

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 8.

22. Februar 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräßchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

E. Krause: Ein neues Verfahren zur elektrolytischen Herstellung nahtloser Kupferrohre 305.

G. Bredig: Über Katalyse 308.

F. Foerster: Nochmals die Elektroanalyse der Metalle 312.

L. Vignon u. J. Mollard: Die Chlorierung der Wolle 313.

C. Claessen: Herstellung von nitrirten Geweben für Filtrierzwecke 316.

H. Hummel: Zuschrift an die Redaktion 316.

Referate:

Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 317; — Farbenchemie 327.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Deutsches Kapital in Norwegen; — Virginia: Ausstellung in Norfolk; — Neu York; — Rübenzuckerindustrie in Venezuela; — Argentinische Republik: Zolltarifänderung; — Opium in China; — Japan: Einfuhr pharmazeutischer Präparate 333; — Zuckerrohranpflanzungen und Zuckerproduktion Javas 1905 bis 1906; — Niederländisch-Ostindien: Zuckersteuer; — Lorenzo Marques; — Die Kupferindustrie in Turkestan; — Liverpool 339; — Amerikanisierung englischer Zinnwerke; — London: Englische Rübenzuckerindustrie; — Woolich 340; — Schweden; — Petersburg; — Österreich-Ungarn; — Österreichische Zementindustrie; — Wien 341; — Prag; — Die Gesamtzeugung von Rohseisen in Deutschland und Luxemburg; — Zur Lage der Gummiwarenindustrie; — Aus der Ceresindustrie; — Berlin; — Danzig; — Staßfurt 342; — Handelsnotizen; — Dividenden 343; — Aus anderen Vereinen: Österreichischer Ingenieur- und Architektenverein; — Verband deutscher Patentanwälte; — Schweizerische naturforschende Gesellschaft; — Deutsche Röntgengesellschaft; — Personal- und Hochschulanrichten 344; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 345; — Patentlisten 347.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland-Westfalen: Dr. G. Erlwein: „Über Fixierung des Luftstickstoffs und technische Verwertung der dabei erhaltenen Produkte“ 351; — Bezirksverein Mittelfranken: Dr. Birkenbach: „Über Wismutjodid“; Dr. E. Merkel: „Über eisenhaltiges Wasser und Wassereisenung“; Dr. E. Jordis: „Über die relative Stärke von Kohlen-säure und Kieselsäure“; — Bezirksverein Hannover: III. Kalitz 352.

Ein neues Verfahren zur elektrolytischen Herstellung nahtloser Kupferrohre.

Von Dr. ing. ERNST KRAUSE.

(Eingeg. d. 21./12. 1906.)

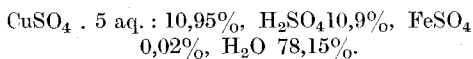
Von den vielen Verfahren, die zur Gewinnung nahtloser Kupferrohre im elektrolytischen Bade bekannt sind, haben nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl in der Praxis Eingang gefunden. Der Grund dafür liegt einerseits darin, daß die meisten eine zu komplizierte Apparatur bedingen, andererseits aber auch darin, daß die Industrie sehr hohe Anforderungen an die Qualität des niedergeschlagenen Kupfers stellt.

In nachfolgendem sollen die bekanntesten Verfahren für diesen Zweck kurz beschrieben werden, um alsdann auf die Herstellung solcher Kupferrohre nach dem D. R. P. Nr. 175 470 näher einzugehen.

In sämtlichen neueren elektrochemischen Prozessen ist man bemüht, möglichst hohe Stromdichten anzuwenden, so daß es nötig ist, für eine genügende Bewegung der Elektrolyten zu sorgen, um einer Verarmung derselben an der Kathode vorzubeugen. Dieser Bedingung sucht Elmore in seinem be-

kannten Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren dadurch Rechnung zu tragen, daß er dieselben im elektrolytischen Bad rotieren läßt, wobei ein Achatkörper während der Elektrolyse die Unebenheiten an der Kathode im Entstehen glatt streckt. Da jedoch die hierdurch erzielte Schleifwirkung nicht so groß ist, um ein Festsetzen der Wasserstoffbläschen an der Kathode völlig zu verhindern, so zeigen die erhaltenen Rohre Gaseinschlüsse, die die Qualität des Kupfers wesentlich beeinträchtigen. Eine Modifikation des Elmoreverfahrens bildet das D. R. P. Nr. 85 713 von Zippernowsky, in dem Kupferrohre von besonders hoher Festigkeit dadurch erhalten werden sollen, daß die nach dem Elmoreverfahren erhaltenen Kupferrohre mit Stahldraht umwickelt und dann von neuem mit einem Kupferüberzug versehen werden sollen. Ein Kupfer von dichter und gleichmäßiger Beschaffenheit bei der Herstellung von Kupferrohren und profilierten Kupferhohlkörpern sucht Ignatz Klein dadurch zu erhalten, daß er die graphitierten oder metallischen Kerne auf glatten, bzw. profilierten Platten, den sogenannten Walkplatten hin- und herrollen läßt. Andere Erfinder bedienen sich zur Erzielung dichter Kupferniederschläge tierischer Häute, z. B. Schaffelle, wobei die hervorstehenden Teile der Oberfläche der Rohre

mit einer dünnen Haut von tierischem Fett bedeckt werden, wodurch die weitere Abscheidung darauf so lange verhindert werden soll, bis die benachbarten Teile zu gleicher Höhe angewachsen sind. Während auf diese Weise eine mechanische Behandlung der Rohre im Bade vorgenommen wird, suchen andere Erfinder die physikalischen Eigenschaften des Kupfers dadurch zu verbessern, daß sie den Elektrolyten während der Elektrolyse gegen die Kathode strömen lassen. So beschreibt z. B. Craydon Poore ein Verfahren, bei dem der Elektrolyt in kräftigem Strahl gegen die horizontal angeordnete Welle geblasen wird. Ein anderes, sehr bekanntes Verfahren von Cowper Coles benutzt die Schleifwirkung einer sich sehr rasch um eine senkrechte Achse drehenden Welle mit der umgebenden Flüssigkeit, um ein Festhaften von Gasblasen an der Oberfläche zu verhindern und glatte und dichte Niederschläge zu erzielen. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens von dem Erfinder selbst findet sich in einem Vortrag vor der Institution of Electrical Engineers (Electrician 1900, 44, 543—549.) Hiernach gelingt es Cowper Coles, Kupferrohre, Platten und Drähte auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, die nicht das störende Abblättern des Niederschlages zeigen und ein Kupfer von großer Dichte ergeben. Bei diesem Verfahren rotiert die Kathode mit solcher Geschwindigkeit um ihre Achse, daß die Oberflächenreibung zwischen dem niedergeschlagenen Kupfer und der Flüssigkeit so groß ist, daß die sich festsetzenden Gasblasen, sowie Verunreinigungen durch Zentrifugalkraft hinweggeschleudert werden. Man konnte hierdurch z. B. Kupferrohre von einem Durchmesser von 30 cm bei einer Umdrehung von 1000 pro Minute und einer Stromdichte von 0,17 Amp. pro Quadratcentimeter gewinnen, wobei die Stromarbeit gleichzeitig benutzt wurde, um ein unreines Anodenkupfer zu raffinieren. Der Elektrolyt hatte dabei die folgende Zusammensetzung:



In späteren Patenten finden sich Angaben, daß sich durch Zusatz von gelatinösen oder albuminösen Substanzen, die durch Behandlung mit Bichromat oder Formaldehyd unlöslich gemacht werden, gute und dichte Kupferniederschläge erzielen lassen.

Aus der großen Zahl der für diesen Zweck gemachten Vorschläge geht deutlich hervor, welche Wichtigkeit derartige Rohre für viele Industriezweige besitzen. Neben vielen anderen Verwendungsarten werden dieselben z. B. vielfach zur Herstellung von Kondensatorrohren, sowie für Dampfleitungen benutzt, besonders wenn letztere auf hohen Druck beansprucht werden. Dementsprechend muß natürlich das Kupfer von besonders hoher Zähigkeit sein, um bei seiner Verwendung die erforderliche Betriebssicherheit zu gewähren. Namentlich auf Schiffen findet sich meistens ein ausgedehntes Netz von Kupferrohren der verschiedensten Dimensionen, das dazu dient, den Dampf den verschiedenen Verbrauchsstellen zuzuführen. Nach den Bestimmungen der Kaiserlich deutschen Marine dürfen hierfür gelötete Rohre, besonders wenn es sich um hohe Dampfspannungen handelt, nicht verwendet werden. Für Kupferrohre von

125 mm l. W. und darüber bei Verwendung von Dampf von mehr als 8 Atm. wird sogar die Umwicklung derselben mit verzinktem Stahldrahttau verlangt, um den ev. Unfällen beim Platzen der Rohre vorzubeugen. Aus dieser Bestimmung geht hervor, daß man bis jetzt Kupferrohre, die für diese Drucke genügende Sicherheit auch ohne Umwicklung gewähren, nicht herstellen konnte.

Neuerdings hat nun ein „Verfahren zur Herstellung von Metallrohren und -hohlkörpern oder von bleibenden Metallüberzügen auf elektrolytischem Wege“, D. R. P. Nr. 175 470 für die Gewinnung derartig nahtloser Kupferrohre im elektrolytischen Bad große Bedeutung gewonnen, da die hiernach erzielten Kupferniederschläge bezügl. ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Dichte den weitgehendsten Ansprüchen genügen. Das Grundprinzip dieses Verfahrens ist in dem D. R. P. Nr. 125 404 niedergelegt, wonach „der Bädelerlaue solche feste oder flüssige, einen chemischen Einfluß nicht ausübende Körper zugesetzt werden, welche geeignet sind, bei hinreichend starker Bewegung der Flüssigkeit durch Anstoßen an die Kathoden die an derselben sich ansetzenden Wasserstoffbläschen zu beseitigen, sowie die Niederschläge zu glätten“. — Ausgehend von dem Gedanken, daß die Bildung der meisten schlechthaftenden und porösen Metallniederschläge in erster Linie durch die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff veranlaßt wird, sucht der Erfinder diesem Übelstand dadurch abzuwehren, daß er dem elektrolytischen Bade feste Substanzen zusetzt, die durch Bewegung der Kathode oder auf andere Weise im Bade aufgewirbelt werden. Der Wasserstoff haftet nämlich in Form kleiner Bläschen äußerst fest auf der Kathode und bildet hier Isolierstellen, auf denen sich kein Metall niederschlagen kann. Setzt man jedoch dem Bade scharfkörnige Substanzen zu, so werden dieselben durch die lebhafteste Rotation mit der Kathode und damit auch mit den Wasserstoffbläschen in innige Berührung gebracht. Sie schlitzen sie auf und veranlassen dadurch das Aufsteigen der Gasblasen und damit ihre Entfernung von der Kathode. Die Wirkung dieser, dem Bade zugesetzten Stoffe wird also eine rein mechanische, scheuernde sein, wie man sie auch mit Bürsten und ähnlichen Abstreifvorrichtungen erzielen kann. Als Substanzen, die sich für diesen Zweck eignen, werden in dem D. R. P. Nr. 125 404 Sand, Bimsstein, Ziegmehl, Holzmehl, Spreu usw. genannt, doch eignet sich dafür am besten Kieselgur, dessen Verwendung zur Herstellung von Metallrohren usw. Gegenstand des D. R. P. Nr. 175 470 ist. Verwendet man statt der Infusorienerde eine der genannten Substanzen, so werden dieselben entweder nicht genügend in die Höhe genommen, was besonders bei Kathoden von größerem Umfange der Fall ist, oder sie schwimmen auf der Flüssigkeit und vermögen aus diesem Grunde auf die Kathode keine genügende Wirkung auszuüben. Dagegen ist Kieselgur eine Substanz von feinporöser Beschaffenheit, die sich leicht mit Flüssigkeit durchtränkt und in einem bewegten Bade in gleichmäßiger Suspension gehalten werden kann. Er zeigt ferner die Eigenschaft großer Härte, ohne dabei spröde zu sein, so daß er sich nicht, wie z. B. Bimsstein, während der Rotation zu einem immer feineren Pulver zerschlägt. Ein weiterer Vorteil

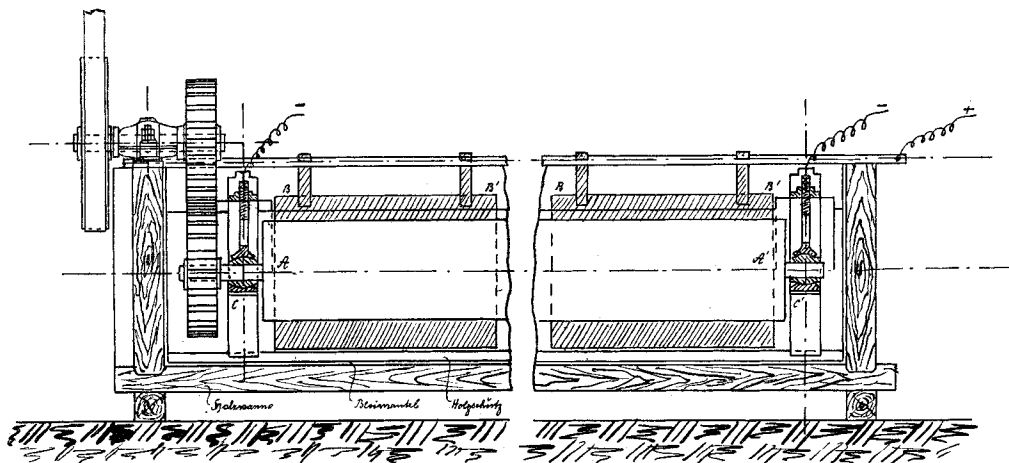
seiner Verwendung besteht darin, daß bei starker Bewegung durch den heftigen Anprall auf das niedergeschlagene Metall gleichzeitig ein Glätten und Blankschleuern desselben stattfindet.

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wurden Versuche zur Herstellung von Kupferrohren in der Weise ausgeführt, daß in einem sauren Kupferbad durch die Rotation der walzenförmigen Kathode gleichzeitig Infusorienerde in wirbelnder Bewegung gehalten wurde. Das Bad bestand aus einer Kupfersulfatlösung von 22° Bé. mit einem Zusatz von 5 kg Schwefelsäure und 20 kg Kieselerde pro 100 l Badflüssigkeit. Im Interesse der Ökonomie des Prozesses ist es nötig, ein möglichst billiges Anodenmaterial zu benutzen, ohne daß die physikalischen Eigenschaften des niedergeschlagenen Kupfers leiden. Als Anoden wurde 96,5%iges Kupfer verwendet, das frei von As, Bi und Sb war, um zu vermeiden, daß diese Metalle sich mit dem Kupfer niederschlagen und dadurch die Qualität des ausgeschiedenen Kupfers beeinträchtigen. Ein Gehalt des Anodenmaterials an Fe, Co, Zn und Ni ist ohne Nachteil für den Prozeß, da diese Metalle sich bei der Elektrolyse nicht abscheiden; enthält die Anode Ag, Au und Pt, so gehen diese Metalle in den Anodenschlamm über. —

Eine Hauptschwierigkeit bei der Ausführung des Verfahrens lag darin, eine geeignete Unterlage für die Walze zu finden, von der sich der Kupfermantel leicht abziehen läßt. Zunächst wurde ein Kern aus Wachs benutzt, der durch einen Überzug von Graphit oder Bronzepulver leitend gemacht wurde. Überzieht man jedoch einen solch vorbereiteten Kern zunächst im nicht bewegten Kupferbad mit einem dünnen Kupferüberzug, so bemerkt man,

daß manche Stellen hartnäckig keinen Niederschlag annehmen, während andere Stellen sich sehr rasch überziehen, so daß auf diesem Wege eine technisch brauchbare Unterlage nicht erzielt werden konnte. Weit besser eignete sich eine leitende Unterlage, z. B. eine Walze von Messing, die vorher gut abgedreht und poliert worden war. Um ein Festhaften des Kupfers auf der Walze zu vermeiden, wurde dieselbe durch einen dünnen Überzug von Schellack (3 T. Schellack auf 100 T. 96%igen Alkohol) geschützt, der durch Graphitieren leitend gemacht wurde. Auf diese Weise konnte im bewegten Bade direkt ein glatter Überzug erzielt werden, der auch bei längerer Stromzufuhr seine ursprüngliche glatte Form nicht verlor und sich leicht von der Messingwalze trennen ließ. Es erfordert jedoch diese Art der Vorbereitung der Walze für die Verkupferung große Sorgfalt, besonders da es schwer ist, den Lacküberzug völlig gleichmäßig auf einer längeren Welle aufzutragen.

Viel einfacher läßt sich jedoch eine Unterlage erhalten, wenn man hierzu ein geschlossenes eisernes Rohr verwendet, dasselbe poliert und vor dem Verkupfern schwach vernickelt. Man erhält dadurch einen Kern, der vom sauren Kupferbad nicht angegriffen wird, auf dem sich das Kupfer in dichter glatter Form niederschlägt, und von dem es sich nach Beendigung des Versuches leicht abziehen läßt. Infolge der hiermit erzielten günstigen Resultate wurden die folgenden Versuche sämtlich mit einem derartig vorbereiteten Kern ausgeführt. Die Anordnung des Apparates, der zu diesen Versuchen diente, geht aus den beiden nachfolgenden Zeichnungen, die einen Längs- und Querschnitt des Bades zeigen, hervor.



In einem hölzernen, innen verbleiten Bottich befindet sich die eiserne, vorher vernickelte, walzenförmige Kathode AA', die durch ein metallisches Lager CC' ihren Strom erhält. Es empfiehlt sich, an den Stirnseiten der Walze Scheiben aus nichtleitendem Material, die auf die Walze etwas übergreifen, anzubringen, um ein Überwachsen des Kupfers während der Elektrolyse zu verhindern. Der Antrieb der Welle erfolgt durch Vermittlung eines hölzernen Zahngetriebes durch einen Elektromotor, dessen Tourenzahl sich regulieren läßt und der mittels einer Transmission der Welle eine Um-

drehungsgeschwindigkeit von ca. 20 pro Minute erteilt. An den beiden Seiten des Elektrolysegefäßes befinden sich Kupferbleche BB', die als Anoden dienen.

Während der zur Ausbildung dieses Verfahrens im galvanischen Institut von Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-S. im Auftrage des Erfinders unternommenen Versuchsreihe wurden Kupferrohre von 2 m Länge und einem Durchmesser von 14–20 cm erhalten. Hierbei wurde mit einer Spannung von 2,5 Volt bei einer Stromdichte von 2 Amp. pro Quadratdezimeter gearbeitet. Die Stromausbeute

