titativ nur Ferroionen. Dementsprechend zeigte sich die spezifisch schwerere Eisensalzlösung, welche sich auf dem Boden des kleinen Becherglases angesammelt hatte, nicht andeutungsweise rotgelb, sondern nur schwach grünlich gefärbt, und eine mit der Pipette herausgenommene Probe gab mit Kalilauge den bekannten grünlich-weißen Niederschlag von reinem Eisenhydroxydul. Wären auch nur kleine Bruchteile von Prozenten Eisenoxysalz zugegen gewesen, so hätte dieser Niederschlag schmutzig dunkelgrün aussehen müssen.

Die Spannung dieses Elementes betrug, durch 92 Ohm geschlossen, etwa 0,85 Volt, und dieselbe Spannung erhält man, wenn man Kohle und Eisen direkt in Eisenchlorid taucht.

Grosse Bedenken erregt mir nun noch die Konstruktion des Pauling'schen Elementes. Dasselbe enthält in einem etwa 100 g*) schweren Eisengefäß circa 2 l „möglichst konzentrierter“ Eisenchloridlösung. Ist diese 60 prozentig, so ergibt das 2000 g Eisenchlorid. Dieses löst nun auch ohne jede Stromentnahme in kurzer Zeit unter Reduktion zu Chlorür 330 g Eisen auf.

Mir ist es deshalb unwahrscheinlich, dass sich eine derartig konstruierte Batterie längere Zeit halten kann.

*) Die hier folgenden Zahlen konnte ich nur annäherungsweise aus einigen Angaben des Autors unter Zuhilfenahme der Figur berechnen.

NEUERUNGEN IN DER HERSTELLUNG VON METALL-LEGIERUNGEN AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von Dr. Johann Walter.

Am 24. August 1887, also vor fast 10 Jahren, hatte ich unter obigem Titel ein Patent in Deutschland angemeldet, dessen Patentanspruch lautete: „Herstellung von Legierungen der Metalle unter sich und mit den Metalloiden Phosphor, Silicium, Bor durch Elektrolyse unter Anwendung einer negativen Elektrode mit stets wechselnder Oberfläche.“

Diese Anmeldung wurde zurückgewiesen, auch in der Beschwerdeinstanz, und kam nicht zur Auslegung, mit dem Hinweis, dass bei der Galvanoplastik ein Schütteln der Elektroden längst angewendet und in der Patentschrift Nr. 42418: Galvanostegisches Platiniervverfahren, besonders erwähnt wird. Die Zurückweisung war berechtigt, zwar nicht der angeführten Gründe wegen, aber ich hatte zu viele Verfahren unter dem gleichen Titel zusammengefasst, was freilich auch zu jener Zeit noch teilweise gebräuchlich war. Meine Berufsthätigkeit gestattete mir damals nicht, die jener Anmeldung zu Grunde liegenden Arbeiten weiter auszudehnen und die erhaltenen Resultate zu verfolgen; seitdem wurden einige Verfahren, welche sich mit jenen in meiner Anmeldung enthaltenen ganz oder teilweise decken, publiziert und auch patentiert; aber immerhin dürften sich darin noch einige Punkte finden, die als neue Interesse bieten könnten, und jetzt vielleicht mehr als vor 10 Jahren, wo man vom Nutzen der tech-

nischen Elektrolyse noch nicht überzeugt war wie heute. Ich gestatte mir daher, den Inhalt jener Anmeldung hier mitzuteilen, teils wörtlich, teils etwas übersichtlicher als dort zusammengefasst.

Wenn man versucht, die Legierung eines Schwermetalles, z. B. Blei, mit einem Leichtmetalle, z. B. Natrium, zu technischer Verwendung in grösserem Massstabe in der Weise herzustellen, dass das Blei geschmolzen auf dem Boden des Tiegels als negative Elektrode ruht, während der positive Pol (aus Kohle etc.) im geschmolzenen Kochsalz sich befindet, so geht die Operation, je nach der Stärke des Stromes und Grösse der Gefässe, eine kürzere oder längere Zeit in gewünschter Weise vor sich; doch dann kommen einzelne Na-kügelchen an die Oberfläche, später immer mehr und mehr, sie verbrennen hier oder verbinden sich mit dem Cl. Lässt man den Tiegel ruhig erkalten, so findet sich an der Trennungsstelle zwischen Kochsalz und Blei eine sehr Na reiche Pb-Na-Legierung, am Boden hingegen fast reines Blei. Infolge des geringen spez. Gewichtes der gebildeten Pb-Na-Legierung vermischte sich diese eben nicht mit der Hauptmasse des Pb. Dieser Übelstand verhindert hier, sowie auch bei Herstellung anderer Legierungen auf ähnlichem elektrolytischen Wege, die erfolgreiche technische Durchführung; ich überwinde denselben dadurch,

dass bei meinem Verfahren das als negativer Pol dienende Metall eine stets erneuerte, wechselnde Oberfläche dem sich ausscheidenden Metall oder Metalloïd zum Legieren darbietet. Es wird dies auf folgende verschiedene Weisen erreicht:

I. Durch mechanisches Rühren des den negativen Pol bildenden Metalles:

- a) Indem man ein indifferentes Gas oder ein solches durchpresst, welches zugleich den + Pol mehr oder weniger vollständig depolarisiert oder das sich dort ausscheidende Elektrolyt: *Cl*, *Br*, *F*, *O*, nutzbar macht. Der Gasstrom kann kontinuierlich oder zeitweise unterbrochen durchgeblasen werden. Statt eines Gases kann auch eine Flüssigkeit Anwendung finden, die vorher oder erst im heissen Schmelzgefässe verdampft wird;
- b) indem man das den negativen Pol bildende Grundmetall durch Rührschaufeln, Stäbe, Haspeln, Exzenterrührer — die event. durch einen inneren Luft- oder Wasserstrom gekühlt sind — in Bewegung hält;
- c) durch Drehung des Schmelzgefässes um eine horizontale, vertikale oder geneigte Axe, wobei die entsprechend geformten Wandungen und der Boden immer einen Teil des Grundmetalles heben und dann langsam, doch stets den — Pol bildend, durch das Elektrolyt fließen lassen;
- d) indem ein Teil des Grundmetalles durch eine periodisch eintauchende Schöpfvorrichtung, z.B. Gefäss mit Siebboden an einer Exzenterstange, gehoben wird;
- e) durch zeitweises Aufsaugen oder Abfließenlassen des Grundmetalles in ein anderes Gefäss und Zurückfließen in das Zersetzungsgefäss;
- f) indem man periodisch feste Stücke des Grundmetalles einwirft.

II. Durch langsames Durchfließen, in dünnem Strahle, des flüssigen (*Hg*) oder geschmolzenen Grundmetalles durch das Elektrolyt, während es mit dem — Pol der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Hierbei wird das zugeführte flüssige Metall, zur Verlängerung des Weges und damit verbundener Vergrößerung der wirksamen Oberfläche, über mehr oder weniger schiefe Ebenen, Überfallrinnen etc., aus leitendem oder nichtleitendem Material, geführt.

III. Durch Einhängen des festen, zu legierenden Metalles als neg. Pol in die zu elektrolysierende Flüssigkeit — Lösung oder geschmolzene Substanz — wobei die von dieser Flüssigkeit zugeführte oder durch die Bildung der Legierung frei werdende Wärme ein langsames Abschmelzen der Metalloberfläche bewirkt und immer neue Oberfläche blosslegt. Bei der Herstellung mancher Legierungen ist es möglich, so zu verfahren, dass man die Temperatur des Elektrolytes unter dem Schmelzpunkte des eingehängten Metalles hält, aber höher als die der zu bildenden Legierung, so dass diese sofort nach der Bildung abtropft und neue unlegierte Metallschicht blosslegt.

Versucht man Legierungen aus einer gemischten Schmelze elektrolytisch zu gewinnen, in der die Verbindung eines leichter abscheidbaren Metalles *M* neben jener eines sich schwerer abscheidenden Metalles oder Metalloïdes *L* enthalten ist, so erhält man unter der Einwirkung des Stromes zunächst nur *M*, dann in dünner Schicht eine Legierung von *M* mit *L*, aber bald *L* allein, das sich nicht mehr legiert, sondern an die Oberfläche steigt oder in der Flüssigkeit schwimmend an die Anode gelangt und in beiden Fällen verloren geht. Bei Einhaltung des angegebenen Prinzipes: Arbeiten mit stets wechselnder Oberfläche der Elektrode, kann man auch dann, wenn beide Metalle elektrolytisch abgeschieden werden sollen, technisch brauchbare Resultate erzielen. Die wechselnde Oberfläche lässt sich hierfür folgendermassen erhalten:

IV. Durch zeitweises und abwechselungsweise Anreichern der Verbindungen des sich leichter, und des sich schwerer abscheidenden Metalles resp. Metalloïdes in der Nähe der Kathode. Es bildet sich auf diese Weise erst eine Schicht des leichter fällbaren Metalles *M*, aus welchem auch die Kathode von vornherein bestehen kann, dann eine solche des schwerer fällbaren *L*, das sich bei dünner Schicht und besonders bei höherer Temperatur leicht mit *M* legiert, dann wird wieder *M* abgeschieden u. s. w. Die Ausführung erfolgt, indem man entweder:

- a) die geeigneten Verbindungen der beiden Metalle *M* und *L* oder eines Metalles *M* und Metalloïdes *L*, in gelöstem oder geschmolzenem Zustande übereinander schichtet und den — Pol abwechselungsweise in die eine Verbindung hebt und in die andere

- senkt, während der $+$ Pol in beide reicht; oder
- b) eine geeignete Lösung resp. geschmolzene Verbindung des Nebenmetalles L elektrolysiert und zeitweise eine feste, flüssige oder geschmolzene Verbindung des Grundmetalles M in der Nähe des $-$ Poles einträgt oder auch umgekehrt verfährt;
 - c) man arbeitet mit einer geschmolzenen Verbindung von L und einem Kohlepol als Hauptanode, während man als Nebenanode zeitweise feste Stücke des Metalles M in der Nähe der Kathode einführt resp. fortwährend im Bade verbleibende Stücke periodisch mit dem $+$ Pol in Verbindung setzt. Durch die Stromwirkung löst sich dann zeitweise die Nebenanode und der gelöste Teil wird auf der Kathode gefällt. Oder aber
 - d) man nimmt aus Rücksicht auf Ökonomie, geeigneteren Schmelzpunkt, Schonung der Schmelzgefäße etc., die Lösung oder geschmolzene Verbindung eines anderen Metalles, von welchen man nicht dessen Legierung wünscht, als Elektrolyt und trägt abwechselungsweise die Verbindungen der wirklich gewünschten Metalle in der Nähe der Kathode, eine nach der andern, ein. Das in der Zwischenzeit ausgeschiedene dritte Metall ist entweder aus der fertigen Legierung leicht zu entfernen, oder setzt sich gleich beim Eintragen der anderen Verbindungen durch einfache Wechselwirkung — sekundär ohne Stromeinfluss — um, in die gewünschten Metalle oder Metalloide. Auch hierbei kann man wie oben unter c) statt eine Verbindung des Grundmetalles fertig gebildet anzuwenden, solche zeitweise durch den Strom bilden lassen.

V. Die nach der einen oder anderen, der oben beschriebenen Arbeitsweisen hergestellten Legierungen können auch bloß vorübergehend, zur Hervorbringung einer anderen Wirkung, erzeugt werden, welche durch die Legierung resp. eines in ihr enthaltenen Metalles oder Metalloides bewirkt wird, nicht aber durch den elektrischen Strom.

Statt nur eine der beschriebenen Ausführungsformen zu benutzen, lassen sich auch mehrere kombiniert zur Anwendung bringen; der $+$ Pol kann sich in allen Fällen in einem durch teilweise offene oder aber ganze geschlossene Scheidewände — poröse Gefäße — abgetrennten Raume befin-

den, welcher eine andere Flüssigkeit enthält als die den $-$ Pol umspülende z. B. eine solche, welche das sich hier abscheidende Anion nutzbar macht oder doch dessen Polarisationswirkung verhindert. Auch mehr als zwei Metalle lassen sich auf diese Art legieren, indem man statt des fertigen Grundmetalles schon eine Legierung wie: Schnelllot oder Messing, Bronze etc. nimmt.

Beispiele:

A. In einem entsprechenden Schmelzgefäße befindet sich geschmolzenes Kochsalz oder Chlorkalium oder das leichter schmelzbare Gemisch dieser beiden Salze, darunter geschmolzenes Blei den $-$ Pol bildend, während der Kohle- $+$ Pol im Salze endet. Durch ein, unten mit feinen Öffnungen versehenes Rohr wird mit genügendem Drucke trockener Wasserstoff oder Wassergas, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Leuchtgas etc. gepresst, je nach den obwaltenden Umständen, das Blei fortwährend durcheinander rührend, so dass es dem sich ausscheidenden Alkalimetalle stets eine neue, noch nicht damit angereicherte Oberfläche zum Legieren darbietet. Besteht der Gasstrom aus Stickstoff, so nimmt dieser am $+$ Pol das Cl einfach mit fort, hat man aber Wasserstoff verwendet, so bildet dieser Salzsäure, Methan giebt gechlorte Methanderivate neben Salzsäure, mit Kohlenoxyd erhält man Phosgen. Durch die Verbindung des Cl mit H , CH_4 , CO etc. wird die $+$ Elektrode depolarisiert, die notwendige Stromspannung fällt und die sich bildenden Verbindungsprodukte des Cl wählt man so, dass eine gute Verwertung erzielbar ist.

Die Bleinatrium- oder Kaliumlegierung wird, sobald sie genügend angereichert ist, abgelassen, der Apparat wieder mit frischem Blei und nach Bedarf mit getrockneten $NaCl$ oder KCl beschickt.

B. Das Doppelsalz Chloraluminium-Chlornatrium wird in einem passenden Kessel geschmolzen, als $+$ Pol dient Kohle, den $-$ Pol bildet ein schiefgestellter Kohlestreifen, der mit Einkerbungen versehen ist, über welche man langsam geschmolzenes Zinn laufen lässt. Am Boden des Gefäßes sammelt sich eine Aluminium-Zinnlegierung, die entweder als solche oder als Zusatz zu anderen Legierungen Verwendung findet.

C. Kaliwasserglas für sich oder unter Zugabe von Pottasche, KCl oder auch Natronwasserglas etc.,

um ersteres leichter flüssig zu machen, wird bis auf den Schmelzpunkt der zu bildenden Silicium-bronze erhitzt. Als Anode werden leicht erneuerbare Kohlestücke genommen, die schnell verbraucht werden, als Kathode eine Kupferstange eingeführt, die in dem Masse als das Metall abschmilzt, nachgeschoben werden kann. Das hier wahrscheinlich sekundär, durch das primär abgeschiedene *Na* oder *K* gebildete Silicium verbindet sich mit dem *Cu*, schmilzt ab und neue Kupferoberfläche kommt hervor; die gebildete Siliciumbronze sammelt sich am Boden des Gefässes.

D. Chlorkalium wird mit Chlornatrium in einem breiten flachen Gefässe geschmolzen, auf dessen Boden befindet sich eine Kohle- oder Kupferscheibe, die mit dem — Pole der Elektrizitätsquelle in Verbindung steht; die Mitte freilassend, sind die Anoden-Kohlenstücke den Gefässwandungen nach eingebracht, über ihnen ein mit Exhaustor verbundener Abzug, welcher das entweichende *Cl* fortsaugt. In der Mitte streut man zeitweise und abwechselungsweise Kryolith und Kupferchlorür oder Kupferoxyd so ein, dass sie beim Niedersinken auf den negativen Pol kommen und hier beide durch das in der Zwischenzeit ausgeschiedene *Na* oder *K* reduziert werden, sich zu Aluminiumbronze vereinigen. Hierbei hat man noch den Vorteil, dass der Kryolith, welcher sonst alle Gefässwände sehr stark angreift, gar nicht mit diesen in Berührung kommt. Statt Kupferchlorür oder Oxyd einzustreuen, kann auch eine im Bade befindliche Kupferstange zeitweise als Anode verbunden werden oder kontinuierlich einen Teil des Stromes empfangen.

E. Eine poröse Zelle, die mit wässriger Kali- oder Natronlösung gefüllt ist, in welche der aus Kohle oder Metall bestehende pos. Pol eintaucht, steht in einem grösseren Gefässe, das die gleiche Lösung, aber unter Zusatz von Aceton enthält; um

das poröse Gefäss wird ein terrassenförmiger Aufsatz aufgestellt, welcher aus einer grösseren Anzahl übereinander befindlicher offener Thon- oder Porzellanrinnen zusammengesetzt ist, in und über welche Quecksilber langsam herabfliesst, die Kathode bildend. Beim Durchgang des Stromes entsteht *Na*- resp. *K*-Amalgam, welche das Aceton zu Propylalkohol reduzieren. Methylalkohol an Stelle des Aceton verwendet, wird nicht verändert; bei Zusatz von unreinem oder nur teilweise gereinigtem Holzgeist findet hingegen der gleiche Vorgang statt, sein Acetongehalt wird in Propylalkohol übergeführt, von dem der Methylalkohol durch fraktionierte Destillation leicht getrennt werden kann. Die wechselnde Oberfläche wird in diesem Falle sowohl durch das Fliessen des *Hg* in und über die Rinnen, als auch durch die stätige Bildung und Wiederzersetzung des Amalgam erzeugt. Die Quecksilberterrassen lassen sich hierbei ersetzen durch ein Schöpfwerk für das *Hg* oder rotierende Scheiben aus amalgamiertem Kupfer, Eisenblech oder Drahtnetzen, welche in Quecksilber tauchen. Mittels dieses Verfahrens ist es möglich, die teuren Metalle *Na* und *K* für ganz gewöhnliche chemische Operationen, welche ohne grosse Kosten ausführbar sein müssen, wie z. B. die Holzgeistreinigung, heranzuziehen.

Bei den beschriebenen Verfahren können alle Metalle, deren Legierung irgend welche direkte oder indirekte technische Verwendung haben, zur Verwendung kommen, sowie auch die Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden: Phosphor, Silicium und Bor danach erhalten werden.

Im Vorstehenden wurde der Übersichtlichkeit halber die Form etwas anders gewählt als in meiner erwähnten Patentanmeldung vom 24. August 1887, sonst ist, ausser einigen unsachlichen Kürzungen, weder etwas hinzugefügt noch weggelassen worden.

Basel, im Januar 1897.

DR. A. LESSING'S NEUE KOHLEELEKTRODE.

n mehreren Referaten über Elektroden, welche besonders als Anoden bei der Alkalisalz-Elektrolyse dienen sollen, haben wir schon auf das Bestreben der Erfinder hingewiesen, die Poren der Kohleelektroden zu schliessen, damit sich die schädliche Einwirkung der Anoden-

produkte auf die Oberfläche beschränke (vergl. S. 278 dieses Jahrganges unserer Zeitschrift). Wird dies mit Erfolg erreicht, so ist damit natürlich die Haltbarkeit solcher Anoden ganz wesentlich verlängert.

Herr Dr. Lessing schickt uns nun einige Muster von Kohlekörpern von ganz ungewöhnlicher Härte