so ergeben sich 38850 Kal. als Wärmetönung dieser Reaktion.

Bei der $HClO$ -Zersetzung in HCl und Sauerstoff werden entwickelt 9300 Kal.¹⁾, bei der H_2O -Bildung entstehen 68400 Kal.²⁾, oder die Wärmetönung für $\frac{1}{2} (H_2O)$ ist

$$-\frac{68400 + 9300}{2} = 38850 \text{ Kal.}$$

Man könnte schliesslich annehmen, dass es sich um eine gewöhnliche Wasserstoff-Sauer-

1) Allgem. Chem., W. Ostwald, Bd. 2, 106.

2) Ibid. 98.

stoff-Kette handelt. In diesem Falle wird die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses

$$\frac{1}{2} (H_2O) = -\frac{68400}{2} = 34200 \text{ Kal.}$$

Wir sehen also, dass die Wärmetönungen in beiden Fällen sowohl von der experimentell, als auch theoretisch ermittelten ziemlich abweichen.

Zum Schluss sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die vielfachen Unterstützungen meinen aufrichtigen Dank auszudrücken.

ÜBER DIE ANFORDERUNGEN, WELCHE AN KOHLE ALS ELEKTRODENMATERIAL ZU STELLEN SIND.

Von F. Winteler.

(Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt.)

Die verschiedenen elektrolytischen und elektrothermischen Prozesse, zu welchen Kohle als Elektrodenmaterial verwendet wird, stellen nicht dieselben Ansprüche an die chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben.

Zu dem einen ist eine Kohle verwendbar, welche zu andern durchaus untauglich ist, und umgekehrt.

Es ist nicht uninteressant, die Verhältnisse einer näheren Prüfung zu unterziehen und diejenigen Eigenschaften festzustellen, welche für die einzelnen Prozesse verlangt werden müssen. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens der Elektrodenkohlen ist bedingt einestheils durch chemische Verunreinigungen anorganischer und organischer Natur, andernteils aber durch die physikalischen Eigenschaften derselben. Die physikalischen Eigenschaften sind bedingt durch Verwendung verschieden polymerisierten Kohlenstoffs als Ausgangsmaterial zur Elektrodenfabrikation, aber auch durch die Porosität des erhaltenen Produktes.

Greifen wir von den Fabrikationen der Elektrochemie, welche Kohle verwenden, heraus die Elektrolyse von

1. Schwermetallchloriden	} in wässriger
2. Alkalichloriden	
- ferner
3. die Aluminiumindustrie,
 4. die Calciumcarbidindustrie,

so haben wir einige typische Beispiele, an Hand derer wir die Kritik der verschiedenen zu beanspruchenden Qualitäten von Elektrodenkohle durchführen können.

Die gemeinsamen Ansprüche dieser Fabrikationen, wie aller andern hier nicht genannten sind: möglichste Haltbarkeit, möglichst geringe Verunreinigung sowohl des Badinhaltes wie der Endprodukte durch die verwendete Kohle und schliesslich möglichste Billigkeit derselben.

Beginnen wir damit, die Eigenschaften festzustellen, welche die Elektrolyse der unter 1. und 2. genannten wässrigen Lösungen verlangt.

Es ist bekannt und durch frühere Arbeiten verschiedener Autoren festgestellt, dass Kohlenelektroden dort nicht als Anoden verwendet werden können, wo erhebliche Mengen Sauerstoff zur Abscheidung aus wässriger Lösung kommen sollen. Damit ist die Verwendung von Kohle ausgeschlossen zur Elektrolyse von Sulfaten, Chloraten etc.

Elektrolysieren wir Schwermetallchloride, so können wir die Bedingungen leicht so wählen, dass fast ausschliesslich reines Chlor zur Abscheidung kommt; etwas mehr Sauerstoff werden wir erhalten bei der Elektrolyse der Chloralkalien. Je nach Umständen wird dieser Sauerstoff ganz oder teilweise durch Reaktion mit der Kohle in Kohlensäure umgewandelt werden. Kohlensäure entsteht um so mehr, je

höher die Temperatur des Elektrolyten und je weniger sauer, resp. um so stärker alkalisch derselbe ist.

Reines Chlor greift bekanntlich reine Kohle nicht an, dagegen stark alle Kohlenwasserstoffe. Befinden sich nun letztere in unserer verwendeten Anodenkohle, so werden wir ausser dem schon genannten einen weiteren chemischen Angriff konstatieren können. Hatten die Kohlenwasserstoffe als Bindemittel der einzelnen Kohlepartikel gedient, so wird erst die Kohle mürbe und zerfällt dann in Kohlenschlamm.

Der beschriebene Zerfall der Kohle durch Herauslösen von als Bindemitteldienenden Kohlenwasserstoffen addiert sich zu einem mechanisch bewirkten Zerfall infolge der sprengenden Wirkung von im Innern der porösen Kohle entwickelten Gasen.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass Kohlelektroden als Anoden in wässrigen Chloridlösungen folgenden Bedingungen entsprechen sollen:

1. Möglichst geringer Gehalt an Kohlenwasserstoffen.

2. Die Gasentwicklung soll möglichst an der Oberfläche erfolgen.

3. Anorganische Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder von an der Anode abgeschiedenen Produkten angegriffen werden, dürfen nicht in der Kohle enthalten sein.

Da als Elektroden nur sogenannte künstliche Kohle oder dann Retortengraphit in Betracht kommen, handelt es sich darum, ob entweder beide oder nur die eine verwendet werden können.

Die Herstellung von künstlicher Kohle geschieht in der Weise, dass entweder fein gemahlener Retortengraphit oder Kokspulver direkt oder nach vorheriger Behandlung mit reinigenden chemischen Reagentien, mit Kohlenwasserstoffen — Teer, Pech etc. — gemengt wird, dann in die geeignete Form gepresst und schliesslich gebrannt wird. Das Brennen geschieht bei Weissglut, entweder in Muffel- oder Kanalöfen. Bei diesem Brennen, das mehrere Tage andauert, handelt es sich um möglichste Entfernung der beigefügten Kohlenwasserstoffe und Umwandlung derselben womöglich in dieselbe Kohlenvarietät, welche durch Retortengraphit dargestellt wird. Praktisch ist diese

Umwandlung nur schwierig zu erreichen, indem zur völligen Zerstörung der Kohlenwasserstoffe, sobald grössere Elektroden in Frage kommen, ausser der hohen Temperatur, hauptsächlich eine lange Brenndauer notwendig ist. Aus ökonomischen Gründen wird die Brenndauer so kurz wie möglich gehalten. (Etwa vier Tage vom Eintritt in den Ofen in kaltem Zustande in die Vorwärmzone bis zum Austritt aus der Abkühlungszone.) Es ist, wie wir weiter unten sehen werden, zu anderen Zwecken, als zur Elektrolyse wässriger Chloridlösungen, nicht notwendig, dass die Kohlenwasserstoffe möglichst entfernt sind, und so ist wohl, weil den Fabrikanten bisher keine näheren Angaben über die in jedem Falle zu fordernden Eigenschaften der Kohle gemacht wurden, zu konstatieren, dass bisher keine Kunstkohle im Handel anzutreffen ist, welche zum genannten Zwecke vorteilhaft verwendet werden könnte.

Bisher ist man auf Retortengraphit angewiesen, der eine äusserst minimale Menge Kohlenwasserstoffe enthält. Um auch diesen möglichst vor Zerstörung zu schützen, wird die unter 2. genannte Bedingung, dass die Gasentwicklung möglichst an der Oberfläche zu geschehen hat, dadurch erreicht, dass die Stromdichte in Bezug auf die Einheit sichtbare Kohlenoberfläche möglichst gering genommen wird und zweckmässig nicht über 2 Amp. pro Quadratdecimeter ansteigt.

Bedingung 3 — Vermeidung anorganischer Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder den an der Anode abgeschiedenen Produkten angegriffen werden, — ist bei Verwendung von Retortengraphit insofern erreicht, als dessen Verunreinigungen hauptsächlich aus kiesel-saurer Thonerde und Eisenoxyd bestehen. Beide werden von Chlor und Sauerstoff kaum angegriffen.

Wird Kohle andauernd zur Elektrolyse von Chloriden benutzt, so ist zu ihrer Konservierung stets zu beachten, dass geringe Verunreinigungen des zur Bildung des Elektrolyten dienenden Ausgangsmaterials an SO_4 etc. schädlich wirken. Wird beispielsweise andauernd Kochsalz mit etwa 1% Na_2SO_4 elektrolysiert, so reichert sich die Schwefelsäure im Anodenraum auf die Dauer so an, dass wir schliesslich eine regelrechte Sulfatelektrolyse vor uns haben, mit rascher Zerstörung der Kohle.

Was nun die Kohle anbelangt, welche zu unserem Beispiel der Aluminiumdarstellung verwendet werden soll, und ihre zu erfüllenden Eigenschaften, so werden wir gleich sehen, dass hier ein durchaus anderer Maassstab angelegt werden muss, als zur Elektrolyse wässriger Chloridlösungen.

Die Elektrolyse besteht in der Zersetzung von Fluoriden, in denen Aluminiumoxyd aufgelöst ist, in flüssigem Zustand. Soweit die Kohle ins Bad eintaucht, nimmt sie die Badtemperatur von etwa 800° an. An ihr wird teils primär durch Elektrolyse der Thonerde, teils sekundär durch die Einwirkung von Fluor auf gelöste Thonerde Sauerstoff entwickelt, welcher die Kohle verbrennt. Eine grössere oder geringere Menge in der verwendeten Kohle vorhandener Kohlenwasserstoffe ist von keiner schädlichen Wirkung, so lange nicht die Leitfähigkeit beeinträchtigt wird. Sie verbrennen in gleicher Weise wie die Kohle durch den abgeschiedenen Sauerstoff.

Hier lässt sich also sehr gut Kunstkohle verwenden. Bei ihrer Herstellung ist keine höhere Brenntemperatur und längere Brenndauer erforderlich, als zur Erzielung einer genügenden Leitfähigkeit notwendig ist.

Dagegen ist hier eine wichtige Frage die Verunreinigung mit anorganischen Substanzen.

Sind in derselben Siliciumverbindungen oder freie Kieselsäure enthalten, so entstehen Verluste an Fluor, indem sich SiF_4 bildet, welches unter Rauchbildung entweicht:

Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass Kieselsäure oder Kieselsverbindungen der Kohle auf den Boden des Bades fallen, wo sie nach der bekannten, schon von Wöhler zu Herstellung von Silicium benutzten Reaktion durch das geschmolzene Aluminium zu Silicium reduziert werden und das Aluminium siliciumhaltig machen. Da nach den Angaben von Minet zur Herstellung von 1 kg Aluminium 1 bis 2 kg Elektrokohle verbrannt werden, so ist schon ein geringer Gehalt derselben an Siliciumverbindungen von Bedeutung.

Zur Aluminiumdarstellung müssen wir daher eine Elektrokohle verlangen, die bei genügender Leitfähigkeit Kohlenwasserstoffe ent-

halten darf, dagegen keine Siliciumverbindungen. Retortengraphit, der sich schon wegen seiner Form kaum eignen würde, kommt also hier nicht in Betracht, sondern ausschliesslich Kunstkohle.

Soll Retortengraphitpulver oder Kokspulver als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung Verwendung finden, so sind dieselben einer vorherigen Reinigung zu unterwerfen. Am besten wird aber ein von vornherein an Mineralbestandteilen freies Material gewählt, wie es im Petroleumkoks oder Teerkoks gefunden wird.

Wenden wir uns zur Calciumcarbiddarstellung. Auch hier schadet, wie beim Aluminium, ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen nicht, so lange nicht Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit auf ein zu geringes Maass reduziert wird. Hier aber sind auch anorganische Verunreinigungen, so lange es nicht Phosphorverbindungen sind, ohne bedeutenden Einfluss auf das erzeugte Carbid.

Sowieso wird zu dessen Darstellung Koks oder Anthracit verwendet, welche nicht erst von ihren Verunreinigungen, ausser der üblichen Waschbehandlung, gereinigt werden können. Nimmt man nun an, dass in Carbidfabriken 10 bis 15 % des Gewichts an fabriziertem Carbid an Elektrokohle verbraucht wird und dass der Koks oder Anthracit eine gleiche Menge Verunreinigungen enthält wie die Elektrokohle, so ergibt sich folgende kleine Berechnung:

Zur Herstellung von 1 kg Calciumcarbid werden verbraucht ca. 0,68 kg Koks oder Anthracit mit Zuführung von 0,04 kg Verunreinigungen bei einem Aschegehalt von 6 %. Dazu kommen durch die notwendigen 100 bis 150 g Elektrokohle 0,006 kg, womit die Verunreinigungen von 0,04 kg auf 0,046 kg ansteigen. Da aber ein grosser Teil der in der Kohle enthaltenen Verunreinigungen aus Thonerde besteht, welche in Aluminiumcarbid umgewandelt wird und, mit Wasser übergossen, Kohlenwasserstoffe entwickelt, so kommen die durch die Elektrokohle zugeführten Verunreinigungen überhaupt ausser Betracht.

Wir kommen zum Schluss, dass zweckmässig zur Elektrolyse wässriger Chloridlösungen unter Chlorgewinnung Retortenkohle verwendet wird,

zur Aluminiumdarstellung gereinigte Kunstkohle, zur Carbidfabrikation Kunstkohle, wie sie aus ungereinigtem Retortengraphitpulver oder Koks-pulver erhalten wird.

Es ist daher notwendig, sich jeweilen vor

Ingebrauchnahme einer Kohle zu überzeugen, zu welchem Zwecke dieselbe hergestellt wurde, und den Fabrikanten sind die diesbezüglichen Vor-schriften zukommen zu lassen, was bisher wohl meistens nicht der Fall gewesen ist.

RÜHRER MIT GASDICHTEM VERSCHLUSS.

Mitgeteilt von Dr. B. Neumann-Darmstadt.

In Heft 10 dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. Löb einige Zeichnungen von Rührern mit gasdichtem Verschluss, welche bei elektrolytischen Prozessen, bei denen Messungen der entweichenden Gase erforderlich sind, benutzt werden sollen. Da nun im elektrochemischen Laboratorium der Darmstädter Hochschule seit wenigstens drei Jahren ähnliche Rührer mit Erfolg benutzt werden, deren Konstruktion jedoch wegen ihrer Einfachheit bisher nicht veröffentlicht wurde, so ist es jetzt vielleicht doch angebracht, die Einrichtung derselben hier kurz zu beschreiben.

Der Rührer besteht, wie die schematische Figur (in ca. $\frac{1}{2}$ nat. Grösse) zeigt, aus einem Glasstabe mit einem angeblasenen, nach unten offenen, glockenförmigen Ringe *A*. Ueber diesen Stab wird von unten her ein Glasrohr geschoben, welches bei *B* einen etwas grösseren Ring, von umgekehrter Form wie *A*, trägt. Etwas Quecksilber in *B* bildet den luftdichten Verschluss. Das untere Ende des Glasstabes wird nun in beliebiger Form gebogen, oder man schmilzt da, wo die erste Biegung in der Zeichnung beginnt, einen Kugelhührer etc. an. *P* stellt den Pfropfen vor. Der Rührer wird dadurch in Bewegung gesetzt, dass das obere Ende des Glasstabes in die röhren- oder hülsenförmige Achse der von der Turbine getriebenen Rolle gesteckt wird; hierdurch wird erreicht, dass weder das Elektrolysiergefäss, noch der Rührer durch Klammern festgehalten werden muss, was offenbar nötig ist, wenn die Rolle auf dem Rührer selbst sitzt.

Da nun zur Kontrolle der meisten elektrolytischen Prozesse beständig Gasanalysen gemacht werden müssen, so ist an unserem Rührer an das äussere Rohr bei *C* ein Glasrohr zur Entnahme der Gase schief angesetzt. Das Rohr von *B* reicht dann natürlich nur bis eben unter den Pfropfen.

Die Löbschen Elektrodenrührer wären aus unserem Rührer ebenso einfach herzustellen, wenn man statt des inneren Glasstabes ein Rohr nimmt, durch welches der Leitungsdraht geht. Wir benutzen aber diese Art Elektrodenrührer nicht, da die Befestigung der grossen Elektrode an das herausragende Drahtende meist eine missliche bleibt. Auch die Löbsche Befestigung zum Beispiel eines Nickel-drahtnetzes mit dem Platinstift durch „feste Reibung“ dürfte wohl nicht allen Ansprüchen genügen.

Bei der im Darmstädter Laboratorium angewandten Form des gasdichten Rührers ist es offenbar ein Vorteil, dass der Quecksilberverschluss nicht im Elektrolysiergefäss, sondern ausserhalb angebracht ist, wodurch eine Verunreinigung des Quecksilbers durch den Elektrolyten, und umgekehrt, ausgeschlossen ist.

Fig. 134.