

B.

Zurüstung der Versuche.

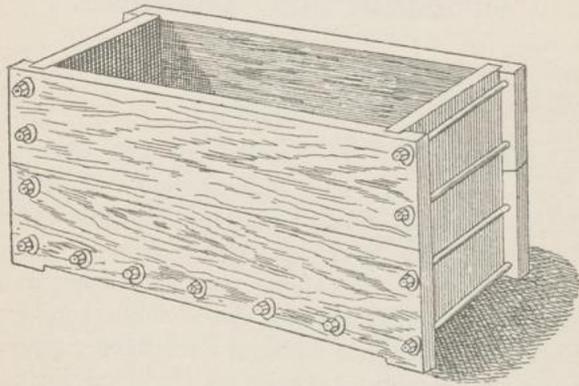
Die Gefässe.

Als Gefässe für die Ausführung von Electrolysen wird man bei den ersten grundlegenden Versuchen womöglich solche aus Glas benutzen, weil diese bereits dem Auge manche Vorgänge wahrzunehmen gestatten. Man wird da z. B. im durchfallenden Licht Concentrationsänderungen an den Electroden durch Schlierenbildung in der Flüssigkeit erkennen können, Farbenänderungen, die Intensität von Gasentwickelungen an verschiedenen Stellen der Electroden, die einzelnen Phasen bei der Bildung von Niederschlägen an der Kathode und bei der Auflösung der Anode u. a.

Seit die Accumulatoren in den verschiedensten Grössenverhältnissen in den Handel gebracht werden, sind auch Glaströge der verschiedensten Dimensionen käuflich zu haben und durch die Glashütten oder Accumulatorenfabriken leicht zu beschaffen. Kleinere Gefässe kann man sich in der Weise billig herstellen, dass man Pappkästchen mit heissem Paraffin in- und auswendig überpinselt. So angefertigte Tröge vertragen gleich gut saure wie alkalische Flüssigkeiten und halten sich mindestens einige Wochen lang gebrauchsfähig.

Für Versuche in grösserem Massstab eignen sich die Steinguttröge, wie sie in den Galvanisiranstalten vielfach benutzt werden. Für Betriebsanlagen genügen auch diese nicht mehr, sondern man verwendet mit Blei ausgekleidete Holztröge. Fig. 14.

Fig. 14.



Dieselben sind aus starken Pfosten mit Nuth und Feder, unter Einlage einer getheerten Schnur, dicht zusammengefügt und mit einigen Bolzen fest verschraubt. Das Innere ist entweder getheert oder besser mit Bleiblech ausgelegt und zwar so, dass sämtliche Fugen mit der Knallgasflamme verlöthet sind, demnach ein wasserdichter Bleikasten in einen Holztrög eingeschätzt erscheint.

Die Membranen.

Wenn bei einem electrolytischen Process an einer Electrode oder an beiden Substanzen gebildet werden, welche in Wasser löslich sind, so wird man es ohne

besondere Vorkehrungen nicht verhindern können, dass die abgeschiedenen Stoffe sich wieder mischen und dabei zerstört werden oder doch wenigstens in unerwünschter Weise auf einander einwirken. Man bringt in solchen Fällen zwischen den Electroden eine poröse Scheidewand an, die man mit dem Namen „Membran“ oder „Diaphragma“ bezeichnet. Um allen Anforderungen zu genügen, müsste eine derartige Membran zwar die Mischung der an beiden Electroden abgeschiedenen Produkte verhindern, dabei jedoch dem Durchgang des Stromes wenig Widerstand entgegensetzen, sie müsste mechanisch fest sein und auch durch die im Bade befindlichen oder darin gebildeten Chemikalien nicht zerstört werden. Ausserdem müsste sie sich ohne wesentliche Betriebsstörung oder grosse Kosten zu verursachen erneuern lassen, wenn sie durch fortgesetzten Gebrauch schadhaft geworden sein sollte. Man sieht ein, dass es ausserordentlich schwer, wenn nicht unmöglich sein dürfte, allen diesen Anforderungen gleichzeitig gerecht zu werden und man sich mit einer einigermassen genügenden Annäherung an die Hauptansprüche wird begnügen müssen. Die Aufgabe, eine geeignete Membran zu beschaffen, ist in der That noch so gut wie ungelöst. Grosse Gebiete würden sich für die Anwendung der Electrolyse erschliessen, wenn sich dieser Mangel beseitigen liesse; die Construction einer geeigneten Membran für saure und einer ebensolchen für alkalische Flüssigkeiten würde sicherlich für den Erfinder nicht ohne pecuniären Erfolg sein. Erst neuerdings hat man einige Versuche gemacht, Prozesse mit Membranen im Grossen durchzuführen, im allgemeinen aber findet man zur Zeit die hoch hängenden Trauben noch zu sauer, erklärt die nur mit Membran durchführbaren Prozesse in Acht und Bann und wendet sich aus-

schliesslich denjenigen zu, welche den genannten lästigen Bestandtheil nicht brauchen.

Die einfachste Form einer Membran hat Bunsen angegeben bei der Darstellung von Magnesium aus geschmolzenem Chlormagnesium. Er theilt den Schmelztiiegel durch eine von oben her in die Schmelze tauchende Wand in zwei unten communicirende Kammern und senkt in diese die Electroden ein. Das Chlor kann in der feurigen Schmelze nicht gelöst bleiben, sondern steigt direct nach der Oberfläche, wo es sich ausbreitet und unter Schäumen entweicht. Die Scheidewand verhindert seine Ausbreitung bis in die andere Kammer, wo sich das abgeschiedene Magnesium in Kugeln ansammelt.

Eine Membran haben wir bereits bei den galvanischen Batterien in Form der bekannten Thonzellen kennen gelernt. Die Thonzellen entsprechen ihrem Zweck mehr oder weniger gut, je nach dem verwendeten Material und der Temperatur, bei welcher sie gebrannt wurden. Ihre Prüfung ist bereits S. 11 angegeben worden und braucht daher hier nicht wiederholt zu werden. Die Thonzellen eignen sich im allgemeinen für saure Flüssigkeiten ganz gut, für alkalische sind sie nicht zu verwenden, weil diese die Thonsubstanz zersetzen und die Zelle bald zerstören. Für kleine Versuche sind Thonzellen eine ganz geeignete Membran, im Grossbetrieb verbietet ihr verhältnissmässig hoher Preis die Anwendung, zumal bei der grossen Zerbrechlichkeit die Lebensdauer einer Zelle im allgemeinen eine knapp bemessene sein dürfte. Handelt es sich um kostbare Produkte, so ist ihre Verwendung immerhin zu empfehlen. Die runde Form der Thonzellen ist für die Construction von Apparaten meist recht störend, vortheilhafter würde es sein, wenn man ebene Platten aus porösem

Thon herstellen und diese als Scheidewände in Tröge einsetzen könnte. Die Abdichtung der so gebildeten Kammern dürfte keine unüberwindbaren Schwierigkeiten verursachen.

Vielfach hat die Membran nur den Zweck, pulverförmige Abscheidungen, welche an einer Electrode auftreten, nicht zur anderen gelangen zu lassen, in diesem Falle ist die Membran also eigentlich nur ein Filter und kann wie ein solches aus Leinwand oder dergl. in Form eines Rahmens oder eines die betr. Electrode umhüllenden Beutels hergestellt werden. (Siehe alte Form des Silbervoltameters Seite 34.)

Als Material für Membranen ist sonst noch im Betrieb probeweise benutzt worden: Pergamentpapier, Filz und Asbest. Bezüglich des letzteren mag erwähnt werden, dass er zu den wenigen Stoffen gehört, welche gegen Aetzalkalien beständig sind.

Die Electroden.

Der gedrängten räumlichen Anordnung wegen nimmt man die Electroden gewöhnlich eben, also Platten oder Bleche, welche man in paralleler Richtung in das Bad einhängt. Bei dieser Anordnung werden beide Seiten der Electroden ausgenutzt. Will man ein Metall aus einer Lösung niederschlagen, so nimmt man als Kathoden Bleche aus dem gleichen Metall, um Verunreinigungen abzuhalten. Sonst ist die Wahl des Kathodenmaterials nur abhängig von der Natur der zu zersetzenden Flüssigkeit, wobei als günstiges Moment hinzukommt, dass die Kathode durch die reducirende Wirkung des Stroms vor Corrosion unter der Flüssigkeit geschützt wird. In saurer Lösung nimmt man Blei oder Kupfer, in alkalischer

Eisen. Als Regel ist zu beachten, dass die Electroden möglichst weit in die Flüssigkeit eintauchen sollen, einmal, um das Material auszunutzen, dann aber auch, weil die Salze der Lösung an dem über die Flüssigkeit herausragenden Theil der Electroden aufklettern und letztere stark corrodiren. Besonderes Augenmerk muss in dieser Beziehung den Contacten geschenkt werden, da sonst leicht bedeutende Uebergangswiderstände, eventuell sogar völlige Stromunterbrechungen, entstehen können. Besonders gefährdete Stellen sollte man durch einen Lacküberzug schützen.

Die Anoden lassen sich nach ihrem Verhalten gegen den Strom eintheilen in solche, welche zersetzt und aufgelöst werden — lösliche Anoden — und solche, die bei der Electrolyse unverändert bleiben — unlösliche Anoden. Wie später ausführlich erörtert werden wird, soll man die Anwendung löslicher Anoden erstreben, wenn sich dies bei dem beabsichtigten Process irgend erreichen lässt. Unlösliche Anoden können bestehen: in sauren oder neutralen Flüssigkeiten aus Platin, Blei, Kohle, in alkalischen aus Eisen.

Platinanoden werden bei Zimmertemperatur in keinerlei Lösung angegriffen, auch nicht von den Halogenen, sie sind demnach das vorzüglichste Material für Studienzwecke. Für grössere Versuche verbietet sich ihre Anwendung selbstverständlich wegen des hohen Preises. Statt des reinen Platins Bleche zu verwenden, welche galvanisch mit einer Schicht Platin überzogen sind, hat sich als undurchführbar erwiesen, weil die Platinschicht nicht so dicht und zusammenhängend ist, als dass nicht durch die Poren hindurch das darunter befindliche unedle Metall aufgelöst würde. Verbindungen zwischen Blech

und Draht lasse man bei Platinanoden stets durch Nieten oder Zusammenschweissen, nicht aber durch Löthen bewirken, da das als Loth dienende Gold nicht nur von den Halogenen, sondern auch von den Sauerstoffsäuren bei der Electrolyse gelöst wird.

In rein schwefelsaurer Lösung können mit sehr gutem Erfolg Bleibleche als Anoden benutzt werden. Dieselben überziehen sich bald mit einer schwarzbraunen schützenden Schicht von PbO_3 , im übrigen entwickelt sich an ihnen Sauerstoff, ähnlich wie an Platin. (Es mag erwähnt werden, dass nach den Beobachtungen des Verf. der an Bleianoden entwickelte Sauerstoff nie ozonhaltig ist.) Allmählich blättert das Bleisuperoxyd ab, und zwar um so eher, je öfter der Versuch unterbrochen wird. Der Verbrauch an Blei ist indessen kein erheblicher. Sind Halogene oder Salpetersäure zugegen, so wird das Blei ungleich rascher angegriffen unter Bildung weisser Krusten von Chlorid oder Sulfat. (Vergl. a. S. 78).

Das dritte Material, die Kohle, ist beständig bei der Entwicklung von Chlor, wird aber stark angegriffen bei Sauerstoffentwicklung. So halten sich Kohleanoden in Salzsäure ausgezeichnet, in Schwefelsäure werden sie zusehends zerstört, indem sich massenhaft schwarze Flitter ablösen und ein brauner Farbstoff in Lösung geht. Da der spec. Leitungswiderstand der Kohle bedeutend grösser ist als der der Metalle, so muss man auf grosse Querschnitte der Anoden halten. Leitungsfähigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit sind um so grösser, je härter und dichter die Kohle ist, demnach ist natürliche, geschnittene Retortenkohle besser als künstliche, gepresste. Lästig ist das Aufklettern der Lösungen in den porösen Kohleplatten, wodurch die Contacte beschädigt werden;

man kann diesen Uebelstand beseitigen durch Paraffiniren der Kohlen (S. 10).

Für solche electrolytische Processe, bei welchen sich Gemische von Chlor und Sauerstoff entwickeln, ist ein haltbares Anodenmaterial bisher noch nicht aufgefunden worden, Platin ist zu theuer, Kohle nutzt sich zu rasch ab. Ein hierher gehöriger Process von eminenter Wichtigkeit, bei welchem dieser Uebelstand schmerzlich empfunden wird, ist die Electrolyse von Kochsalzlösung behufs Gewinnung von Chlor und Aetznatron.

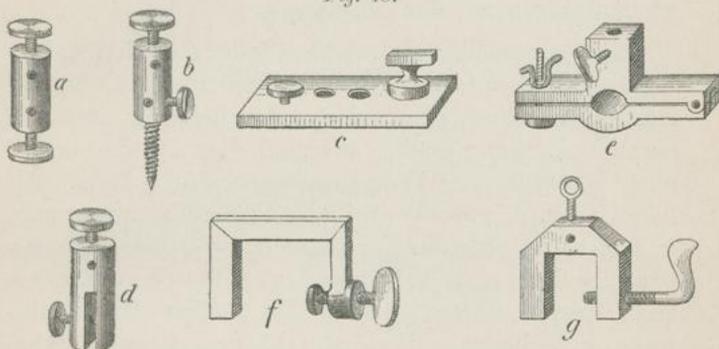
Die Leitungen.

Als Material für die Stromleitung dient stets weiches Kupfer. Für kleinere Versuche genügt gewöhnliches Raffinadkupfer mit einer Leitungsfähigkeit von 52—56, für Betriebsanlagen aber scheue man die verhältnissmässig geringe Mehrausgabe nicht und verwende ausschliesslich Electrolytkupfer von der Leitungsfähigkeit 58,5—60. Macht sich an einer Stelle die Einschaltung eines biegsamen Zwischenstücks nöthig, so nimmt man hierzu bei kleinen Versuchen eine federnde Drahtspirale, bei grösseren Anlagen ein Stück Kupferseil. Alle Contacte müssen stets blank metallisch auf einander liegen; wo dies nicht gesichert erscheint, wie bei den Anschlüssen der Electroden, muss öfter nachgesehen bez. nachgeholfen werden. Den Querschnitt wähle man so, dass bei mässig langen Leitungen, bis 20 m, nicht über 3 Amp. pro 1 qmm entfallen. Hieraus ergibt sich, dass man für grosse Stromstärken zu hohen Querschnitten, also theuren Leitungsstangen, gelangt. Es empfiehlt sich im allgemeinen nicht, Stromstärken über 500 Amp. anzuwenden. Will man die Production vergrössern und doch nur eine Maschine benutzen,

so erhöht man besser die Spannung, als die Stromstärke.
(Seite 116.)

Zur Ableitung des Stroms von der Hauptleitung benutzt man Klemmen der verschiedensten Constructionen.
(Fig. 15).

Fig. 15.



Die Klemme a dient zur Verbindung zweier Drähte und wird über den einen Draht aufgeschoben. b und c sind Formen, welche man gern zur Construction von Apparaten benutzt; sie werden entweder direct in das Holz geschraubt (b), oder wie die Tischklemme c mit zwei Schrauben darauf befestigt. Mit der Schnittschraube klemmt man den Zuleitungsdraht ein für alle Mal fest, mit der Kopfschraube den jeweiligen Ableitungsdraht. d dient zur Verbindung von Blech und Draht. Für Leitungsstangen grösserer Anlagen benutzt man die Klemme e, welche sich vermöge des Scharniers von aussen an die Leitung anlegen lässt.

Die Ableitung von runden Stangen ist stets misslich, da die Klemmenbohrungen immer nur für eine Drahtstärke passen. Wesentlich bequemer wird alles, wenn

man Flachdraht oder Flachschielen zur Leitung benutzt. Dann legt man den Ableitungsfachdraht bez. die Ableitungsschielen flach an die Hauptschiene, wodurch bei der grossen Berührungsfäche eine gute Stromleitung gesichert wird, und schiebt eine „Reiterklemme“ f über. Auch die Ableitung mittelst Runddraht lässt sich leicht bewerkstelligen mit der Klemme g.

Ein nothwendiger Bestandtheil jeder electrischen Leitung ist der Stromunterbrecher, auch Ausschalter genannt. Nach Beendigung eines Versuchs muss stets die Hauptleitung unterbrochen werden, damit keine umgekehrte Entladung der Versuchszelle stattfinden kann. Bei kleinen Versuchen werden bei irgend einer Klemmschraube die Drähte auseinander gezogen, bei grösseren Anlagen benutzt man als Ausschaltvorrichtung einen Kurbelwiderstand, dessen letzter Contact die völlige Stromunterbrechung bedeutet. Wenn die Electrolyse wieder beginnen soll, lässt man erst die Dynamomaschine bis zur vollen Tourenzahl und Spannung anlaufen, dann rückt man langsam die Kurbel des Ausschalters über die einzelnen Widerstände hinweg auf die Anfangsstellung für vollen Strom. Auf diese Weise bringt man Stromstärke und Kraftverbrauch allmählich auf die richtige Höhe und vermeidet eine schädliche ruckweise Belastung der Maschine, welche eintritt, wenn der volle Stromkreis mit einem Male eingeschaltet wird.

Der Electrolyt.

Ueber den Electrolyt lässt sich nicht viel allgemein Gültiges sagen. Entweder liegt er als Rohmaterial vor und soll durch die Electrolyse verändert werden: dann muss man seine Eigenschaften als gegeben in den Kauf

nehmen; oder der Electrolyt ist Mittel zum Zweck, wie z. B. bei der Raffination von Metallen: dann sucht man es einzurichten, dass seine chemischen Eigenschaften dem beabsichtigten Process förderlich sind. So nimmt man als Electrolyt bei der Kupferraffination schwefelsaure Salze, weil darin Blei, Antimon, Zinn, Gold schwerlöslich bez. unlöslich sind; nähme man eine Chloridlösung, so würden alle die genannten Metalle erst in Lösung und später wieder mit in den Niederschlag eingehen.

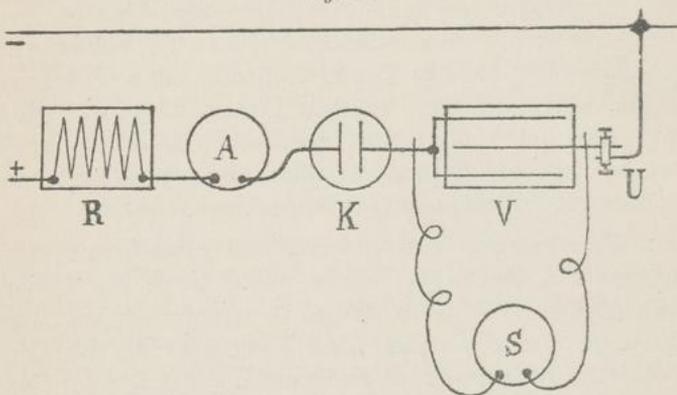
Man erstrebe stets ein möglichst gutes Leitungsvermögen des Electrolyts, damit wenig Kraft zur Ueberwindung des Leitungswiderstands erforderlich ist. Das Leitungsvermögen steigt durch Vergrösserung der Concentration (manche Stoffe durchlaufen mit steigender Concentration ein Maximum der Leitungsfähigkeit!), durch Ansäuern und durch Erwärmen. Das Anwärmen der Lauge wird man nur dann vornehmen, wenn einmal dadurch keine unerwünschten Nebenreactionen und zweitens keine wesentlichen Kosten verursacht werden. Meist werden die Laugen schon durch den Strom etwas erwärmt.

Für Versuche mit organischen Substanzen mag noch darauf hingewiesen werden, dass dieselben unter allen Umständen in gelöster Form der Electrolyse unterworfen werden müssen. Sind die betr. Stoffe also nicht an und für sich wasserlöslich, so müssen sie durch Behandeln mit Säuren, Alkalien etc. in eine lösliche, der Einwirkung des Stromes zugängliche Form gebracht werden.

Wesentlich ist für viele electrolytische Prozesse eine stete Mischung des Electrolyts, welche man durch Circulation oder mechanisches Durchrühren herbeiführt. Besonders in der Electrometallurgie spielt die mehr oder minder gute Circulation der Lauge eine grosse Rolle.

Schematische Versuchsanordnung.

Fig. 16.



In die Stromleitung ist zunächst der Regulirwiderstand R eingeschaltet. Dann kommt ein Apparat A zur Messung der Stromstärke; derselbe besteht entweder aus einem technischen Ampèremeter, einer Bussole oder dem Nebenschluss eines Galvanometers. Soll der Versuch quantitativ ausgeführt werden, so folgt hierauf das als Ampèrestundenzähler dienende Kupfervoltmeter K. Hierauf durchläuft der Strom die Versuchszelle V, passiert die als Unterbrecher benutzte Klemmschraube U und geht zurück zur Batterie. Um die Spannung an der Versuchszelle zu ermitteln, ist mittelst eines dünnen Drahtes an die beiden Electroden daselbst der Spannungsmesser S angelegt. Es ist dies entweder ein technisches Voltmeter oder ein mit Vorschaltwiderstand versehenes Torsionsgalvanometer. Hat man das letztere Instrument zur Verfügung, so benutzt man es zu Strom- und Spannungsmessungen, indem man seine Zuleitungsdrähte einmal an den Nebenschlusswiderstand N, das andere Mal mit

dem Vorschaltwiderstand W an die Versuchszelle anlegt.
(Fig. 17 und 18.).

Fig. 17.

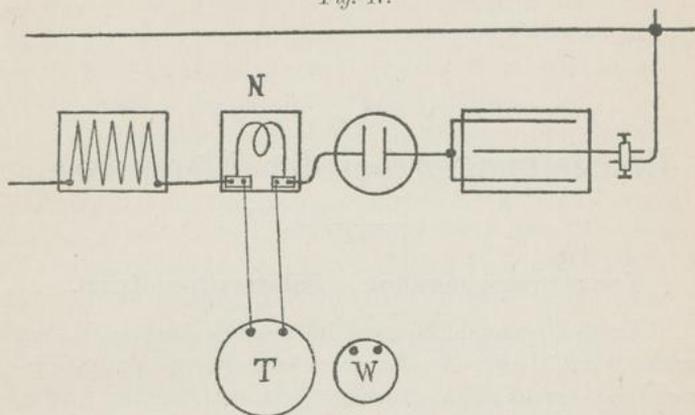
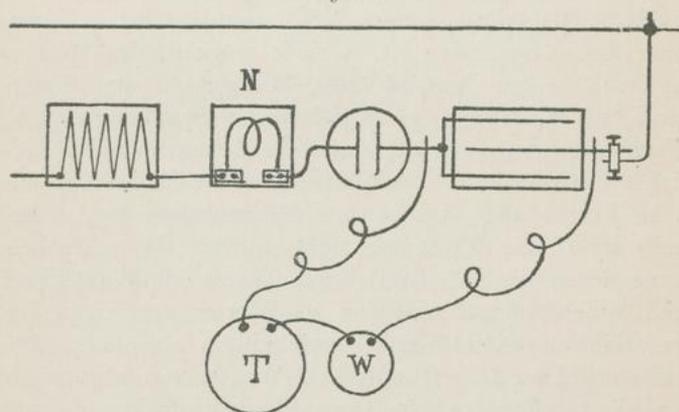


Fig. 18.



Ausserdem gehören zur Versuchseinrichtung natürlich noch alle die Hilfsmittel, welche zur chemischen Prüfung der beim electrolytischen Versuch erhaltenen Niederschläge, Lösungen oder Gase erforderlich sind.