenabteilung werden so reguliert, daß eine bestimmte Niveaudifferenz (*B-O*) zwischen *T* und *K* aufrechterhalten wird. Je nach der Größe dieser Niveaudifferenz kann die Durchsickerungsgeschwindigkeit und damit die Stärke der Lauge gemäß der angewendeten Stromstärke reguliert werden. Wie diese Regulierung vor sich geht, wird nachstehend besprochen. *R* ist der Abfluß für das Wasserstoffgas.

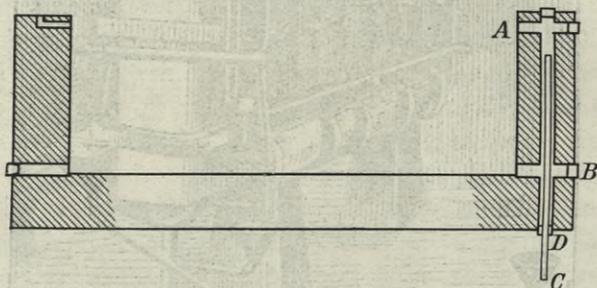
Zellen für 2000—2300 Amp. (Fig. 13 und 14) sind etwa 2,4 m

(8 Fuß) lang, 0,9 m (3 Fuß) hoch und 30 cm (12 Zoll) breit. Am Zementkörper *H* werden die Kanten der Eisenblechwände *I* mittels eiserner Krampen festgeklemmt (s. Fig. 14); Gummipackung wird zwischen den Eisenblechkanten und dem Zementkörper zwecks Dichtung angebracht. Durch Lösen der Krampen kann die Zelle zur Untersuchung und Reinigung geöffnet werden.

Die Konstruktion des V-förmigen Zementkörpers *H* ist aus Fig. 15 näher ersichtlich.

Er ist mit mehreren Kanälen versehen. Der obere Querkanal *A* ist der Ausfluß für das Gas und der untere Querkanal *B* ist bestimmt, die Spülung des Zellbodens zu ermöglichen. Die in den Kautschuk-

Fig. 15.



stößel *D* eingesetzte Glasröhre *C* kann aufwärts und abwärts verschoben werden, und hierdurch wird das Niveau *B* der Salzlösung reguliert, die durch *C* abfließt (vgl. Fig. 15), nunmehr wird jedoch

sowohl Chlor als Salzlösung in einer gemeinsamen Leitung abgezogen, worin sie sich nachher trennen. Der Kanal nach oben links ist offenbar Zufluß und der Kanal nach unten links ist mutmaßlich nebst *B* für die Spülung bestimmt. Die beiden Trichter (von Eisenblech), sichtbar am vorderen Ende der Zelle in Fig. 14, dienen dazu, die aus den beiden Außenräumen kommenden Strahlen von Lauge aufzufangen. Der Verlust an Petroleum durch Verdunstung und Verschütten soll angeblich in einer großen Anlage nur den Wert von ein paar Dollars pro Tag ausmachen.

Das Diaphragma besteht aus Asbestgewebe, dessen Poren mit einer Mischung (Dr. Baekelands Patent) von Eisenoxyd, Asbestfasern und kolloidalem Eisenoxydhydrat gefüllt sind. Diese Mischung wird mit einem Pinsel aufgetragen. Wenn das Diaphragma ausgebessert werden soll, wird die Oberfläche abgebürstet und mit Wasser gespült, worauf eine neue Schicht der Mischung aufgetragen wird. Diese Manipulation nebst der übrigen Reinigung der Zelle wird in der Praxis laut Angabe alle vier oder fünf Wochen vorgenommen. Möglich ist doch, daß diese Angabe Arbeit mit nicht chemisch gereinigter Salzlösung annimmt.

Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der Graphitanoden wird von der Hooker Electrochemical Co. angegeben, daß sie 8 Monate aushalten; die Stromdichte ist jedoch ziemlich hoch (vgl. unten „Einige allgemeine Bemerkungen“).

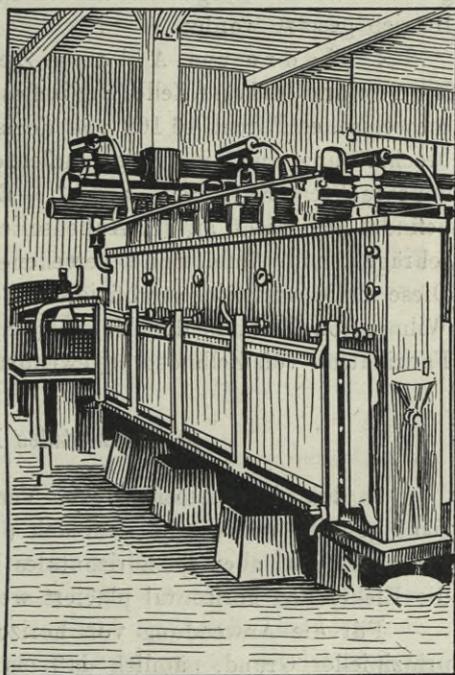
Die ausfließende Salzlösung hat angeblich das spez. Gewicht 1,18 und soll auf das spez. Gewicht 1,2 (gesättigte Lösung) gebracht werden. Da sie ein gut Teil aufgelöstes Chlor enthält, kann sie nicht in Metallgefäßen saturiert werden; die Saturierung soll angeblich nach B a e k e l a n d s amerikanischem Patent

Nr. 844 314 erfolgen. Die abfließende Salzlösung ist so heiß, daß Wärme bei der Saturierung nicht zugeführt zu werden braucht, vielmehr kommt die Lösung mit einer Temperatur von 50—60° zurück. Die Spannung betrug bei der Hooker Electrochemical Co. etwa 4 Volt pro Zelle bei neuen Diaphragmen, und 5 Volt pro Zelle, wenn die Diaphragmen anfangen, alt zu werden, durchschnittlich also 4,5 Volt. Die Stromdichte (an den Anoden) betrug 13—16 Amp. pro Quadratdezimeter (120 bis 150 Amp. pro Quadratfuß) und teilweise werden noch größere Zellen (für 5000 Amp.) angewendet. Man hoffte indessen die Spannung auf 3,2—4 Volt oder durchschnittlich 3,6 Volt redu-

zieren zu können. Die Stromausbeute wurde auf 95—96% angegeben, gleich für Alkali und Chlor. Die Temperatur in den Zellen war 70°. Spannung, Stromstärke und damit auch die Stromausbeute können im übrigen innerhalb recht weiter Grenzen variiert werden, so daß die Wahl der Spannung und damit der Stromstärke und des Stromnutzens nach dem Kraftpreise abgepaßt werden kann.

Wie bereits erwähnt, kann die Stärke des Alkalis durch Regulierung der Durchsickerungsgeschwindigkeit verändert werden. Man kann daher Lauge mit bis 250 g Natriumhydrat pro Liter (6,25fach

Fig. 16.



normal) produzieren. Gewöhnlich wird Lauge mit 150—200 g NaOH pro Liter (3,75—5fach normal) gewonnen; sie enthält das gleiche Gewicht Salz pro Liter. Demnach wird das Verhältnis zwischen Salz und Natriumhydrat 1:1, ebenso wie nach Mac Donald.

Die Hooker Electrochemical Company arbeitet in Niagara Falls mit 5000 PS. Wechselstrom. Die Produkte sind fester Chlorkalk und festes Natriumhydrat, welche verkauft werden. Man arbeitete 1912 an einer Zelle für 10 000 Amp., in welcher man auch niedrigere Spannung erreichen zu können hoffte; wie oben erwähnt, sind in der Zeit, wo dies geschrieben wird, sogar Zellen von nicht weniger als 16 500 Amp. in Betrieb gesetzt worden.

4. Moore und Allens Zelle. Zu dieser Gruppe gehört Moore und Allens Zelle (englisches Patent 4269 vom Jahre 1900 und schwedisches Patent 16 162 von demselben Jahre). Laut der Patentbeschreibung sind die an der Außenseite der vertikalen Diaphragmen angebrachten Kathoden „porös“. Ein Sammelraum für das Alkali befindet sich nicht an der Außenseite, sondern dieses sickert an einem schrägen, mit Abflußrinne versehenen Bodenblech von Eisen herab. Diese Zelle wird in modifizierter Form bei Delaware Mills, Wilmington, Del., in den Vereinigten Staaten in Verbindung mit der Fabrikation von Zellulose angewendet. Fig. 16 zeigt dieselbe.

β) Horizontales Diaphragma.

In den bisher beschriebenen Verfahren war das Diaphragma vertikal gestellt, ebenso wie demnach auch die Elektroden. In einigen Prozessen wird aber ein horizontales Diaphragma benutzt, wobei auch die Elektroden horizontal placiert werden müssen.

Für die Anwendung von horizontalen Diaphragmen spricht ein prinzipieller Grund, nämlich daß man sich dadurch das verschiedene spezifische Gewicht zunutze machen kann, das Anoden- und Kathodenlösung während der Elektrolyse erhalten, so daß man die beiden besser voneinander scheiden kann.

An der Anode entweicht Chlor in Gasform, und in der Lösung befindliche Natriumionen wandern von hier nach der Kathode. Die Anodenlösung verliert demnach Chlornatrium und wird leichter als die ursprüngliche Lösung.

Nach der Kathode wandern Natriumionen und von da fort Chlorionen. Nehmen wir an, daß eine so große Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passiert hat, wie erforderlich ist, um 1 Grammäquivalent Koch-

salz zu spalten, so sind hierbei, da die Chlorionen sich 1,5-mal schneller bewegen als die Natriumionen, 0,6 Grammäquivalente Chlorionen aus dem Kathodenraum ausgewandert und 0,4 Grammäquivalente Natriumionen eingewandert. Durch die Auswanderung der Chlorionen hat der Kathodenraum, da das Äquivalent des Chlors = 35,5 ist, 0,6 mal $35,5 = 21,3$ g an Gewicht verloren. Aber die bei der Auswanderung der Chlorionen zurückgebliebenen Natriumionen, also 0,6 Grammäquivalente, nebst den eingewanderten 0,4 Grammäquivalenten Natriumionen, also insgesamt 1 Grammäquivalent Natriumionen, sind nach der Entladung an der Kathode in Natriumhydrat übergeführt worden, das in der Kathodenlösung verbleibt. Hier ist demnach 1 Grammäquivalent = 40 g Natriumhydrat entstanden, um welche das Gewicht der Kathodenlösung vermehrt ist. Das Resultat wird also:

Gewichtsvermehrung durch Bildung von Natriumhydrat . . .	40 g
Gewichtsverminderung durch Auswanderung von Chlor . . .	21,3 „
Resultierende Gewichtsvermehrung in der Kathodenlösung	18,7 g

Hieraus geht hervor, daß die Kathodenlösung schwerer wird als die ursprüngliche Lösung, und da natürlich gleichzeitig die Anodenlösung leichter wird, muß, wenn dieses Verhältnis zur Scheidung von Anoden- und Kathodenprodukt ausgenutzt werden soll, die Kathode unter dem Diaphragma und die Anode oberhalb desselben plaziert werden.

Im praktischen Gebrauch kommt indessen dieser prinzipielle Grund zugunsten der horizontalen Diaphragmen wenig oder gar nicht zur Geltung. Teils ist nämlich die Stromausbeute bei vertikalen Filterdiaphragmen bereits so hoch, daß in dieser Hinsicht kaum etwas zu gewinnen übrig ist, teils dürfte sich im allgemeinen eine Zelle mit vertikalen Elektroden und Diaphragmen leichter nachsehen und reinigen lassen. Horizontale Diaphragmen sind indessen schon seit langem in Vorschlag gebracht worden und auch im Gebrauch.

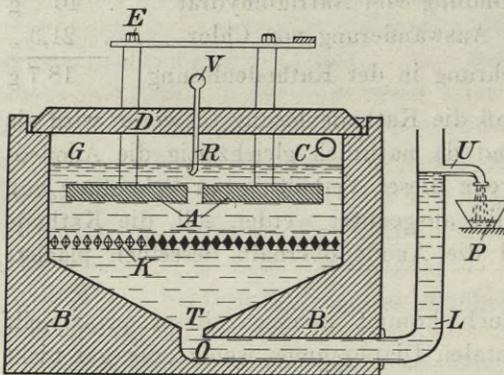
1. Le Sueurs Zelle. Eine Beschreibung derselben existiert, so viel ich weiß, nur in der Patentliteratur (englisches Patent 5983 von 1891, das zugleich eines der ältesten bildet, wo horizontale Diaphragmen befürwortet werden)¹⁾. Laut der Patentbeschreibung ruht ein Asbestdiaphragma unmittelbar auf einer Eisenkathode, und oberhalb des Diaphragmas sind Kohleanoden plaziert — gerade wie in der nachstehend ausführlich beschriebenen Zelle von Siemens &

¹⁾ Le Sueur hat auch Patent auf eine Quecksilberzelle, z. B. das amerikanische Patent Nr. 676 531 vom Jahre 1901.

Halske. Das Diaphragma ist etwas schräg, um Abfluß für den Wasserstoff zu gewähren. Le Sueurs Zelle wird in modifizierter Form von Burgess Sulphite Fibre Co., Berlin Falls, N.H., in den Vereinigten Staaten angewendet. In dieser Anlage, die 3500 PS. für Elektrolyse verbraucht, wird pro Woche eine Quantität Chlorkalklösung, entsprechend etwa 300 metrischen tons 35%igen Chlorkalks, produziert. Die Chlorkalklösung dient zum Bleichen von Sulfitzellulose, wovon etwa 360 metrische tons pro Tag hergestellt werden. Das Alkali wird verkauft.

2. Carmichaels Zelle. Zu demselben Typus gehört Carmichaels Zelle, die von der S. D. Warren Paper Co., Portland, Me., in Verbindung mit Zelluloseproduktion angewendet wird (eng-

Fig. 17.



lisches Patent 8061 vom Jahre 1894). Einige aus dem Jahre 1902 stammende Auskünfte betreffs dieser Zelle sind von Haber erteilt worden (s. Billiter, Monogr. über angew. Elektrochemie Nr. 43 S. 141).

3. Billiters Zelle. Diese Zelle ist von J. Nußbaum in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 19, S. 17 ff., beschrieben worden. Vom Schilderer wird

sie der dritten Gruppe von Elektrolyseuren (vgl. nachstehend das „Glockenverfahren“) zugeteilt; da sie sich aber im Prinzip eng an Le Sueurs Zelle anschließt, habe ich es für richtiger gehalten, sie zur zweiten Gruppe¹⁾ zu rechnen.

Nach Nußbaum ist die Konstruktion folgende (s. Fig. 17).

Die Zerlegungszelle besteht aus einem Betongefäß B, dessen vertikale Wände an den Stellen, wo sie mit Chlorgas oder Chlorlösung in Berührung kommen, zweckmäßig mit Steinplatten verkleidet werden. Die Zelle wird durch den Deckel D geschlossen, worin die Anoden A von Achesongraphit befestigt sind. E ist die positive Stromschiene.

¹⁾ Ähnliche Anordnungen sind patentiert von Richardson (engl. Pat. 5694 vom Jahre 1893), Thofehrn (deutsches Pat. 81 792 vom Jahre 1894) und Bein (deutsches Pat. 107 917 vom Jahre 1898) u. a. m.

Die Kathoden bestehen aus Eisenstäben *K*. Um ein Umrühren des Elektrolyten durch aufsteigendes Wasserstoffgas zu verhindern, werden über die Kathodenstäbe in einem gewissen Abstand Asbestgewebe oder (über jeden einzelnen Eisenstab) Asbestschläuche gespannt, ohne daß diese, ebensowenig wie das Asbestgewebe, direkt an den Kathoden anliegen. Durch die Schläuche bzw. das Gewölbe von Asbestgewebe, das eine bestimmte Neigung wie in Le Sueurs Zelle zu haben scheint, strömt das Wasserstoffgas seitlich ab. Ferner wird als ein Vorzug hervorgehoben, daß sich Schlamm am Asbestgewölbe resp. an den Schläuchen nicht ansammelt, sondern herabgleitet, weshalb man die Zelle nicht oft zur Reinigung zu öffnen braucht, selbst wenn nicht gereinigtes Salz angewendet wird.

Frische Salzlösung wird durch das Speiserohr *V* zugeführt. Die Natronlauge fließt durch den Kanal *O*, das Steigerohr *L* und den Randabfluß *U* in die Sammelrinne *P* ab. Das Chlorgas entweicht durch das Rohr *C*.

Die Zelle wird nach Nußbaum in der Papierfabrik in Gratwein, Steiermark, angewendet. Es heißt, daß sie bei fünfwöchigem Probetrieb durchschnittlich 93,8 % Stromnutzen gewährte — offenbar nach direkt abgehenden Produkten gerechnet. Die Spannung war im Durchschnitt nur 3,12 Volt. Um eine so niedrige Spannung zu erreichen, muß man ersichtlich eine sehr niedrige Stromdichte anwenden; die Größe derselben ist leider nicht angegeben. Dies dürfte auch nötig sein, um Erhitzung und dadurch bedingtes Umrühren des Elektrolyten zu vermeiden. Die Diaphragmen sollen nämlich hier nur so dicht sein, wie erforderlich ist, um die Wasserstoffgasblasen zu verhindern, nach aufwärts zu steigen. Die Scheidung von Anoden- und Kathodenprodukt wird also hier durch den Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen Anoden- und Kathodenlösung zuwege gebracht, und dies ist der Grund, weshalb Nußbaum das Verfahren zur dritten Gruppe zählt. Mit dem Glockenverfahren dürfte der Apparat die Unannehmlichkeit teilen, die von der äußerst niedrigen Stromdichtigkeit herrührt, nämlich sehr viel Platz einzunehmen (vgl. unten betreffend das Glockenverfahren; die Stromdichte für dasselbe wird auf nur 1,5 Amp./dm² angegeben).

Die bei dem Probetrieb in Gratwein gewonnene Lauge soll angeblich „bis 12,5 % Natriumhydrat“ enthalten haben; der Salzgehalt ist nicht angegeben.

4 Siemens & Halskes Zelle. Auch diese Zelle wurde von J. Nußbaum¹⁾ geschildert.

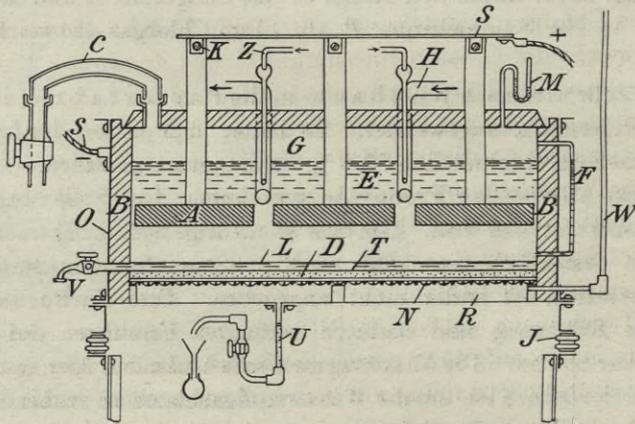
¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 19, 12 (1913).

Die Beschreibung lautet mit einigen Änderungen und Zusätzen wie folgt (s. Fig. 18).

Der Elektrolyseur besteht aus einem flachen Eisenkasten *O*, dessen vertikale Wände *B* entweder mit Beton, Sandstein, Granit oder dergleichen ausgekleidet sind oder auch direkt aus diesem Material hergestellt werden. Wenn Beton gewählt wird, ist es zweckmäßig, ihn durch eine Verkleidung von Steinplatten vor dem Angriff durch Chlor zu schützen.

Der Stromzuleiter (*S*) für die Kathode wird direkt an den eisernen Kasten angeschlossen, der auf Isolatoren *J* ruht. Die Kathode besteht aus einem möglichst feinmaschigen Drahtnetz *N*, von etwa 3—4 mm Eisendraht. Dieses Drahtnetz ruht auf niedrigen Stützen in

Fig. 18.



einem kleinen Abstand vom Boden des Eisenkastens, ist demnach horizontal placiert und steht in leitender Verbindung mit dem Eisenkasten. Auf dem Drahtnetz liegt ein möglichst dichtes Asbestgewebe *T*, das ohne organische Bindemittel hergestellt ist, um hinreichende Alkalibeständigkeit zu erzielen. Das eigentliche Diaphragma *D* besteht aus einer teigförmigen Mischung von feingepulvertem Schwerspat, Asbestfasern und Wasser, bzw. Salzlösung, die auf das Asbestgewebe gestrichen wird.

In etwa 6 cm Abstand über dem Diaphragma sind die Anodenplatten *A* von Achesongraphit angebracht. Sie werden von am Deckel befestigten Graphitstäben getragen, welche durch die Kontakte *K* mit dem positiven Stromzuleiter *S* verbunden sind.

Der Elektrolyt wird bei diesem Verfahren in der Weise erwärmt,

daß warme Salzlösung durch U-förmige Steinzeugröhren *H* zirkuliert, deren unterer horizontaler Teil zwischen den Anodenplatten angebracht wird. Unterhalb der letzteren dürfen die Steinzeugröhren nicht gehen, weil die Lösung zwischen Anode und Kathode keinen durch Erwärmung erzeugten Strömungen ausgesetzt werden soll.

Frische Salzlösung wird dem wärmsten Teil *E* der Anodenlösung kontinuierlich durch das etwas über dem horizontalen Teil des Erwärmungsrohres mündende Speiserohr *Z* zugeführt. In demselben Maße, als neue Salzlösung zufließt, sickert die Flüssigkeit durch das Diaphragma und tropft vom Kathodennetz *N* in den leeren Kathodenraum *R* in Form von verhältnismäßig starker Natronlauge ab. Diese fließt durch das Randabflußrohr *U* (in Tropfenform, um Erdleitung zu vermeiden) ab. Der Hahn *V* dient dazu, bei Betriebsunterbrechung oder Reinigung die Zelle zu entleeren.

Das Chlorgas sammelt sich im Raum *G* oberhalb der Flüssigkeit und entweicht durch das Steinzeugrohr *C*, und der an der Kathode entwickelte Wasserstoff strömt durch das Rohr *W* ab. Der Wasserstandsmesser *F* dient dazu, das Flüssigkeitsniveau im Apparat zu kontrollieren, und der Gasdruck wird mit Hilfe des Manometers *M* gemessen.

Das Verfahren soll laut Angabe durch das J. Billiter bewilligte deutsche Patent 191 234 geschützt sein¹⁾.

Die Spannung steigt nach und nach in dem Maße, als die Diaphragmen durch Schlamm u. dgl. verstopft werden. Für eine Periode von 30 Tagen, nach welcher die Diaphragmen gereinigt werden müssen und neue Masse aufgelegt werden muß, falls die Salzlösung unrein ist, wird die mittlere Spannung auf 3,75 Volt angegeben, wobei die Stromdichte doch kaum 5 Amp./dm² betragen dürfte. Laut nachstehend erwähntem Probetrieb würde sie nur 3,66 Volt sein; ob Spannungsverluste in den Leitungen einberechnet sind, ist nicht erwähnt. Ebenso wenig ist die Stromdichte angegeben, und es sei hier hervorgehoben, daß es wenig Wert hat, die Spannung allein ohne Angabe der Stromdichte anzuführen. Von der Spannung kommt laut Angabe etwa 1 Volt auf das Diaphragma, bei einer Dicke desselben von etwa 1 cm. Für nicht besonders unreine Salzlösung wird behauptet, daß es mehrere Monate, oft ein Jahr dauern kann, bevor die Schlamm-schicht eine solche Dicke erreicht hat, daß die Diaphragmen erheb-

¹⁾ Dieses Patent ist aber für die betreffende Konstruktion von verhältnismäßig nicht sehr großer Bedeutung, und da die Firma Siemens & Halske den betreffenden Apparat ausgearbeitet hat, so habe ich den Elektrolyseur Siemens & Halskes Zelle genannt, statt wie in der Literatur gebräuchlich Billiters Zelle.

lich verstopft sind, bzw. der Schlamm mit den Anoden in Kontakt kommt. Diese letztere Zeitangabe scheint aber mit einer gewissen Vorsicht aufgenommen werden zu müssen.

Die Dauerhaftigkeit der Anoden wird auf 1 Jahr angegeben.

Stromausbeute. Der Verlust durch Zurückführung von Alkali nach dem Anodenraum bzw. die Bildung von Hypochlorit und Chlorat sind äußerst gering. Die Stromausbeute beträgt 85—90 %, auf fertige Produkte, d. h. festes Natriumhydrat und festen Chlorkalk, berechnet. Bei einem Probebetrieb (vgl. N u ß b a u m, Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 19, S. 19 [1913]) hat die Stromausbeute nach Angabe 94,7 % betragen bei nur 3,66 Volt Spannung in erwärmten Zellen, und für normalen Fabrikbetrieb werden an gleicher Stelle 93 % Stromausbeute angegeben — in beiden Fällen sicherlich auf direkt abgehende Produkte berechnet.

Produkte. Die Schicht der Lösung unmittelbar oberhalb des Diaphragmas enthält 1 % Natriumhydrat und die abfließende Lauge 12 bis 13 %.

Weitere Details müssen hier übergangen werden, da sie nicht publiziert werden dürfen.

Als einen Übelstand erwähnt N u ß b a u m, daß bei der Anwendung weniger reiner Lösungen Auseinandernehmen und Reinigung der Zellen allzuoft vorkommt, was der Grund dazu gewesen sein soll, daß die vorstehend als Billiters Zelle bezeichnete Variation ausgearbeitet wurde. Wenn dies zutrifft, so wird hierdurch die zuvor ausgesprochene Auffassung bestätigt, daß Apparate mit horizontalen Diaphragmen beschwerlicher sind als Apparate mit vertikalen. Dies scheint auch aus dem Grunde einleuchtend, weil bei horizontalen Diaphragmen der Schlamm sich nach Belieben auf den Diaphragmen absetzen kann, anstatt durch Gasentwicklung aufgerührt zu werden.

Das Verfahren ist nach N u ß b a u m an folgenden Stellen eingeführt:

Kaliwerke Aschersleben Aktien-Gesellschaft, Aschersleben;

Bosnische Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, Brückel, Kärnten;

Ign. Spiro & Söhne, Krumau, Böhmen;

Höchster Farbwerke, Höchst a. M.;

Niagara Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.;

ich hatte Gelegenheit, die erste dieser Anlagen zu besuchen, und habe auch bei der letztgenannten Gesellschaft einen Besuch gemacht.

Die Firma Spiro & Söhne und möglicherweise die Bosnische Elektrizitäts-A.-G. dürften das Verfahren in Verbindung mit Zelluloseproduktion anwenden.

Bei der Niagara Alkali Co., die ihre Fabrikation Ende des Jahres 1911 anfang, wurden 1912 50 St. Zellen zu 3400 Amp. angewendet, in Reihen geschaltet und mit durchschnittlich 235 Volt oder 4,7 Volt pro Zelle betrieben. Die von Siemens & Halske angegebene Spannung scheint demnach eine niedrigere Stromstärke zu bezwecken. Der Kraftbetrag an den Elektrolyseuren wird 800 KW. oder etwa 1100 PS. Die Anlage ist indessen nun verdoppelt und wird Anfang des Jahres 1914 verdreifacht sein, d. h. 150 Zellen umfassen, etwa 3300 PS. verbrauchend. Die Anoden stehen reichlich ein Jahr (15 Monate). Festes Natriumhydrat wird produziert. Vom Chlor wird ein Teil in festen Chlorkalk übergeführt; ein anderer Teil wird durch das bei der Elektrolyse als Nebenprodukt erhaltene Wasserstoffgas zu Salzsäure von hoher Reinheit gebunden; ein dritter Teil des Chlors wird an die benachbarte Liquid Gas Bleaching Co. verkauft, die daraus flüssiges Chlor bereitet.

c) Die übrigen Diaphragmaverfahren.

1. Ephraims Zelle. Zu den Diaphragmaapparaten gehört auch Ephraims Zelle, die von der Penobscot Chemical Fibre Co., Great Works, Me., in Verbindung mit Zelluloseproduktion angewendet wird. Näheres über diese Zelle ist mir nicht bekannt.

2. Outhenin-Chalandres Zelle. Nach Pitaval benutzt die Société Lyonnaise la Volta diese Zelle in Mont Girod bei Moutiers, Frankreich. Die Beschreibung, welche der genannte Verfasser von der Zelle gibt, scheint direkt aus Patentbeschreibungen entnommen zu sein (vgl. z. B. das deutsche Patent 73 964 der Soc. Outhenin Chalandre Fils et Cie. und das englische Patent 18173 derselben, beide vom Jahre 1893). Nach Pitaval und den genannten Patentbeschreibungen besteht der Apparat aus einem äußeren, oben offenen Behälter, in welchem ein innerer, auf allen Seiten geschlossener placiert ist. Der innere ist durchzogen von an beiden Enden offenen schrägliegenden Röhren (etwa wie Dampfrohre in einem Lokomotivkessel). Sie bestehen aus poröser Tonmasse und dienen als Diaphragmen. Die Kathoden sitzen in diesen Röhren und bestehen aus Kämmen von Eisen. Natronlauge und Wasserstoffgas steigen durch die geneigten Röhren auf. Die Anoden hängen vertikal außen vor den Röhren in den Zwischenräumen.

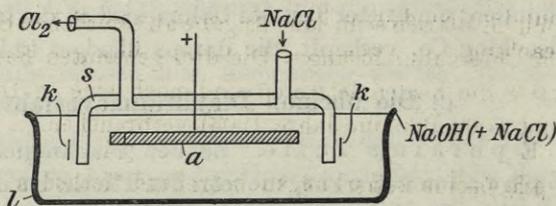
Daß ein so komplizierter und kostspieliger Apparat tatsächlich im praktischen Gebrauch angewendet werden sollte, wäre überraschend.

Die Fabrik, die mit Wasserkraft von der Isère arbeitet, verwendet nach Pitaval etwa 450 PS. für die Elektrolyse. Hierdurch wird ein Strom von 2700 Amp. und 125 Volt erzeugt, womit 36 bis 40 Zellen in Serie gespeist werden. Die Spannung pro Zelle würde demnach 3,4—3,8 Volt betragen. Es fließt salzhaltige Lauge mit 80 g Natriumhydrat pro Liter ab. Jährlich werden 700—800 tons kaustisches Natron und 1000—2000 tons Chlorkalk fabriziert.

C. Verfahren, die ausschließlich auf dem verschiedenen spez. Gewicht der einzelnen Teile der Lösung während der Elektrolyse beruhen.

Wie bereits oben erwähnt (S. 309), wird bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung die Kathodenlösung schwerer und die Anodenlösung

Fig. 19.



leichter als die ursprüngliche Flüssigkeit. Dieser Umstand wird nutzbar gemacht bei Apparaten mit horizontalem Diaphragma, aber man ist auch noch weiter gegangen, indem man Apparate ohne Diaphragma konstruiert hat, wo die Trennung von Anoden- und Kathodenprodukt nur auf dem verschiedenen spezifischen Gewicht von Anodenlösung, ursprünglicher Lösung und Kathodenlösung basiert ist. Dieses Verfahren wird wenig zutreffend als das „Glockenverfahren“ bezeichnet. Das älteste Patent eines solchen Verfahrens scheint W. Beins deutsches Patent 84 547 vom Jahre 1893 zu sein.

Die Aussig-Zelle. Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion hat in Aussig, Österreich, eine Anlage nach seinem patentierten Verfahren (vgl. z. B. das englische Patent 16 129, 1898).

In ein flaches Gefäß (s. Fig. 19), z. B. von Eisen *l*, hängt eine Glocke von Steinzeug *s* herab. Außen um ihren unteren Rand läuft eine Kathode von Eisenblech *k*. In der Glocke befindet sich die Kohleanode *a*. Die Glocke ist außerdem mit Zufluß für Salzlösung und Abfluß für Chlor versehen.

Alkalihaltige Lösung fließt durch einen Randabfluß von 1 ab. Rings um die Anode ist die Lösung am salzärmsten, während der untere Teil der Glocke mit einer Schicht von unveränderter Salzlösung gefüllt ist. Da der Abstand zwischen Anode und Kathode nach dieser Konstruktion groß wird, muß man, um eine zu hohe Spannung bzw. zu hohen Kraftverbrauch zu vermeiden, sich mit einer besonders niedrigen Stromdichtigkeit begnügen — angeblich 1,5 Amp. pro Quadratdezimeter —, und demzufolge werden die Apparate sehr umfangreich. In den in Betrieb stehenden vier Fabriken (vgl. unten) sollen nicht weniger als 24 000 Glocken installiert sein, 25 in jedem Bade. Die Dauerhaftigkeit der Kohleanode wird auf $1\frac{3}{4}$ —2 Jahre angegeben, was, falls es zutreffend ist, auf der niedrigen Stromdichtigkeit beruhen dürfte. Der Stomnutzen beträgt 85—90 %.

Außer in Aussig soll eine Anlage nach diesem Verfahren im Salzbergwerk Neu-Staffurt und der Chemischen Fabrik Bückau in Betrieb sein, laut Angabe an sämtlichen Stellen für Elektrolyse von Chlorkaliumlösung. Die drei genannten Fabriken (oder möglicherweise die beiden letzteren und noch eine in Deutschland) sollen insgesamt 4000 PS. (im Jahre 1903) verbrauchen.

Einige allgemeine Bemerkungen betreffend Methoden für elektrolytische Produktion von Alkali und Chlor.

1. Anodenmaterial. Wie oben erwähnt, war Platin das Material, das zuerst in Frage kam und das an manchen Stellen nach wie vor im Gebrauch ist. Es erfüllt auch alle berechtigten Ansprüche auf Dauerhaftigkeit. Der chemische Angriff auf Platin durch Chlor, das aus einer nahezu neutralen Kochsalzlösung entwickelt wird, ist ganz unbedeutend. Man muß indessen mit einem gewissen Risiko prozent darüber hinaus rechnen; teils müssen die Platinelektroden wegen ihrer Kostspieligkeit aus dünnstem Blech oder Draht gemacht werden und werden dadurch zerbrechlich, teils können z. B. in den schaukelnden Quecksilberapparaten Kurzschlüsse zwischen dem Quecksilber und der Platinanode auftreten, wodurch das Platin geschmolzen werden kann, so daß Löcher an der Anode entstehen. Man dürfte indessen sehr vorsichtig sein, wenn man mit 5 % Abnutzung pro Jahr rechnet, und hiermit können die Fabriken auskommen, die ihren Platinvorrat vor etwa 20 Jahren anschafften — als der Preis für Platin 2 Kronen pro Gramm nicht überstieg — und seitdem nur ihren Vorrat aufrecht zu erhalten brauchen.

Unterdessen ist aber das Platin gewaltsam fluktuierenden und hohen Preisen ausgesetzt gewesen, so daß es zu wiederholten Malen

auf 5—6 Kronen pro Gramm gestanden hat. Die Situation hat sich dadurch verändert, so daß eine größere elektrochemische Anlage einstweilen kaum auf Platin als Anodenmaterial zu basieren sein dürfte.

Es ist daher ein allgemeines Bestreben in der elektrochemischen Industrie, vom Platin als Anodenmaterial loszukommen, und was die Alkali- und Chlorindustrie anbelangt, so ist, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, *Achesons Graphit* das am meisten angewendete Material geworden. Dieser künstliche Graphit wird durch Brennen von Kokspulver, gemischt mit Teer oder dergl., im elektrischen Widerstandsöfen dargestellt. Er ist freilich teuer, indem der Preis, wie bereits erwähnt, 1 Krone pro Kilogramm oder etwas mehr für fertige Elektroden beträgt. Andererseits aber ist derselbe sehr leicht zu bearbeiten, hat gutes elektrisches Leitungsvermögen und wird in Vergleich mit anderen Kohlesorten ziemlich langsam angegriffen, so daß ein Auseinandernehmen der Zellen zum Austausch von Anoden nicht zu oft vorzukommen braucht.

Der Angriff hängt natürlich von der Stromdichtigkeit ab, und, wie aus Obigem hervorgeht, kann bei einer Stromdichte von 5—6 Amp./dm² die Dauerhaftigkeit auf 1 Jahr beziffert werden (vgl. *Mac Donalds* und *Siemens & Halskes* Zellen). Selbst bei *Whittings* Zelle wurde doch auch bei einer Stromdichte von 11 Amp./dm² eine Dauerhaftigkeit von einem Jahre angegeben. Bei 13—16 Amp./dm² wird die Dauerhaftigkeit auf 8 Monate (*Townsend's* Zelle) und bei 1,5 Amp./dm² auf 1³/₄ bis 2 Jahre (*Aussig-Zelle*) geschätzt.

Wie bereits erwähnt, wurde zu Kohleanoden zuerst *Retortenkohle* angewendet, und dieses Material wird noch jetzt in *Hargreaves* und *Birds* Zelle benutzt. Dieses Material ist wesentlich billiger als der Graphit (10—20 Öre pro Kilogramm), ist aber andererseits schwer zu bearbeiten, hat schlechteres Leitungsvermögen und wird stärker angegriffen. Die Dauerhaftigkeit wird auf 200 Tage angegeben bei einer Stromdichtigkeit von nur 3,25 Amp./dm². Es ist daher begreiflich, daß dem Graphit im allgemeinen der Vorzug zuerkannt wird.

Bei einer Methode — *Griesheim Elektron* — dürften nunmehr Elektroden von *Magnetit* angewendet werden, erhalten durch Schmelzen von Eisenoxyd im elektrischen Ofen. Sie werden in der Herstellung kaum teurer kommen als Graphit und können praktisch gesprochen unverwüstlich genannt werden. Indessen zeigen sie ein recht geringes Leitungsvermögen und verursachen eine gesteigerte Bildung von Hypochlorit und Chlorat, infolge der sog. Überspannung bei der elektrolytischen Abscheidung von Sauerstoff, die sie zeigen. Sie sind bisher nicht im Handel zugänglich.

2. Erwärmung der Lösung. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird in manchen Fällen besondere Erwärmung der Lösung angewendet, in anderen dagegen nicht. Der Zweck der Erwärmung ist, den Widerstand zu verringern. Andererseits findet eine beträchtliche Erwärmung durch den Strom statt, stärker bei größerer Stromdichte und wenn die Konstruktion des Elektrolyseurs kleine Wärmeverluste bedingt oder die Anwendung von Isoliermitteln gestattet. So steigt die Temperatur in Townsends Zelle ohne Extraerwärmung auf 70° , und es hat dann nicht viel Zweck, die Temperatur durch äußere Erwärmung auf 80 — 90° zu steigern, wie nachstehende Berechnung zeigt. Da die mittlere Spannung in Townsends Zelle 4,5 Volt und die Polarisierung etwa 2 Volt beträgt, kann der Spannungsfall im Elektrolyten 2,5 Volt nicht übersteigen, weil etwas Spannungsverlust auch in Zuleitern und Kontakten erfolgt. Durch Steigerung der Temperatur von 70° auf 85° würde sich der Spannungsfall im Elektrolyten um etwa 17 % oder 0,425 Volt verringern, was nur etwa 9 % der Totalspannung ausmacht. Hierzu kommt noch eine Verminderung der Polarisierung.

Ob äußere Erwärmung sich verlohnt oder nicht, ist eine Rechnungsfrage. Sie kommt offenbar um so eher in Betracht, je teurer die Kraft und je wohlfeiler der Brennstoff ist. Im allgemeinen dürfte ein Grund für diese Komplikation nicht vorliegen.

3. Reinigung der Salzlösung. Die in gewöhnlichem Kochsalz vorkommenden unlöslichen Teilchen nebst aufgelösten Kalk- und Magnesiumsalzen bewirken, wie oben erwähnt, daß Schlamm nebst Kalk- und Magnesiumhydrat sich an der Kathode bzw. dem Diaphragma absetzt, besonders bei horizontalem Diaphragma, weshalb die Apparate in gewissen Zwischenräumen gereinigt bzw. die Diaphragmen ausgewechselt werden müssen. Damit dies so selten wie möglich zu geschehen braucht, ist es wünschenswert, eine möglichst reine und klare Salzlösung zu haben. Es ist auch vorteilhaft, wenn das Salz so wenig Sulfate wie möglich enthält, weil das Vorhandensein von Sulfat eine Entwicklung von Sauerstoffgas an den Anoden und damit einen vermehrten Angriff derselben verursacht.

Beispielsweise bei den Anlagen nach Mac Donalds Methode auf Roaring Spring, Pa., und Mount Morgan, Queensland, Australien, wird das Salz in der Weise gereinigt, daß ein geeignetes Quantum Soda (in Mount Morgan außerdem Natriumhydrat) zur Ausfällung von Kalk und Magnesia zugesetzt wird, worauf man die Lösung ein Sandfilter (Roaring Spring) passieren oder sich in einem Klärungsbehälter ablagern läßt, wobei der abgesonderte Schlamm von Zeit zu Zeit herausgenommen

und durch eine Filterpresse (Mount Morgan) getrieben wird. Von Mount Morgan wird angegeben, daß, wenn nicht gereinigte Salzlösung gebraucht wird, die Zellen alle 3 Wochen auseinandergenommen werden müssen, daß aber bei Anwendung von gereinigter Salzlösung die Zellen nicht öfter als alle 6 Monate auseinandergenommen werden, nach welcher Zeit der Niederschlag in den Zellen immer noch unbedeutend ist.

Lucio'n gibt an, daß in einer Fabrik Ausfällung von Sulfaten mit Chlorbarium angewendet wird.

Indessen scheint bei einer ganzen Reihe Fabriken einstweilen keine andere Reinigung vorzukommen, als daß die Salzlösung durch Absetzen oder Filtrieren von Schlamm befreit wird, wie z. B. bei Rumford Falls.

Ob und in welchem Umfang eine Reinigung der Salzlösung vorgenommen werden muß, ist eine Rechenfrage, auf welche eine generelle Antwort kaum gegeben werden kann. Die Kosten für Salzlösung, Chemikalien und Arbeit — variieren mit der Beschaffenheit des Salzes. Und die Frage, wie oft die Zelle auseinandergenommen zu werden braucht, ist nicht nur von der Beschaffenheit der Salzlösung abhängig, sondern auch von der Konstruktion der Zelle.

4. Der Chlorgeruch. In den Elektrolyseurteilungen der Fabriken, die ich besucht habe, ist gar kein oder nur ein äußerst schwacher, nicht lästiger Chlorgeruch zu verspüren; man kann demnach eine hinreichende Dichtung der Elektrolyseure zuwege bringen.

Ebensowenig wird ein nennenswerter Chlorgeruch bei der Bereitung von Chlorkalklösung oder dem Bleichen der Zellulose wahrgenommen.

Wenn fester Chlorkalk dargestellt wird, können die Chlorkalkkammern so dicht gemacht werden, daß bei einer Wanderung durch das Chlorkalkhaus kein Geruch zu bemerken ist, und die Absorption verläuft so vollständig, daß auch in der Umgebung kein Geruch verspürt wird. Hingegen ist die Entleerung der Chlorkalkkammern nach wie vor eine schwere Arbeit.

Zusammenstellung von Methoden und Anlagen für elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor.

Die eingeklammerten sind außer Betrieb gesetzt.

A. Elektrolyseure mit Kathode aus flüssigem Metall.

a) Elektrolyseure mit Quecksilberkathode.

1. Castner-Kellners Zelle:

Elektrokemiska aktiebolaget, Bengtsfors;

- Castner Electrolytic Co., Niagara Falls, N. York;
 Castner-Kellner Alkali Co., Weston Point, England;
 Deutsche Solvay-Werke, Osternienburg, Sachsen;
 2. Whittings Zelle:
 Oxford Paper Co., Rumford Falls, Maine, Kalifornien.
 3. Wildermanns Zelle:
 Zellstoffabrik Waldhof, Baden.
 4. Solvays Zelle:
 Solvay & Cie., Jemeppe sur Sambre, Belgien;
 Lubimoff, Solvay & Co., Lissitschank, Rußland;
 Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.;
 Curletti & Erba, Brescia, Italien.
 (5. Rhodins Zelle:
 American Alkali Co., Sault-Sainte-Marie, Canada.)
- (b) Elektrolyseur mit Kathode aus geschmolzenem Blei.
1. Ackers Zelle:
 Acker Process Co., Niagara Falls, N. Y.)

B. Die Diaphragmaverfahren.

a) Die Zementdiaphragmaverfahren.

1. Griesheim-Elektrons Zelle:
 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron;
 Bitterfeld;
 Westeregeln;
 Badische Anilin- u. Soda-Fabrik A.-G., Ludwigshafen;
 Société industrielle des produits chimiques, Lamotte-Breuil,
 Frankreich;
 Flix, Spanien.

b) Die Asbestdiaphragmaverfahren.

c) Vertikales Diaphragma.

1. Mac Donalds Zelle:
 D. M. Bare & Co., Roaring Spring, Pa.;
 Mount Morgan, Queensland, Australien.
 2. Hargreaves und Birds Zelle:
 General Electrolytic Co., Middlewich, England;
 West-Virginia Pulp & Paper Co.:
 Mechanicville, N. Y.;

- Tyrone, Pa.;
 Piedmont, W. Va.;
 Davis, W. Va.;
 Société de Saint-Gobain, Chanuy, Frankreich;
 Nicklasdorf, Österreich;
 Sägewerkverein, Fredrikshald;
 Deutschland, Spanien.
3. Townsends Zelle:
 Hooker Electrochemical Co., Niagara Falls, N. Y.
4. Moore und Allens Zelle:
 Delaware Mills, Wilmington, Del.

β) Horizontales Diaphragma.

1. Le Sueurs Zelle:
 Burgess Sulphite Fibre Co., Berlin Falls, N.H.
2. Carmichaels Zelle:
 S. H. Warren Paper Co., Portland, Me.
3. Billiters Zelle:
 Papierfabrik Gratwein, Österreich.
4. Siemens & Halskes Zelle:
 Kaliwerke Aschersleben A.-G., Aschersleben;
 Bosnische Elektrizitäts-A.-G., Brückel, Kärnten;
 Ign. Spiro & Söhne, Krumau, Böhmen;
 Höchster Farbwerke, Höchst a. M.;
 Niagara Alkali Co., Niagara Falls, N. Y.

c) Die übrigen Diaphragmaverfahren.

1. Ephraims Zelle:
 Penobscot Chemical Fibre Co., Great Works, Me.
2. Outhenin-Chalandres Zelle:
 Société Lyonnaise la Volta, Mont Girod, Frankreich.

C. Verfahren, die ausschließlich auf dem verschiedenen spez. Gewicht der einzelnen Teile der Lösung während der Elektrolyse basiert sind.

1. Die Aussig-Zelle:
 Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Österreich;
 Salzbergwerk Neu-Staßfurt;
 Chemische Fabrik Buckau.

Nach dieser Zusammenstellung, die allerdings wohl kaum ganz vollständig sein dürfte¹⁾, ist die Anzahl der im Gebrauch befindlichen Zellen 16 und die Anzahl der in Betrieb befindlichen Anlagen 43. Bereits im Jahre 1904 berechnete man, daß in Deutschland 15 000 PS. für Elektrolyse von Alkalichloriden angewendet wurden, mit einem Ertrage von 28 000 tons kaustisches Kali, 5000 tons kaustisches Natron und 60 000 tons Chlorkalk pro Jahr, wobei die Triebkraft zum größeren Teil Brennstoff ist. Kershaw berechnete im Jahre 1908, daß damals insgesamt 67 000 PS. für elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor angewendet wurden, was einer Jahresproduktion von 134 000 tons kaustischem Natron und 280 000 tons 35%igem Chlorkalk entspricht.

* * *

Kostenberechnungen. Man kann sagen, daß das ökonomische Resultat hinsichtlich der direkten Darstellung von Natriumhypochlorit leichter darzulegen ist, weil man dann nur ein Produkt, die Bleichflüssigkeit, erhält. Bei Produktion von Alkali und Chlor werden zwei Produkte gewonnen, und die Verteilung der Produktionskosten auf beide wird in gewissem Grade willkürlich. Da wir uns indessen hier zunächst mit der Frage der Bedeutung der Kochsalzelektrolyse für die Zellulosefabrikation beschäftigen wollen, dürfte eine völlig einwandfreie Art, das ökonomische Resultat zu berechnen, die folgende sein:

1. Die Produktionskosten für eine gewisse Menge Alkali und Chlorkalk werden zusammengestellt;
2. hiervon wird der Wert des gewonnenen Alkalis subtrahiert, der nicht höher angesetzt wird als der Wert des Natriumsulfats, das sonst bei der Sodazellulosefabrikation verbraucht sein würde;
3. der Rest der Produktionskosten wird als Produktionskosten für Chlorkalk angesehen, und diese werden mit dem Preise des Chlorkalks im Handel verglichen.

Unter diesen Voraussetzungen wurde die nachstehende Überschlagsberechnung für die Diaphragmaverfahren aufgestellt:

Als Beispiel ist eine Anlage gewählt, die 300 KW. Gleichstrom für die Elektrolyse und 30 KW. für andere Zwecke (Pumpen, Beleuchtung usw.) verbraucht. Hierfür sind, angenommen, daß die Fabrik hochgespannten Wechselstrom empfängt und diesen selbst in Gleich-

¹⁾ Über nach der Abfassung des Vortrages neu hinzugekommene Anlagen vgl. die Bemerkungen im vorangehenden Teile.

strom transformiert, bei 90 % Effekt für die Transformierung 367 KW. oder in runder Zahl 500 PS. Wechselstrom erforderlich, deren Preis auf 40 Kronen pro Jahr von 350 mal 24 = 8400 Stunden angesetzt ist.

Ferner sind folgende Preise angenommen:

18 Kronen pro ton	Kochsalz frei Fabrik,
20 " " "	prima gebrannter Kalk frei Fabrik,
90 " " "	Chlorkalk 35 %ig, frei Fabrik,
40 " " "	95%iges Natriumsulfat frei Fabrik.

Wenn der Wert des Natriumhydrats nur dem Werte der Menge Natriumsulfat, welche erspart wird, gleichgesetzt wird, so ergibt sich, da 1 ton Natriumhydrat 1,86 ton 95%igem Natriumsulfat entspricht, als Wert von 1 ton Natriumhydrat 74,40 Kronen frei Fabrik, während dafür z. B. im offenen Markte (Hamburg, Liverpool) 200—220 Kronen pro ton notiert werden.

Wärme zum Eindampfen der salzhaltigen Lauge auf etwa 40° Baumé wird als in der Fabrik vorhanden angenommen. Sowohl das Alkali als auch der Chlorkalk sind nur in Lösung zum Gebrauch an Ort und Stelle dargestellt gedacht.

Anlagekosten.

1. Elektrolyseure	55 000 Kronen
2. Kupferleitungen	10 000 "
3. Absorptionsanlage zur Bereitung von Chlorkalk- lösung mit Rohrleitungen	20 000 "
4. Eindampfungsapparat und Bottiche	30 000 "
5. Gebäude, Fundamente und Betonbottiche	100 000 "
6. Umformerstation	25 000 "
7. Diverse	30 000 "
	<hr/>
	270 000 Kronen

Hierzu kommen: Betriebskapital und Lizenz; sagen wir also, daß insgesamt ein Kapital von 350 000 Kronen erforderlich ist.

Betriebskosten.

1. Kraft, 500 PS. zu 40 Kronen	20 000 Kronen
2. Rohmaterial:	
etwa 1400 tons Salz	25 000 Kronen
etwa 800 tons Kalk	16 000 "
	<hr/>
Übertrag	61 000 Kronen

3. Sonstige Materialien:	Übertrag	61 000 Kronen
Anoden	10 000 Kronen	—
Diaphragmen	3 000 „	„
Öl, Schmiermittel, Riemen und dergl.	2 000 „	15 000 „
4. Arbeitslöhne: 3 Mann pro Schicht und 1 Vorarbeiter, also 10 Mann		15 000 „
5. Amortisation:		
Gebäude zu 5 %	5 000 Kronen	
alles übrige, nach Abzug für Anoden, 160 000 zu 10 %	16 000 „	21 000 „
6. Allgemeine Unkosten		15 000 „
7. 6 % Zinsen auf 350 000 Kronen		21 000 „
		<hr/> 148 000 Kronen

Hierzu kommt eventuelle Royalty. Wenn von den Ausgaben, 148 000 Kronen, der Wert der gewonnenen 700 tons Natriumhydrat zu 74,70 Kronen, d. h. 52 000 Kronen, subtrahiert wird, ergibt sich als Ausgabe für gewonnene 1800 tons Chlorkalk (in Form von Lösung) 96 000 Kronen. Man erhält demnach 1 ton Chlorkalk für etwa 53 Kronen.

Das Vorstehende kann natürlich nur den Anspruch erheben, eine ungefähre Wertung zu sein, die recht große Modifikationen für verschiedene Methoden, verschiedene Lage der Fabrik usw. zuläßt.

* * *

Eine Frage von großem Interesse ist weiter, in welchem Maße die gewonnenen Produkte, Alkali und Bleichmittel, in ein und derselben Zellulosefabrik nutzbar zu machen sind. Nimmt man den Verbrauch von Chlorkalk (35%ig) auf 15 % des Gewichts der Zellulose an, so würde man demnach, wenn wir das vorstehend gewählte Beispiel einer Anlage beibehalten, mit 1800 tons Chlorkalk 12 000 tons Zellulose pro Jahr bleichen können. Wenn ferner 150 kg Natriumsulfat pro ton Sodazellulose verbraucht werden und dieses durch kaustisches Natron ersetzt werden soll, so sind hierfür $150 : 1,86 = 81$ kg kaustisches Natron (8,1 % des Gewichtes der Zellulose) oder für 12 000 tons Zellulose etwa 970 tons kaustisches Natron erforderlich. Die Elektrolyse produziert indes nur 700 tons kaustisches Natron, und ein Teil des Sulfats muß demnach immer noch gekauft werden.

Richtet sich wiederum die Sodazelluloseproduktion nach der Produktion von kaustischem Natron, so entsteht ersichtlich statt dessen

ein Überschuß an Chlorkalk, der in anderer Weise nutzbar gemacht werden muß — zum Bleichen von Sulfit oder durch Vertrieb, vgl. die betreffs der amerikanischen Fabriken erteilten Aufklärungen. Mit 700 tons Natriumhydrat würde man laut Vorstehendem etwa 8600 tons Zellulose kochen können, welche zum Bleichen etwa 1300 tons Chlorkalk erfordern, so daß sich ein Überschuß von etwa 500 tons Chlorkalk ergibt.

* * *

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß Produktion von Natriumhypochloritlösung bei Sulfitfabriken und bei Sulfatfabriken, die Natriumsulfat zur Darstellung ihres Alkalis anwenden, in Frage kommen kann. Diese Methode ist an und für sich lohnend, obgleich weniger als die getrennte Produktion von Alkali und Chlor; sie hat den Vorteil, daß man der Arbeit mit dem Aufsammeln und Vertrieb des Alkalis überhoben ist.

Produktion von Alkali und Chlor eignet sich für Sulfatfabriken mit zu Gebote stehender billiger Kraft, wenn die erhaltene Lauge und die Chlorkalklösung an Ort und Stelle Verwendung finden können. Hierbei entsteht aber, wenn die Größe der Zellulosefabrik der Alkaliproduktion angepaßt wird, ein Überschuß von Chlorkalk, der, wie soeben besprochen wurde, in anderer Weise nutzbar zu machen ist.

Die Zellulosefabriken, denen keine eigene Kraft zu Gebote steht, oder die nicht wünschen, in eine Anlage, wie sie hier geschildert wurde, Kapital hineinzustecken, dürften ihren Bedarf von einer größeren einheimischen Fabrik beziehen können, die für Transporte innerhalb des Landes kein festes Natriumhydrat, sondern nur Lauge von etwa 40° Baumé zu produzieren brauchte, während der Chlorkalk dann in der Regel in fester Form hergestellt werden muß. Für den Export muß, mit Rücksicht auf die Frachtkosten, auch das Natriumhydrat in fester Form produziert werden.

Hinsichtlich der Bedeutung der Methoden für die Sodazelluloseindustrie sei bemerkt, daß eine Rückkehr zur ursprünglichen Methode, das Holz einfach mit kaustischem Natron zu kochen, eine radikale Lösung der Geruchfrage gewährt, da der lästige Geruch hierbei natürlich verschwindet. Andererseits ist man der Meinung, daß zurzeit sog. Kraftmasse nicht anders als mittels schwefelnatriumhaltiger Lauge dargestellt werden kann; es erscheint jedoch nicht unwahrscheinlich, daß die Bestrebungen, die Kraftmasse mit reiner Natronlösung zu produzieren, in Zukunft von Erfolg gekrönt werden.



Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Achter Band. 1903. 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

Neunter Band. 1904. 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudolf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

Zehnter Band. 1905. 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

Elfter Band. 1906. 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

Zwölfter Band. 1907. 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 28 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carrara. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. Mit 1 Abbildung.

Dreizehnter Band. 1908. 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

Vierzehnter Band. 1909. 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Prof. Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6/7: Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physiologische



III-307126

Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. —
Dr. Heinrich Wieland.

Fünftehnter Band. 1910. 1: Der Vert
der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwis
W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen
Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vor
Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe
Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeina

Sechzehnter Band. 1911. 1/3: Die Nahrungs
Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7
Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorenfrage. Zuglei
ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 3 Abbildung
— 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Fag
y Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Wern
Mecklenburg.

Siebzehnter Band. 1911. 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der phy
kalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelwasserstoffderivate
Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Licht
Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung des Eiwei
stoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr. Felix Ehrlic
Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli. Deutsch v
Dr. W. Roth. — 10/12: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstsch
Wärmethorem. Von Dr. F. Pollitzer. Mit 9 Abbildungen.

Von Band XVIII an je 12 Hefte im Abonnement 15 M., einzeln 1 M. 50 Pf.

Achtzehnter Band. 1912. 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische
und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 2 Kurven.
7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von Dr. Paul Kappe
meier. Mit 4 Texttafeln. — 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von Dr. H. J. Backe

Neunzehnter Band. 1913. 1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemische
Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Organische Arsenve
bindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein.
4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Pro
Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Substitutionstheor
1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Erscheinungen in d
Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen. — 11: Verbindunge
Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung von Prof. Dr. W. Herz. Mit 2 Abbildunge
Die Photochemie der Zukunft. Von Prof. Dr. Giacomo Ciamician. Deutsch von Priva
dozent Dr. H. Grossmann. — 12: Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Expen
mentelle Studien von Prof. Dr. Angelo Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth.

Zwanzigster Band. 1913. 1/4: Historische Notizen und Betrachtungen über d
Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformel
ve Verbindungen. Von St. Cannizzaro †. Aus dem Italienischen mit einer biographische
Einleitung. Von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti und Dr. Max Speter. — 5/7: Die elektro
lytische Darstellung des Ferriyankaliums. Von Dr. phil. Georg Grube. Mit 11 Abbil
— 8/9: Analytische Chemie des Methylalkohols. Von Priv.-Doz. Dr. H. Bauer. Mit 7 Abbil
— 10: Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen. Von Prof. Dr. Tad. Estreiche
Mit 6 Abbildungen. — 11/12: Die chemische Technologie des Vanadins. Von Dr. Gusta
Fester. Mit 3 Abbildungen.

Einundzwanzigster Band. 1914. 1/3: Die Theorie der alkalimetrischen un
azidimetrischen Titrierungen. Von Dr. Niels Bjerrum. Mit 11 Abbildungen. — 4: Hel
und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen. Von Li
E. Hägglund. Mit 4 Abbildungen. — 5/7: Die Änderungen der Lichtabsorption bei d
Salzbildung organischer Säuren. Von Dr. J. Lifschütz. Mit 15 Abbildungen. —
8/11: Ueber das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen
Von Prof. Dr. G. Pellini. Deutsch von Prof. Dr. B. L. Vanzetti. Mit 6 Abbildungen. —
12: Physikalische Chemie und Patentrecht. Von Victor Samter †. Aus dem Nachla
herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann.

Zweiundzwanzigster Band. 1915. 1/2: Geschmack und Konstitution bei orga
nischen Verbindungen. Von Dr. Georg Cohn. — 3/10: Englands Handelskrieg und di
Chemische Industrie. Von Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann. — 11: Di
Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Von Dr. Erik Hägglund. — 12: Die Chemie de
Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Von Prof. Dr. F. Röhmant
Mit 7 Abbildungen.

Dreieundzwanzigster Band. 1916. 1/6: Die Eigenschaften der binären Flüssigkeits
gemische. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 80 Abbildungen. — 7/8: Elektrolyse von Koch
salzlösungen in Verbindung mit ... rag in der Versammlung
schwedischer Chemiker in ... Wilh. Palmaer. Mit
19 Abbildungen.

