

Mitteilungen.

428. B. Lepsius: Die Elektrolyse in der chemischen Großindustrie.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. März 1909.)

Meine Herren!

Den Ausgangspunkt für die Entwicklung der modernen Elektrochemie bildet die von dem Professor der Physik Alessandro Volta am 5. Mai 1792 in der Aula der Universität zu Pavia vorgetragene Abhandlung über elektrische Bewegungen, die der Bologneser Arzt Aloisio Galvani zwei Jahre zuvor an präparierten Froschschenkeln entdeckt hatte und auf physiologische Ursachen zurückführte. Volta aber bewies, daß diese Galvanischen Erscheinungen auch unabhängig vom tierischen Organismus eintreten, wenn man zwei metallische und einen nichtmetallischen Leiter zu einer Kette vereinigt. Er zeigte, daß die Ursache solcher Bewegungen nicht in den Muskeln oder Nerven zu suchen, ihnen vielmehr lediglich die Rolle eines Elektroskops zuzuschreiben sei. »Die Metalle«, sagte Volta, »sind unter diesen Umständen keineswegs nur die Ableiter, wie in anderen Fällen, sondern die wahren Bewegter und Erreger der Elektrizität, und dies ist eine kapitale Entdeckung.«

Für die Nachwelt liegt die Bedeutung dieser in der Tat kapitalen Entdeckung in der Erkenntnis, daß der Vorgang nicht ein physiologischer, sondern vielmehr ein rein physikalisch-chemischer ist¹⁾.

Eines Jahrhunderts emsiger, wissenschaftlicher und technischer Arbeit hat es bedurft, bis Voltas Entdeckung der chemischen Großindustrie zugute gekommen ist und auf dem chemischen Weltmarkt eine Umwandlung hervorgerufen hat, wie sie nur selten zu verzeichnen war.

Fast genau 100 Jahre waren nach jener denkwürdigen Sitzung in Pavia vergangen, als auf der im Mai 1891 eröffneten Internationalen Elektrizitäts-Ausstellung in Frankfurt a. M. die Produkte der technischen Alkalichlorid-Elektrolyse zum ersten Male öffentlich ausgestellt wurden.

Die von der Chemischen Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. damals ausgestellten Muster von Ätznatron, Ätzkali und Chlorkalk

¹⁾ Ostwald, Elektrochemie 1896, 48.

waren nach einem Verfahren hergestellt, das sich nicht nur in einem fünfjährigen Versuchsbetriebe, sondern seit 1890 auch im Großbetriebe technisch bewährt hatte.

Lassen Sie mich versuchen, m. H., indem ich dem ehrenvollen Auftrage des Vorstandes unserer Gesellschaft zu einem »zusammenfassenden Vortrage« nachkomme, Ihnen ein Bild zu geben von dem Einfluß, den diese Voltasche Entdeckung auf die chemische Großindustrie ausgeübt hat, und von der Gestaltung, die die technische Elektrolyse der Chloralkalien im Laufe der letzten 20 Jahre genommen hat.

Da in einem solchen Zeitraume alles Wissenswerte, soweit es von den Beteiligten nicht als Geheimnis bewahrt wird, in die Literatur überzugehen pflegt, so muß ich befürchten, Ihnen nichts Neues sagen zu können, und mich damit begnügen, Ihnen, soweit es die durch die Zeit eines Vortrages gesteckten Grenzen erlauben, einen geschichtlichen Überblick über das mir gestellte Thema zu geben. Gleichzeitig bitte ich um Entschuldigung, wenn ich aus naheliegenden Gründen den Anteil der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron an dieser geschichtlichen Entwicklung vielleicht etwas mehr in den Vordergrund stelle, als eine spätere Geschichtsforschung zu billigen geneigt sein wird.

Die Tatsache, daß der elektrische Strom beim Eintritt in eine Kochsalzlösung Chlor, beim Austritt Ätznatron entstehen läßt, war schon an der Schwelle des vorigen Jahrhunderts bekannt. Die alkalische Reaktion an der Kathode wurde im Jahre 1800 von dem Londoner Arzt W. Cruikshank beobachtet¹⁾, dessen Theorie des Galvanismus insofern bemerkenswert ist, als er in Übereinstimmung mit unserer heutigen Anschauung annimmt, daß bei der Wasserzersetzung gemeinsam mit dem elektrischen Strom der Sauerstoff durch den Elektrolyten bewegt wird, was wir umgekehrt dadurch auszudrücken pflegen, daß der hindurchwandernde Sauerstoff der Träger der Elektrizität ist.

Die Entstehung von Chlor wurde 1801 vom Berliner Professor P. L. Simon²⁾ entdeckt, der an der Anode eine eigentümlich riechende Flüssigkeit erhielt, die bleichend wirkte und Silber fällte.

Bald folgten die epochemachenden Entdeckungen von Humphry Davy, der die Spaltung der Salze in Säure und Base erkannte und den Nachweis lieferte, daß Wasserstoff und Sauerstoff im wasserbildenden Verhältnis abgeschieden werden. Seine Entdeckung der Alkalimetalle und die Isolierung der Metalle der alkalischen Erden

¹⁾ Michelsons Journal 4, 187.

²⁾ Gilberts Ann. 8, 36.

mit Hilfe der zuerst von Berzelius angewandten Amalgambildung sind jedem Chemiker bekannt.

Aber noch ein Vierteljahrhundert verging, bis das Faradaysche Gesetz die bis dahin zahlreich gemachten qualitativen Beobachtungen quantitativ zu beherrschen gestattete, und eines zweiten Vierteljahrhunderts bedurfte es, bis Robert Mayer und Hermann Helmholtz in dem Gesetz von der Konstanz und der Äquivalenz der Kräfte die Umwandlungen zwischen der thermischen, mechanischen, elektrischen und chemischen Energie messend verfolgen und praktisch verwenden lehrten.

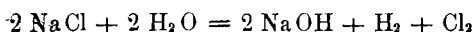
Erst mit Hilfe dieser Erkenntnis wurde es möglich, sich über die Kosten Rechenschaft zu geben, die die praktische Durchführung elektrochemischer Prozesse erfordern; es stellte sich aber bald heraus, daß an ihre gewerbsmäßige Ausnutzung nicht zu denken war, solange die Möglichkeit fehlte, billige elektrische Energie zu beschaffen. Mit der Entdeckung des elektrodynamischen Prinzips durch Werner Siemens im Jahre 1866 und dem Bau der **ersten** zur Elektrolyse brauchbaren Dynamomaschine durch den Belgier Théophile Gramme beginnt eine elektrochemische Industrie. Bei der **geringen** Ökonomie dieser Maschinen nimmt es nicht wunder, daß zuerst Prozesse aufgenommen werden, die sich gut bezahlt machen konnten. Gramme baute 1872 die erste Maschine für die Galvanisieranstalt von Cristofle in Paris, eine größere 1875 für die Norddeutsche Silberaffinerie in Hamburg. In demselben Jahre bauten Siemens & Halske die erste Flachringmaschine für die galvanoplastische Anstalt von Grohe in Berlin und 1877 eine andere für das Königliche Hüttenwerk in Oker, mit der in 24 Stunden 300 kg Kupfer niedergeschlagen werden konnten¹⁾. Auch zu analytischen Zwecken bediente man sich des elektrischen Stromes. Ich erinnere mich, wie Mitte der siebziger Jahre im Mansfelder Hüttenlaboratorium zu Eisleben hunderte von gleichzeitigen Kupferbestimmungen elektrolytisch ausgeführt wurden, wodurch natürlich an Bedienung sehr gespart wurde.

Aber erst in den achtziger Jahren war mit der fortschreitenden Entwicklung der Elektrotechnik die Größe und die ökonomische Ausnutzung der Dynamomaschinen soweit vorgeschritten, daß die chemische Industrie an elektrolytische Prozesse herantreten konnte, mit denen sich viele wissenschaftliche und technische Chemiker schon lange beschäftigt hatten. Gleichwohl gab es noch 1888 Autoritäten, die dies für aussichtslos hielten; so bezeichnete der verdienstvolle Chefchemiker der United Alkali Comp. in Widness, Dr. Hurter, auf

¹⁾ Ferchland, Elektrochem. Industrie Deutschlands, Halle 1904, 1, 2.

Grund der nach seiner Berechnung äußerst ungünstigen Ausnutzung der Energie der Brennstoffe bei der Elektrolyse deren Anwendung in der Sodaindustrie für ein ganz chimärisches Unternehmen¹⁾. Dieser Ansicht ist es vielleicht zuzuschreiben, daß man es in England damals versäumt hat, sich an der neuen Industrie zu beteiligen²⁾. Andererseits nimmt es nicht wunder, daß die technische Elektrolyse der Alkalichloride in Deutschland, dem salz- und kalireichsten Lande der Erde, zuerst durchgeführt worden ist.

Den Anstoß zu den Arbeiten in Griesheim gab ein Patent³⁾ des Elektrochemikers Dr. Karl Höpfner, das von einem Konsortium, dem die Chemische Fabrik Griesheim, die Firmen Matthes & Weber in Duisburg und Kunheim & Cie. in Berlin angehörten, erworben worden war, dessen Undurchführbarkeit aber bald nachgewiesen wurde. Die in anderer Richtung in Griesheim aufgenommenen Versuche stießen zunächst ebenfalls auf erheblich größere Schwierigkeiten als die einfache Formel



erwarten ließ.

Wissenschaftliche Untersuchungen der bei der Alkalichlorid-Elektrolyse an Anode und Kathode sich abspielenden Reaktionen waren damals kaum vorhanden; die von der Technik gestellten Probleme sind vielmehr erst nach ihrer praktischen Durchführung von der Wissenschaft aufgenommen und in einer umfangreichen Literatur bearbeitet worden.

Es galt also nicht nur, den zu bauenden Apparaten die geeignetste Form, Abmessung und Anordnung zu geben, sondern es mußte insbesondere auch der Weg gefunden werden, auf dem man die teure elektrische Energie unter Wahrung der höchsten Ökonomie den chemischen Zwecken dienstbar machen konnte, was besonders erschwert wurde durch den völligen Mangel an Meßinstrumenten, die zur dauernden Beobachtung elektrochemischer Vorgänge brauchbar waren.

Dem praktischen Blick und der langjährigen, technischen Erfahrung des damaligen Leiters der Chemischen Fabrik Griesheim, Dr. J. Stroof, gelang es mit der ihm eigenen, vor keinen Schwierigkeiten oder Enttäuschungen zurückweichenden Ausdauer, diese Aufgabe in vollendeter Weise zu lösen; sie wurde ihm dadurch erleichtert, daß ihm in den Gebrüdern Dr. Julius und Dr. Wilhelm Lang zwei ausgezeichnete Mitarbeiter zur Seite standen.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 719.

²⁾ Siehe John B. C. Kershaw, Elektrochem. und elektrometallurg. Industrie Großbritanniens, übersetzt von M. Huth, 1907, 22.

³⁾ D. R.-P. 30222, 8. April 1884.

Es war von vornherein klar, daß die Herstellung von Weltmarktprodukten, wie Chlorkalk und Ätzalkalien, nur nutzbaren Zweck hatte, wenn man sie in größtem Maßstabe zur Ausführung brachte. Wenn aber der Chemiker bis dahin gewohnt war, Großfabrikationen durch möglichst ausgiebigen Rauminhalt seiner Gefäße zu bewältigen, so mußte er hier gleichsam von der dritten zur zweiten Potenz herabsteigen, weil die elektrolytischen Reaktionen an die Elektrodenflächen gebunden sind. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer sehr ausgedehnten Apparatur, umso mehr, als die elektrische Energie bei verwendbaren Stromdichten in Elektrolyten den millionenfachen Querschnitt von dem in metallischen Leitern beansprucht. Es mußte daher die Apparatur so kompendiös wie möglich gebaut werden, eine Forderung, die sich bei vertikalen Elektrodenflächen und der dadurch bedingten Verwendung von Diaphragmen am besten erfüllen ließ, und mit der nicht nur eine vollkommene Trennung der gasförmigen Produkte Wasserstoff und Chlor, sondern auch die theoretische Forderung in bestem Einklang stand, den Weg der Elektrizität zwischen Anode und Kathode möglichst abzukürzen, um den inneren Badwiderstand tunlichst zu vermindern.

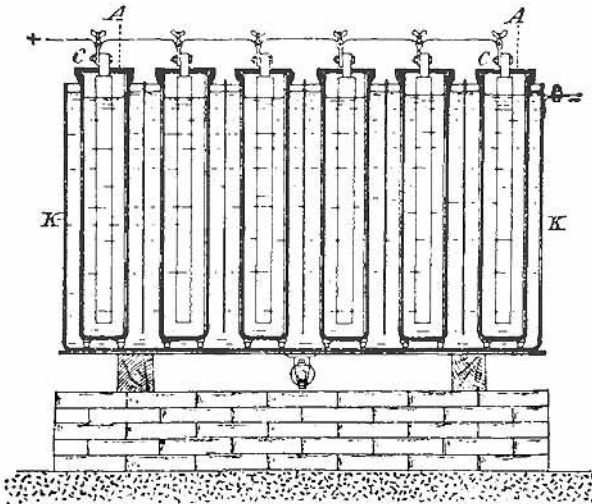
Ein von dem Chemiker Dr. Breuer aus Zement, Kochsalz und Salzsäure konstruiertes Diaphragma¹⁾ erwies sich nach einigen Verbesserungen selbst den so widerstrebenden Einflüssen von Alkali und Chlor gegenüber genügend widerstandsfähig. Indem sich beim Gebrauch das feingemahlene Kochsalz herauslöst, entsteht eine äußerst feinporige, völlig haltbare Scheidewand zwischen Anoden- und Kathodenraum.

Als billigste Elektroden ergaben sich Eisen für die Kathode und Koble für die Anode. Da sich jedoch alle im Handel vorhandenen Elektrodenkohlen gegen die Anodenflüssigkeit wenig widerstandsfähig zeigten, so machte die Kohlenfrage erhebliche Schwierigkeiten. Sie konnte, nachdem auch die Retortenkoble als unzulänglich befunden war, nur durch den Bau einer besonderen Anodenfabrik behoben werden.

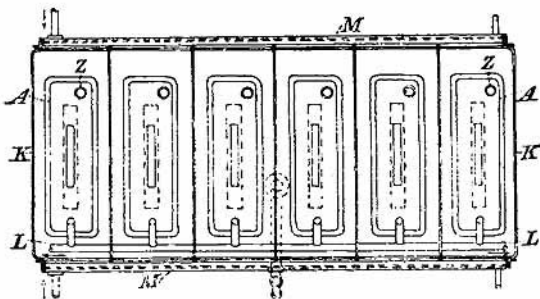
Für kleine Kohlen zu Bogenlampen und dergl. war nach dem alten Bunsenschen Rezept diese Frage schon gelöst, nicht aber für 15 kg schwere, tafelförmige Elektroden. Sie wurden aus feingemahlener Kohle und Teer geformt, mit besonderen Maschinen unter höchstem Druck gepreßt und im heißesten Porzellanfeuer gebrannt. So erhielt man klingend harte Anoden von vorzüglicher Leitfähigkeit, die bei einer dauernden Belastung von ca. 30 Amp. über ein Jahr lang ihren Dienst versehen.

¹⁾ E. Matthes & Weber, D. R. P. 30222, 8. April 1884.

Auf diesem Wege gelangte man zu einer Anordnung der Bäder, wie die Figuren 1—3 in Längsschnitt, Aufsicht und Querschnitt zeigen. Darin bedeutet *A* Anodenzelle, *K* Kathodenzelle, *C* Kohlenanoden,



Figur 1.

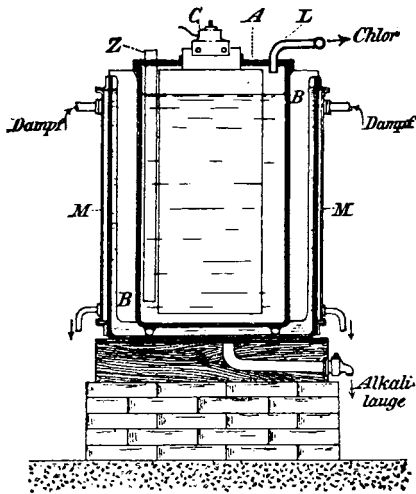


Figur 2.

M Heizmantel, *Z* Salzzuführung, *J* Chlorleitung, *B* Eisenbleche, die als Kathoden wirken¹⁾. Diese Anordnung hat jedoch im Laufe der Zeit einige Änderungen erfahren. Die Zementdiaphragmen sind wie Fensterscheiben in eiserne, mit Zement umkleidete Zellen eingesetzt. In jeder Zelle befinden sich eine oder mehrere Anoden, die mit ihren, mit

¹⁾ Die Abbildungen 1—9 sind mit freundlicher Zustimmung des Hrn. F. Förster dessen Werke »Elektrochemie wäßriger Lösungen«, Leipzig 1905, entnommen.

dem positiven Pol der Dynamomaschine verbundenen Köpfen im Deckel befestigt werden. Außerdem trägt jede Zelle ein röhrenförmiges Sieb von gebranntem Ton zum Nachfüllen von Salz und ein Ableitungs-



Figur 3.

rohr für Chlorgas, das durch eine Tonleitung den Chlorkalkkammern zugeführt wird. Sechs bis zwölf Zellen sind in einem eisernen Bade vereinigt, jedoch durch eiserne Zwischenwände von einander getrennt. Das Bad, welches die Kathode bildet, ist mit einem Ablaufbahn, einem Wasserstandsrohr und einer Rohrleitung zum Fortleiter des Wasserstoffes versehen, der entweder dem Gasometer oder den Kompressionspumpen zugeführt wird, die ihn unter 150 Atm. in eiserne Versandflaschen drücken.

Wenden wir uns nach dieser physikalischen Beschreibung¹⁾ den chemischen Vorgängen zu, die in dem Bade vor sich gehen, so mag kurz Folgendes bemerkt werden.

Im frisch gefüllten Bad, dessen Lösung nur Chlorid enthält, wird der Strom im wesentlichen durch Natrium- und Chlorionen befördert, die der Kathode bezw. der Anode zustreben. In dem Maße aber, wie das Natrium an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung Natriumhydroxyd bildet, wird auch dieses sich an der Strombeförderung beteiligen, wobei das Natriumion wiederum zur Kathode eilt, um wasserstoffbildend Wasser zu zersetzen, während das Hydroxylion zur Anode strebt, um bei der Entladung Sauerstoff und Wasser zu bilden. Der Effekt ist derselbe, als wenn mit fortschreitender Elektrolyse neben der beabsichtigten Alkalichlorid- mehr und mehr eine unbeabsichtigte Wasserzersetzung einhergeht. Dies hat nicht nur den Nachteil eines zunehmenden Stromverlustes, sondern bei Verwendung von Kohleanoden, unter allmählicher Zerstörung derselben, auch den einer fortschreitenden Bildung von Kohlensäure, die sich dem Chlor beimischt. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, die Elektrolyse bis zur völligen Zersetzung des Alkalichlorids fortzusetzen; man ist vielmehr genötigt, ihr ein frühzeitiges Ende zu bereiten, indem man den Prozeß

¹⁾ Vergl. auch: Elektrochem. Zeitschr. 8, 167.

unterbricht, sobald die Stromausbeute unter einen gewissen Grenzwert rückt, bei dem die Fortsetzung der Operation nicht mehr lohnend erscheint. Diese Grenze liegt ungefähr bei einem Gehalt der Kathodenflüssigkeit von 8 % Alkalihydroxyd, wobei das Chlorgas mehrere Prozent Kohlensäure aufnimmt. Diese hat für die Bereitung von Chlorkalk natürlich den Nachteil, daß sie dem Chlor einen Teil des Ätzkalkes durch Absättigung entzieht und den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor vermindert.

Um diesem recht erheblichen Nachteil zu begegnen, hat man sich neuerdings entschlossen, die Kohlenanoden ganz abzuschaffen und statt dessen solche von Eisenoxyduloxyd zu verwenden. Sie werden aus Eisenoxyd gefertigt, das bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens schmilzt, wobei es sich in jene Oxydstufe verwandelt. Es ist keine leichte Aufgabe, diese Elektroden bei einer Temperatur von 2000—3000° zu gießen, und eine noch schwierigere, dafür zu sorgen, daß sie nach dem Erkalten nicht Risse bekommen und auseinander springen. Um die Herstellung dieser Anoden, die jetzt fabrikmäßig betrieben wird, hat sich der Vorsteher des elektrochemischen Laboratoriums in Griesheim, Dr. Specketer, sehr verdient gemacht. Diese Elektroden haben eine gute Leitfähigkeit und, da sie vom Anodensauerstoff nicht angegriffen werden, eine unbegrenzte Haltbarkeit. Statt der unerwünschten Kohlensäure wird nun aber gleichzeitig in recht erheblichen Mengen ein sehr nützliches Nebenprodukt gewonnen: indem der Sauerstoff verhindert wird, Kohlenstoff zu verbrennen, oxydiert er bei der Badtemperatur, die auf 70—80° gehalten wird, vorhandenes Alkalichlorid zu Chlorat, welches in der Anodenzelle auskristallisiert und von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die früher beklagten **Energieverluste sind dadurch in gewinnbringende Stromausbeute umgewandelt worden.**

Hat die **Kathodenflüssigkeit** den gewünschten Alkaligehalt erreicht, so wird das **Bad** stromfrei gemacht, die Lauge, während die Anodenzellen gefüllt bleiben, abgelassen und durch frische Chloridlösung ersetzt. Die Lauge wird dann unter möglichster Kohlenersparnis in großen Vakuumverdampfapparaten mit Double- oder Tripleeffekt bis auf eine Konzentration von 50 % eingedampft, wobei das unzersetzt gebliebene Chlorid, das in den Betrieb zurückkehrt, bis auf sehr geringe Mengen ausfällt.

Die erste Griesheimer Betriebsanlage arbeitete mit 400 PS. Sie enthielt das Kesselhaus, das Dynamomaschinenhaus, die Zersetzung mit 100 Bädern, ferner ein Pumpenhaus, die Eindampferi, den Schmelzbau, in dem die Lauge auf 90-proz. Ätzalkali eingeschmolzen wird, und die Chlorkalkkammer. Im Jahre 1892 wurde diese Anlage

verdoppelt und bald darauf eine große Fabrik von 2000 PS in Betrieb genommen. Gleichzeitig aber wurde in Bitterfeld in der Provinz Sachsen eine Anlage mit 3500 PS errichtet. Durch das dortige Vorkommen von Braunkohlen, die im Tagebau abgebaut und mit der Seilbahn direkt an die Dampfkessel befördert werden, stellt sich die elektrische Energie etwa halb so teuer, wie in Griesheim, wo westfälische Steinkohle verwandt wird. Die Gesellschaft baute außerdem in Frankreich in Lamotte (Departement Oise) eine elektrolytische Anlage und ebenso in Spanien, wo in Flix bei Barcelona die Wasserkraft des Ebro als Energiequelle benutzt wird.

Auch die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen erwarb das Griesheimer Verfahren, welches sie in den Stand setzte, den für die Fabrikation von künstlichem Indigo erforderlichen Bedarf an Ätznatron und Chlor unter sehr günstigen Bedingungen zu decken. An der technischen Durchführung dieses wichtigen Prozesses hat daher auch die Elektrolyse einen nicht zu unterschätzenden Anteil genommen. Die Konsolidierten Alkaliwerke in Westeregeln, sowie die Sodafabrik Slawjansk in Südrußland verwenden ebenfalls das Griesheimer Verfahren.

Die aus dem ersten Konsortium hervorgegangene Chemische Fabrik Elektron hatte sich inzwischen mit der Chemischen Fabrik Griesheim unter der Firma Chemische Fabrik Griesheim-Elektron mit einem Aktienkapital von 9 000 000 Mark vereinigt.

Gleichzeitig mit der Errichtung des Werkes in Bitterfeld im Jahre 1894 erbaute dort die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft ein Werk von 3000 PS, das nach einem Verfahren des Dr. W. Rathenau ebenfalls auf die Elektrolyse von Chloralkali gerichtet war, und verband damit die Gründung der Elektrochemischen Werke. Ebenso hatten letztere im Anschluß an das von der A. E. G. errichtete Turbinenkraftwerk in Rheinfelden bei Basel auf badischem Gelände zu dem gleichen Zwecke eine Fabrik von 3500 PS erbaut. Diese beiden Fabriken wurden von der Chemischen Fabrik Griesheim - Elektron unter Gewinnbeteiligung der Elektrochemischen Werke im Jahre 1898 übernommen.

Gegenwärtig arbeiten nach dem Griesheimer Verfahren ca. 33000 PS, was auf Kochsalz-Zersetzung berechnet, einer jährlichen Produktion von 50000 t Ätznatron und 120000 t Chlorkalk entsprechen würde.

Dieses Verfahren ist jedoch nicht der einzige Weg geblieben, auf dem das elektrolytische Problem gelöst wurde. Die Quecksilberverfahren von Kastner, Kellner und Solvay konnten aber erst im Jahre 1897 und das sog. Glockenverfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produkte in

AuBig im Jahre 1901, also sieben bezw. elf Jahre nach dem Griesheimer Verfahren, mit praktischen Erfolgen im Großbetriebe rechnen¹⁾).

Der Umstand, daß bei dem Diaphragma-Verfahren der Prozeß wegen der allmählichen Anhäufung des Alkalihydroxyds und der dadurch herbeigeführten Stromverluste unterbrochen werden muß, bevor man zu konzentrierten Laugen kommt, veranlaßte den Amerikaner H. Y. Castner, damals Direktor der Aluminium-Company in Oldbury in England, als Kathode Quecksilber zu verwenden. Durch Amalgambildung erreicht man, daß das entladene Natrium sofort entfernt und verhindert wird, sich an der Kathode mit Wasser umzusetzen. Damit sich aber das Natrium im Quecksilber nicht anhäufe, läßt man es beständig in eine Nebenzelle laufen, wo das Amalgam mit Wasser zersetzt wird. Da jedoch diese Zersetzung unter gewöhnlichen Umständen sehr langsam vor sich geht, so beschleunigt man sie, indem man das Amalgam hier als Anode und eine darüber befindliche Eisenplatte als Kathode anordnet, und hat dadurch den weiteren Vorteil, daß der Wasserstoff, der am Quecksilber nur bei hoher Spannung frei wird, am Eisen mit viel geringerer Spannung entsteht, während das Natrium mit dem Wasser dieser Nebenzelle Natronlauge bildet, deren Konzentration man auf etwa 20% steigen läßt. Sie wird dann in die Eindampf-Apparate abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt. Das Chlor entweicht dagegen aus dem abgedeckten Anodenraum, den beständig eine konzentrierte Kochsalzlösung durchströmt.

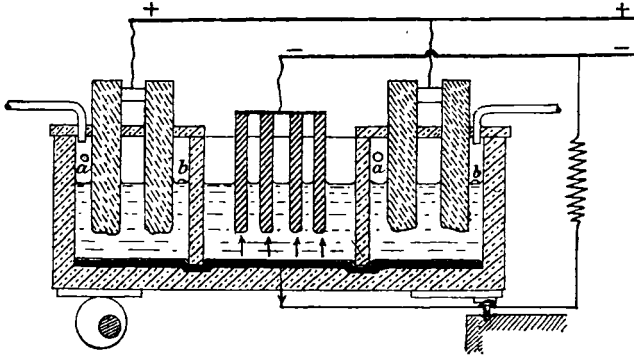
Die Anordnung ist folgende²⁾): Ein Bad wird durch zwei nicht ganz zum Boden reichende Scheidewände, die in eine Quecksilberschicht tauchen, in drei Abteilungen geteilt, die mit der Elektrolytlösung angefüllt sind. In die Lösung der äußeren Abteilungen tauchen Kohlenanoden, in die mittlere die Eisenkathoden; das Quecksilber fungiert als Mittelleiter. Regelmäßige durch einen Exzenter herbeigeführte Schaukelbewegungen bringen das Quecksilber abwechselnd mit Anoden- und Kathodenraum in Berührung. Fig. 4 zeigt den Castnerschen Apparat. *a* und *b* bedeuten Zu- und Ablauf der Kochsalzlösung.

Diese Anordnung hat zur Voraussetzung, daß die Stromausbeuten im Kathoden- und Anodenraum gleich groß sind. Da sich jedoch eine geringe Wiedervereinigung von Natrium und Chlor im Anodenraum an der Quecksilberfläche nicht ganz vermeiden läßt, so fehlt es im Kathodenraum an Natriumionen. Es tritt daher dort eine Wasser-

¹⁾ Ferchland, l. c. S. 26.

²⁾ F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. Leipzig 1905, S. 422.

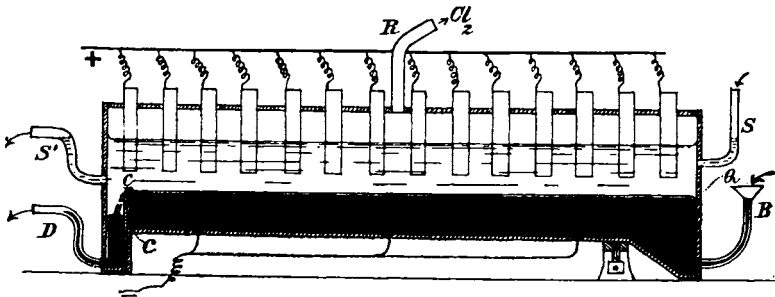
zersetzung ein, welche zur Oxydation des Quecksilbers führen muß. Um dies zu vermeiden, führt Castner durch einen regulierbaren Kurzschluß zwischen Eisen und Quecksilber einen gerade so großen Stromverlust herbei, wie auf der Anodenseite vorhanden ist.



Figur 4.

Den durch diesen Kurzschluß entstehenden Stromverlust von 14% hat der Österreicher K. Kellner dadurch vermieden, daß er den Hauptstrom durch die Chlorzelle führt, die Wasserzersetzung in der Alkalizelle aber dadurch beschleunigt, daß er die Eisenkathode mit dem Quecksilber dieser Zelle durch eine äußere Leitung metallisch verbindet. Das hierdurch gebildete Element Natriumamalgam/Natronlauge/Eisen wirkt daher unabhängig von dem Hauptstrom und reguliert sich von selbst.

Auch die in der chemischen Großindustrie bekannte Firma Solvay & Cie in Brüssel hat das Quecksilber als Kathode benutzt. Das charakteristische der unbeweglichen Zersetzungszelle ist ein durch ein Pumpwerk in dünner Schicht unter den Kohleanoden dahinfließender Quecksilberstrom, wie dies aus Fig. 5 zu ersehen ist, wo B den Einlauf, D den Auslauf und C einen verstellbaren Überlauf des Queck-



Figur 5.

silbers Q bedeutet, S und S' den Ein- und Auslauf der Kochsalzlösung und R das Rohr für das entweichende Chlor.

Die Castner-Patente wurden von der Aluminium-Company in Oldbury ausgeübt, während die Kellnerschen Patente von Solvay & Cie angekauft worden waren. Beide Gruppen haben sich zu der Castner-Kellner-Alkali-Co. vereinigt, so daß gegenwärtig die Quecksilberverfahren alle in einer Hand sind. Diese Gesellschaft wurde 1895 mit einem Kapital von 6 000 000 Mark gegründet. Sie arbeitet in Deutschland in Osternienburg bei Bernburg (Deutsche Solvay-Werke) mit 1500 PS¹⁾. Auch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning arbeiten in ihrem Gersthofer Werk bei Augsburg nach diesem Verfahren. Die Castnersche Versuchsfabrik befand sich in Oldbury. 1897 wurde eine Fabrik in Westpoint bei Runcorn am Mersey errichtet, die gegenwärtig mit 1000 PS arbeiten soll²⁾. In Belgien besteht eine Fabrik von 1000 PS in Jemappes bei Brüssel und in Rußland eine ebensolche in Liubimow. Die Versuchsfabrik von Kellner stand in Golling bei Reichenhall in Österreich; gegenwärtig befindet sich ein Werk von 1300 PS in Jaice in Bosnien. Endlich befindet sich noch eine amerikanische Tochtergesellschaft, die Castner Electrolytic-Alkali-Comp., in Niagara-Falls, die 1901 mit 6000 PS arbeitete³⁾.

Gegenüber dem Diaphragmen-Verfahren hat das Quecksilber-Verfahren den Vorteil der Vermeidung des Diaphragmas, der Reinheit der erhaltenen Alkalilaugen, die von vornherein auf eine hohe Konzentration gebracht werden können und daher geringe Verdampfungskosten erfordern, ferner den Vorteil einer hohen Stromausbeute und der Schonung des Anodenmaterials, da hier keine Sauerstoffabscheidung stattfinden kann.

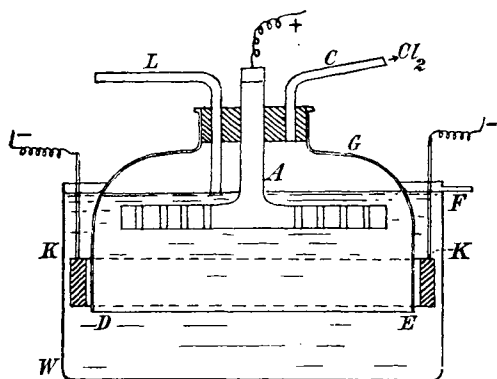
Dagegen hat es auch einige nicht unerhebliche Nachteile. Sie bestehen namentlich in einer höheren Badspannung von ca. 4.3 Volt gegen ca. 3.5 Volt bei dem Diaphragma-Verfahren, in den technischen Schwierigkeiten, die mit der Beweglichkeit der Apparate und mit der Verwendung von Quecksilber zusammenhängen, sowie in dem durch dieses Metall erforderlichen hohen Anlagekapital. Bei einer Anlage von 6000 PS beträgt der Quecksilberbedarf 72000 kg, was einem Kapital von 360000 Mark entspricht⁴⁾. Auch die durch das Quecksilber bedingte horizontale Anordnung vergrößert die Anlagekosten erheblich.

¹⁾ R. Taussig, Darstellung von Ätznatron und Chlor, Dissertation Zürich, 1903, 13.

²⁾ R. Taussig, ebenda. ³⁾ F. Förster, l. c. S. 423.

⁴⁾ F. Förster, l. c. S. 426.

In dem Bestreben, die Vorteile der beiden Verfahren unter möglichster Vermeidung ihrer Nachteile zu vereinigen¹⁾, entstand der dritte Typus der elektrolytischen Verfahren, die sich in der Praxis bewährt haben, das sog. Glockenverfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produkte in Außig in Böhmen, welches auch noch in zwei Anlagen in Deutschland von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Berlin) in ihrem Greppiner Werk und von der Chemischen Fabrik Staßfurt ausgeübt wird. Das Außiger Verfahren vermeidet Diaphragma und Quecksilber, indem es die verschiedenen spezifischen Gewichte der leichteren Anodenflüssigkeit und der durch das entstehende Ätznatron beschwerten Kathodenflüssigkeit benutzt, sie über einander schichtet und, um den nach der Anode strebenden Hydroxylionen entgegen zu wirken, eine langsame Strömung des Elektrolyten von der Anode zur Kathode unterhält. Die aus Kohle und Eisen bestehenden Elektroden sind durch nichtleitende undurchlässige Wände geschieden, die die abziehenden gasförmigen Produkte getrennt abzuleiten gestatten. Den Vorteilen stehen allerdings auch hier Nachteile gegenüber, nämlich verhältnismäßig geringe Stromdichten und dadurch bedingte ausgedehnte Apparatur, die auch noch durch die horizontale Anordnung der Schichten sehr große Grundflächen in Anspruch nimmt. Wegen der verhältnismäßig großen Entfernung der Elektroden von einander wird die Badspannung auf ca. 4 Volt erhöht.



Figur 6.

Kochsalzlösung gefüllt, die bei *L* zu- und bei *F* abfließt. Das Chlor entweicht durch das Rohr *C*.

Daß die Apparatur eine recht komplexe ist, geht aus der Angabe hervor, daß die Außiger Anlage bei 3000 PS nicht weniger als 25000 »Glocken« besitzt²⁾.

Fig. 6 giebt eine schematische Darstellung des Glockenverfahrens. *A* ist die Kohlenanode, *K* die Kathode; beide sind durch die nichtleitende Glocke *D E* getrennt.

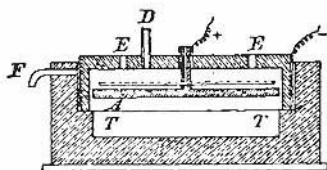
Die Wanne *W* ist mit

¹⁾ R. Brandeis, Ber. d. V. Int. Congr. f. angew. Chem. 1904, Bd. 4, S. 465.

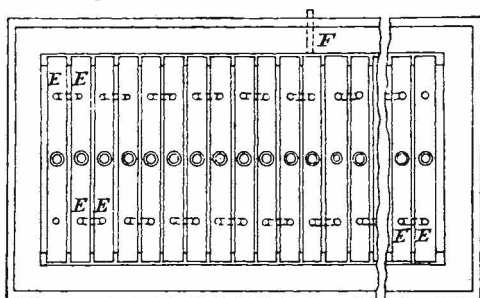
²⁾ F. Förster, l. c. S. 418.

Die praktische Ausführung geschieht in der durch die Figuren 7—9 gekennzeichneten Apparatur. In dem Trog *T* befinden sich nebeneinander geordnet die rechteckigen Glocken. Die Zuführung der Salzlösung geschieht durch das T-förmige Rohr *BC* über der Anode *A*, welches an der oberen Seite des horizontalen Teiles Löcher besitzt. Die Öffnungen *E* sind von Zelle zu Zelle mit einander durch Krümmer verbunden. Das Chlor entweicht durch *D*, die Alkalilauge fließt durch das Rohr *F* ab.

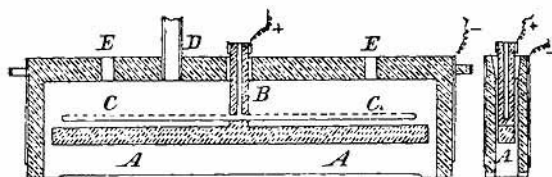
Außerhalb der Glocke befindet sich die Eisenkathode, an der die im Anodenraum zufließende Elektrolytlösung vorbei und aus einem Überlauf des Bades beständig abläuft, das ca. 24 Zellen in sich vereinigt¹⁾.



Figur 7.



Figur 8.



Figur 9.

Wenn ich nun, m. H., nach dieser gedrängten Beschreibung der hauptsächlich in Betracht kommenden elektrolytischen Verfahren versuchen darf, Ihnen den Einfluß zu schildern, den ihre technische Ausführung auf die chemische Großindustrie und im besonderen auf die Soda- und Chlor-Industrie ausgeübt hat, so muß ich Sie bitten, mit mir auf diese beiden Industrien einen kurzen historischen Rückblick zu werfen.

¹⁾ Eine Zusammenstellung aller elektrolytischen Alkalianlagen findet sich in: *Etat actuel de l'industrie du chlore et des alkalis electrolytiques*, par A. Borchet, Bull. Soc. Int. des Electriciens, Paris, 1908, 9.

Die Geschichte der Industrie kennt keine schmerzlichere Tragödie als das Lebensschicksal eines ihrer größten Wohltäter, des französischen Arztes Leblanc, des Begründers der chemischen Großindustrie. Am 6. Dezember 1742 zu Ivoy-le Pré geboren, studierte er 1759 in Paris zuerst Medizin, dann mit Lavoisier, Vauquelin, Fourcroy und Hauy Chemie. Seit 1780, als Kollege Berthollets, Leibarzt des Herzogs von Orleans, beteiligte er sich 1789 an der Preisauflage der französischen Akademie zur Darstellung künstlicher Soda und löste sie 1790 mit einem nach dem Gutachten Darcets »im kleinen, wie im großen« erfolgreichen Verfahren, das ein Jahrhundert lang den größten Teil des Weltbedarfs an Soda und Alkali gedeckt hat und fast die einzige Quelle gewesen ist für den Salzsäure- und Chlorbedarf der gesamten Industrie.

Nachdem das Haupt des Herzogs am 6. November 1793 unter der Guillotine gefallen, wurde durch Dekret vom 8. Februar 1794 das Patent Leblancs vernichtet, durch den Wohlfahrtsausschuß veröffentlicht, die mit Unterstützung des Herzogs erbaute Fabrik, die in drei Jahren einen Nutzen von 112000 Francs gebracht haben soll, geschlossen, das Inventar versteigert und der dafür gewonnene Erlös von 120818 Francs zum Besten der Nation konfisziert. Völlig verarmt und gebrochen an Leib und Seele endet Leblanc am 16. Januar 1806 durch einen Pistolenschuß in seiner zerstörten Fabrik¹⁾.

Noch in demselben Jahre entstand eine Leblancsoda-Fabrik von Payen in Paris, eine andere in Dieuze. Die Spiegelmanufaktur von St. Gobain benutzt künstliche Soda. Bald wird im Norden in Rouen, im Süden in Alais, im Osten in Thann und Mülhausen Leblancsoda fabriziert. Erst 1814 kommt das Verfahren nach England: 1818 kostete die Tonne krystallisierte Soda noch 840 Mark, und erst mit Aufhebung der enormen Salzsteuer 1823 verschaffen die Bemühungen James Muspratts der Leblancsoda Eingang bei den englischen Seifenfabrikanten.

Als Liebig 1840 das epochemachende Werk über die Anwendung der Chemie auf Agrikultur und Physiologie herausgegeben, machte sich alsbald in Deutschland die Erkenntnis der Notwendigkeit geltend, dem Acker die Mineralstoffe wieder zuzuführen, die ihm durch die Ernte dauernd entzogen werden. Zu der für die Herstellung des künstlichen Düngers nötigen Fabrikation der Schwefelsäure gesellte sich bald die der Leblancsoda. Die erste Fabrik wurde 1843 von Herrmann in Schönebeck bei Magdeburg gebaut; bald folgte die Chemische Fabrik Rhenania in Aachen, Matthes & Weber in Duis-

¹⁾ G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie 2, 418—423 [1909].

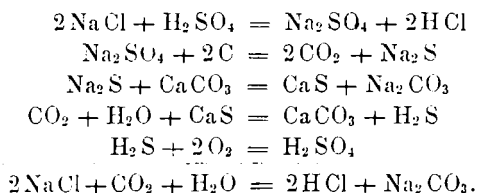
burg, Kunheim & Co. in Berlin u. a. In der 1856 gegründeten Chemischen Fabrik Griesheim wurde die Leblancsoda 1858 aufgenommen.

Ein wesentliches Merkmal des Leblanc-Prozesses ist die Tatsache, daß neben der Soda die äquivalente Menge Salzsäure entsteht. So lange jedoch diese Säure nicht in dem Maße ihrer Entstehung Verwendung fand, war sie ein recht lästiges Nebenprodukt, nicht nur für die Fabrikanten, sondern namentlich auch für die Umgebung der Fabrikanlagen.

Mit dem Wachstum der Industrien und Gewerbe, insbesondere aber mit dem mächtigen Emporblühen der durch die wissenschaftlichen Arbeiten A. W. Hofmanns inaugurierten Teerfarben-Industrie nahm gleichzeitig der Bedarf an Salzsäure, und mit der Einführung des Weldon- und Deacon-Prozesses Ende der sechziger Jahre der Bedarf an Chlor außerordentlich zu, so daß die Salzsäure bald ein gesuchter und unentbehrlicher Artikel wurde.

Ein anderes, lange Zeit recht lästiges Nebenprodukt bildeten die schwefelhaltigen Sodarückstände. Aber die Schwefel-Regenerationsprozesse von Schaffner, Mond und von Chance und Claus brachten auch hiergegen ebenfalls in jener Zeit willkommene Heilmittel.

Läßt man den Leblanc-Prozeß in den Chance-Claus-Prozeß ausgeben, so sieht man, daß er einen bewundernswerten, in sich geschlossenen Kreisprozeß bildet, bei dem als Eingangsstoffe nur Kochsalz, Kohlensäure und Wasser, als Ausgangsprodukte Salzsäure und Soda erscheinen, und alle übrigen Stoffe theoretisch einen Kreislauf durchmachen:



Man erhält also eine resultierende ideale Gleichung, nach der sich Kochsalz mit Kohlensäure und Wasser zu Soda und Salzsäure umsetzt.

Man konnte denken, daß der Leblanc-Prozeß hiernit seinen Abschluß erreicht hatte, und daß ihm niemand seinen Weltbesitz streitig machen konnte, zumal so viele Versuche, diesem Verfahren Konkurrenz zu machen, zum Teil mit großen Geldopfern fehlgeschlagen waren.

Da gründete der Belgier Ernest Solvay auf die Unlöslichkeit des primären Ammoniumcarbonats in Kochsalzlösung das nach ihm

benannte Ammoniaksoda-Verfahren, das in der Mitte der siebziger und anfangs der achtziger Jahre berufen war, gegen den Leblanc-Prozeß zu Felde zu ziehen und ihm große Gebiete des Weltmarktes zu entreißen.

Es war Solvay unbekannt, daß das von ihm erwählte Verfahren schon 1838 den Chemikern Dyar und Hemming in England patentiert worden war, daß 1840 Muspratt eine Fabrikanlage errichtet hatte, die nach zwei Jahren wieder einging, daß Kunheim in Deutschland, Gossage und Deacon in England und Schlösing in Frankreich Versuche in großem Maßstabe, jedoch ohne Erfolg, gemacht hatten; er hätte vielleicht nicht den Mut gehabt, das Unternehmen zu wagen. Es gehörte dazu in der Tat nicht nur eine ihm reichlich zur Verfügung stehende Energie, ein großes Geschick im Erfinden mechanischer Einrichtungen, sondern, wie der Historiker der Soda-Industrie (G. Lunge¹⁾) sich ausdrückt, »ein beinahe zum Fanatismus gehender Glaube an den Wert seiner Erfindung, um sich durch vieljährige Fehlschläge und schwere Verluste bis zur glänzenden Durchführung seiner Idee durchzuringen«.

Ein erbitterter Konkurrenzkampf beginnt; die Sodapreise fallen in wenigen Jahren auf die Hälfte. In Deutschland steigt die Ammoniaksoda-Produktion in den Jahren 1877—1894 auf 210000 t, während die Leblancsoda in diesem Zeitraume nur ein Viertel dieses Betrages erreichte und schließlich auf ein Fünftel zurückging.

In England, wo die Ammoniaksoda durch Ludwig Mond eine rasche Ausbreitung erfuhr, stieg die Produktion in demselben Zeitraum auf 280000 t. Ähnlich sind die Erfolge in Frankreich, Belgien und anderen Ländern. Im Jahre 1900 werden insgesamt 900000 t, 1903 1600000 t und gegenwärtig über 2000000 t Ammoniaksoda produziert, die natürlich den Leblancsoda-Fabriken namentlich in England einen enormen Schaden zufügten (s. Fig. 10 und 11)²⁾.

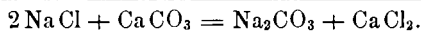
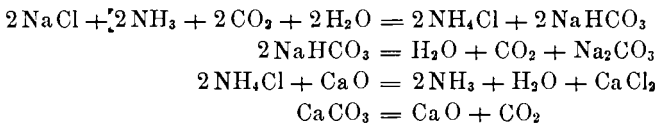
Die Ursachen dieser Überlegenheit lassen sich in folgenden Worten kurz zusammenfassen: Gegenüber den hohen Temperaturen der Leblanc-Schmelze verläuft der Solvay-Prozeß bei verhältnismäßig niedrigen Wärmegraden und verbraucht daher nur die Hälfte der Kohlen. In demselben Verhältnis stehen die Reparaturkosten und, was bei den vielen hinter einander laufenden Prozessen des Leblanc-Verfahrens erklärlich ist, auch die Arbeitslöhne, zumal der Solvay-Prozeß, um Ammoniakverluste möglichst zu vermeiden, in einer geschlossenen, fast automatischen Apparatur verläuft.

¹⁾ l. c. 3, 10.

²⁾ Vergl. Lunge, l. c., 1909, 427.

Der wesentliche und durchschlagende Erfolg des neuen Verfahrens lag aber in der Frage des Rohmaterials: So lange die Vorgänger Solvays, ebenso wie die Leblanc-Fabriken mit festem Salz arbeiteten, befanden sie sich im Nachteil, weil ihr Verfahren mit prinzipiellen Kochsalzverlusten zu rechnen hatte, die in der nicht vollkommenen Umsetzung der ersten Reaktion begründet sind und die durch Wiedergewinnung des Kochsalzes aus den Salmiaklaugen zwar gemildert, aber nicht beseitigt werden konnten. Erst Solvay erkannte den eminenten pekuniären Vorteil, daß sein Verfahren nicht mit festem Salz zu arbeiten brauchte, sondern mit Salzlösung, die man an vielen Stellen der Erde nur aus dem Boden herauszupumpen braucht, um ein sehr viel billigeres Rohmaterial zu haben, als die im bergmännischen Betrieb oder in den Salzsiedereien gewonnenen Produkte. Die günstigsten Resultate waren daher dort zu erreichen, wo, wie an der Betriebsstätte der Deutschen Solvay-Werke in Bernburg, billige Soole und billige Kohle zugleich vorhanden sind.

Immerhin haftet dem Solvay-Verfahren ein prinzipieller Fehler an, der sich überhaupt nicht beseitigen läßt und der allein den Leblanc-Prozeß vor völliger Vernichtung geschützt hat. Der Mangel beruht darin, daß dieses Verfahren nur einen Teil des von der Natur so bereitwillig gelieferten Kochsalzes zu verwerten vermag, nämlich das Natrium, während das im Leblanc-Verfahren als wertvolle Salzsäure erscheinende Chlor in den wertlosen Chlorcalciumlaugen des Ammoniakprozesses unrettbar verloren geht, wie dies die resultierende Gleichung des sonst so idealen Kreisprozesses zeigt:



So entstand in der früher verschmähten und lästigen Salzsäure der Retter des Leblanc-Prozesses. Mit fallenden Sodapreisen wurden die Fabrikanten mehr und mehr auf die Verwertung von Salzsäure angewiesen; die Soda sinkt allmählich zum Nebenprodukt herab und die inzwischen in steigendem Maße von den Farben- und anderen Fabriken gebrauchte Salzsäure und das bei den Baumwoll-, Papier- und Zellstoffbleichereien zunehmende Verwendung findende Chlor werden Hauptprodukte.

Hierzu trug noch der Umstand bei, daß keineswegs das ganze dieser Salzsäure entsprechende Sulfat zu Soda verschmolzen wurde.

Die Glasfabrikanten hatten gelernt, die Soda in den Glashäfen durch Sulfat zu ersetzen, wobei der zwar größere Wärmeverbrauch durch die geringeren Sulfatkosten reichlich gedeckt wurde.

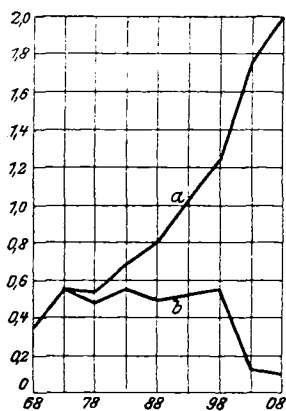
An Versuchen, den erwähnten prinzipiellen Fehler zu beseitigen, hat es nicht gefehlt. Es lag nahe, die Rückgewinnung des Ammoniaks unter Umständen vorzunehmen, die das Chlor gleichzeitig verwerten lassen. Das Verfahren von L. Mond, aus dem Salmiak durch Schwefelsäure die Salzsäure auszutreiben und das entstehende Ammoniumsulfat als Dünger zu verwerten, hatte keinen wirtschaftlichen Erfolg.

Der sinnreiche, auf der Zersetzbarkeit des Ammoniumphosphats beruhende Vorschlag von O. N. Witt, zu diesem Zweck Phosphorsäure zu verwenden, die immer wieder zurückgewonnen werden sollte, scheiterte an der technischen Unmöglichkeit, Öfen zu konstruieren, die der schmelzenden Metaphosphorsäure widerstehen.

Da das Magnesiumchlorid bekanntlich bei hoher Temperatur durch Wasserdampf oder Sauerstoff unter Abgabe von Salzsäure oder Chlor zersetzt wird, so kam man auf den Gedanken, die Zersetzung der Salmiaklaugen mit Magnesia zu betreiben und das entstehende Magnesiumchlorid auf Salzsäure und Chlor zu verarbeiten, aber es fand sich kein Leblanc-Fabrikant, um das Verfahren von Pechiney, der in Salindres einen Apparat zu diesem Zweck in Betrieb gesetzt hatte, für die verlangten zwei Millionen Francs anzukaufen.

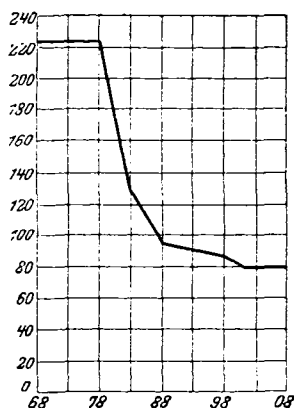
Auch die Versuche der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall hatten keinen dauernden Erfolg. Zwar gelang es Precht in Neustaßfurt, Magnesiumoxychlorid durch die Einwirkung von Feuerungsgasen in Schachtöfen auf Magnesia und Salzsäure gewinnbringend zu verarbeiten; da die Salzsäure aber Nebenprodukt blieb, so konnte es bei dem geringen Bedarf an Magnesia zu einem Großbetrieb nicht kommen. Die Produktion von Salzsäure aus Chlor-magnesium wird gegenwärtig auf ca. 12000 t geschätzt.

Erst mit dem Auftreten der Griesheimer Elektrolyse trat eine wesentliche Änderung der wirtschaftlichen Verhältnisse auf dem Chlormarkt ein, da hier eine neue, fast unerschöpfliche Chlorquelle geschaffen wurde. Wenn bis dahin den mächtigen Chlorbedarf der Welt mit Hilfe der Deacon- und Weldon-Verfahren fast ausschließlich der Leblanc-Prozeß bestritten hatte, so trat ihm nun auch auf dem Gebiete der Chlorindustrie ein ebenso mächtiger Rivale entgegen, wie es der Solvay-Prozeß auf dem der Soda gewesen war. Der Einfluß dieser neuen Industrie auf die Leblancsoda-Produktion ist in dem starken Abfall der unteren Kurve von Figur 10 in den Jahren 1898 bis 1903 deutlich zu erkennen.



a) Gesamt-Sodaproduktion
 b) Leblanc-Produktion
 in Millionen Tonnen
 1868—1908.

Figur 10.



Sodapreise in Mark pro Tonne.
 1868—1908.

Figur 11.

Den Erfolg dieser Wandlung zeigt die Handelsstatistik Deutschlands, wo im Jahre 1890 noch fast 7000 t Chlorkalk mehr ein- als ausgeführt wurden, während 10 Jahre später die Mehrausfuhr 30000 t betragen hat. Von der gegenwärtigen, etwa 300000 t betragenden Weltproduktion wird etwa der dritte Teil nach dem Griesheimer Verfahren gewonnen und ein Sechstel mit Hilfe von anderen elektrolytischen Prozessen. Die Hälfte des Chlorkalkmarktes verbleibt also noch dem Deacon- und Weldon-Prozeß, deren Salzsäure aus den Sulfatöfen stammt. Daß aber von diesem Sulfat nur noch eine geringe Menge auf Soda weiter verarbeitet wird, wurde bereits erwähnt. Außer seiner Verwendung in der Glasfabrikation werden in den letzten Jahren noch recht beträchtliche Mengen auf Natriumsulfid verarbeitet, das zur Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe und in der Fabrikation künstlicher Seide Verwendung findet.

Da sich diese Wandlungen in Deutschland weit schneller vollzogen haben, als in England, so haben bei uns fast sämtliche Leblancfabriken den Sodabetrieb eingestellt. Von größeren Werken besteht noch die Rhenania in Aachen, wo wegen der Verarbeitung der Röstgase der Zinkhütten besondere Verhältnisse vorliegen, und wo namentlich das Deacon-Verfahren eine ausgezeichnete maschinelle Durchbildung gefunden hat. Aber auch dort hatte dieser Prozeß schon Ende der achtziger Jahre mit einer Jahresproduktion von 10000 t seinen Höhepunkt erreicht.

In Griesheim selbst hat das Leblancsoda-Verfahren noch bis zum Jahre 1902 bestanden; die höchste Produktion fand im Jahre 1896 statt.

Die durch die Einstellung dieser Werke eingetretene Minderproduktion an Soda ist natürlich dem Ammoniakprozeß zugute und durch ihn zum Ausgleich gekommen. Dagegen hat die in manchen Leblanc-Fabriken betriebene Fabrikation von Pottasche, die nach dem Ammoniakverfahren bekanntlich nicht durchführbar ist, fast ganz aufgehört.

Eine ähnliche Umwälzung wie auf dem Chlormarkte, mußte natürlich beim Auftreten der Elektrolyse auch auf dem Alkalimarkte vor sich gehen.

Daß diese zunächst weniger auf Ätznatron, als vielmehr auf Ätzkali gerichtet wurde, erklärt sich durch das höhere Molekulargewicht, das bei gleichen Stromkosten eine höhere Ausbeute gewährleistet, ein Gewinn, der allerdings durch den höheren Preis des Ausgangsprodukts zum Teil wieder ausgeglichen wird. Da die Kaliseife für alle Großwäschereien der Natronseife vorgezogen wird, so liegt der Hauptverbrauch des Ätzkalis in den Seifenfabriken. Diese waren alle darauf angewiesen, sich ihre Kalilauge selbst herzustellen, indem sie die im Handel befindliche, teils aus Leblanc-Fabriken, teils aus Rübenmelasse und aus Wollschweiß stammende Pottasche kaustizierten, da Kalilauge in großen Mengen im Handel nicht zu haben war. Die Fabrikanten erkannten aber bald, daß sie beim Bezuge der elektrolytischen Lauge große Vorteile genossen, namentlich weil sie in ihren kleinen und unvollkommenen Kaustizier- und Eindampf-Einrichtungen mit erheblichen Verlusten arbeiteten, während ihnen jetzt die Lauge in der gewünschten Konzentration und in großer Reinheit fertig geliefert wurde.

So hat es nicht lange gedauert, bis auf Kosten der Pottasche die elektrolytische Lauge in den Seifenfabriken willkommenen Eingang fand. Diese Umwälzung wird am besten durch die Tatsache illustriert, daß im Jahre 1894 noch Ätzkali nach Deutschland importiert wurde, während zehn Jahre später eine Ausfuhr von 25 000 t zu verzeichnen war.

Die weitere Entwicklung der Elektrolyse hängt natürlich, da neben dem immerhin beschränkten Ätzkalimarkte, der des Ätznatrons unbegrenzt ist, lediglich vom Chlormarkt ab. Es war daher für die weitere Ausbreitung von Wichtigkeit, noch andere Verwendungen von Chlor aufzufinden. Daran hat es nun seit dem Auftreten dieser neuen Industrie nicht gefehlt. Namentlich in der Fabrikation der organisch-chemischen Präparate und Zwischenprodukte hat das elektrolytische

Chlor alsbald Aufnahme gefunden. Bei der Bereitung von Chloroform, Chloral, Tetrachlorkohlenstoff, bei der Herstellung von Chlor-essigsäure, die zur Fabrikation von künstlichem Indigo in erheblichen Mengen gebraucht wird, findet es ausgiebige Verwendung. Das bis dahin in der Industrie unbekannt gewesene Chlorbenzol ist zum Ausgangspunkt einer großen Zahl von Benzolderivaten geworden, die in der Farbenindustrie gebraucht werden. Beim Nitrieren von Chlorbenzol erhält man Ortho- und Paranitrochlorbenzol. Durch weiteres Nitrieren von Paranitrochlorbenzol entsteht ein Dinitrochlorbenzol, das für die Fabrikation von Schwefelfarbstoffen eine bedeutende Rolle spielt. Daß sich das in diesen Verbindungen sehr bewegliche Chloratom leicht durch die Hydroxyl- oder Aminogruppe ersetzen läßt, wodurch Nitrophenole und Nitraniline erhalten werden, ist ohne weiteres klar; ebenso lassen sich Nitranisole und Nitrophenetole erhalten. Durch Reduktion aller dieser Verbindungen erhält man mannigfaltige und wertvolle Anilinderivate. Ähnliche Produkte in noch größerer Zahl gewinnt man aus Dichlor- und Trichlorbenzolen, aus den gechlorten Toluolen, Naphthalinen usw.

Aber auch bei dem altgewohnten Chlorkalk ist man nicht stehen geblieben. Man ist zu dem Versande von flüssigem Chlor übergegangen, das jetzt nicht nur in eisernen Flaschen, sondern nach dem Vorgange der Badischen Anilin- und Sodafabrik in ganzen Kesselwagenladungen von mehreren tausend Kilo dem Konsumenten zur Verfügung gestellt wird.

Es wurde schon erwähnt, daß man bei dem Griesheimer Verfahren recht beträchtliche Mengen von Kaliumchlorat erhält, wenn man statt der Kohlenelektroden solche verwendet, die vom Anodensauerstoff nicht angegriffen werden können. Man hat es vollständig in der Hand, dieses wertvolle Nebenprodukt in geringerer oder größerer Menge entstehen zu lassen, je nachdem man den Strom früher oder später unterbricht. Natürlich kann man den Prozeß auch so verlaufen lassen, daß die anodische Oxydation ganz zur Chloratbildung ausgenutzt wird, wenn man ohne Diaphragma arbeitet und nach dem Vorschlage von Erich Müller die kathodische Reduktion durch Chromatzusatz verhindert.

Diese gegenüber der alten Chloratgewinnung viel einfachere und bei der Verwendung von Wasserkraften viel billigere Darstellungsweise ist schon zu Anfang der achtziger Jahre durch die Franzosen Gall und Montclair technisch benutzt worden, die allerdings trotz der scheinbaren Einfachheit des Verfahrens nur eine Stromausbeute von 25% erhielten. Diese wohl hauptsächlich auf Chlorverlusten beruhenden geringeren Ausbeuten wurden später dadurch verbessert und

bis auf 60% gesteigert, daß der Elektrolyt von vornherein alkalisch gehalten und die Kathode möglichst verkleinert wurde.

Der große, theoretische Energieaufwand in Verbindung mit der immer noch unvollkommenen Stromausbeute bewirkt, daß dieser Prozeß vornehmlich mit billigen Wasserkräften — und zwar in Frankreich, der Schweiz, in Norwegen, am Niagara und in Finnland — ausgeführt wird. Durch diese billige Darstellung ist der Preis recht erheblich gesunken: seit dem Jahre 1873 auf ein Sechstel des Wertes.

Das letzte Produkt, welches bei der Elektrolyse der Alkalichloride gewonnen wird, ist der Wasserstoff. Trotz seiner äußerst wertvollen und einzigartigen Eigenschaften findet aber nur ein verhältnismäßig geringer Anteil praktische Verwendung. In den ersten Jahren verzichtete man ganz darauf, ihn einzufangen und ließ ihn in die Atmosphäre entweichen; zwei inzwischen aufgekommene Verwendungsarten haben aber die Sammlung dieses kostbaren Stoffes veranlaßt, der gegenwärtig, unter einem Druck von 150 Atmosphären in eisernen Flaschen komprimiert, ein gangbarer Handelsartikel geworden ist.

Obwohl der Daniellsche Hahn und die im Sauerstoff verbrennende Uhrfeder zu den ältesten Requisiten der chemischen Vorlesung gehören, so erkannte man erst vor wenigen Jahren die praktische Verwertbarkeit einer sauerstoffreichen, unter hohem Druck stehenden Knallgasflamme zum Aufschmelzen zugesetzter Hochöfen und zum Durchbohren und Zerschneiden von Metallen. Eine Reihe von Patenten, die sich in der Hand der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron befinden, schützt verschiedene Verfahren, um starke Eisenbleche wie mit der Säge zu zerschneiden, Öffnungen, Mannlöcher und dergleichen auszuschnitten, Eisenmassen, alte Schiffe zu demontieren, starke Träger beim Haus- und Brückenbau abzuschneiden usw.

Man verfährt hierbei so, daß man eine kleine Stelle des Eisens zuerst auf die Verbrennungstemperatur anwärmt und dann durch vermehrte Zufuhr des unter hohem Druck stehenden Sauerstoffs einen Teil des Eisens verbrennt, wobei wegen seiner hohen Verbrennungswärme soviel Wärme frei wird, daß ein weiterer Anteil des Eisens schmilzt und durch den starken Gasstrahl fortgeschleudert wird. Es gelingt auf diese Weise, 40 und mehr Zentimeter dicke Panzerplatten mit einem nur 3 mm starken Schnitt glatt zu durchschneiden (Experiment).

Aber nicht nur zum Trennen, auch zum Zusammenschweißen von Eisenblechen läßt sich die in diesem Falle wasserstoffreiche Knallgasflamme verwenden, ohne daß dazu irgend ein Löt- oder Schweißmittel erforderlich wäre. Von diesen Anwendungen des komprimier-

ten Wasserstoffs macht die Eisenindustrie neuerdings einen ausgedehnten Gebrauch.

Die andere Verwendungsart braucht bei dem regen Interesse, das gegenwärtig die Luftschiffahrt in Anspruch nimmt, kaum erwähnt zu werden. Als leichtestes Gas bildet es für die modernen lenkbaren Luftschiffe die *conditio sine qua non*. Die Fahrten der Militärluftschiffer-Abteilung, des Grafen Zeppelin und anderer Motorfahrer in Deutschland sind bisher fast ausschließlich mit Griesheimer elektrolytischem Wasserstoff ausgeführt worden.

Daß nun die elektrische Energie der chemischen Industrie noch viele andere wichtige Dienste leistet, brauche ich nicht zu erwähnen. Wollte ich aber ihre Anwendung zur Herstellung von Brom, Jod und Jodoform, von Phosphor¹⁾, von Chromat, Permanganat²⁾ und Carbid, von Natrium, Magnesium, Calcium, Aluminium und manchen anderen Produkten auch nur flüchtig berühren, so würde ich die mir zu Gebote stehende Zeit weit überschreiten.

Ich komme zum Schluß: Ein erbitterter, internationaler Kampf hat sich zwischen dem in Frankreich geborenen, in England aufgewachsenen und zur Weltherrschaft erstarkten Leblanc-Prozeß und seinen beiden jugendlichen Rivalen vor unseren Augen abgespielt. Durch den Solvay-Prozeß hart bedrängt, wird ihm verwehrt, an der enormen Entwicklung der chemischen Industrie im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts gebührenden Anteil zu nehmen. In dem Maße jedoch, wie Salzsäure und Chlor für diese Entwicklung mitzuwirken berufen sind, vermag er seinen Besitzstand zu behaupten. Mächtige Gebiete entreißt ihm der belgische Gegner; viele Anlagen müssen unter gewaltigen Geldverlusten eingeschränkt oder ganz aufgegeben werden, vergeblich aber ist das Bemühen, ihm durch Ersinnen neuer Salzsäureverfahren auch noch den letzten Besitz zu rauben. In dem Maße vielmehr, wie Salzsäure und Chlor an dieser Entwicklung mitzuwirken berufen sind, vermag sich der Leblanc-Prozeß zu behaupten. Da erstet in der Elektrolyse der Chloralkalien ein deutscher Gegner: die siegreiche Eroberung des Chlormarktes und der erfolgreiche Kampf des Ätzkalis gegen die Pottasche bringen so vernichtende Wunden, daß der hundertjährige Prozeß nicht länger standzuhalten vermag.

¹⁾ Die elektrothermische Gewinnung von Phosphor wurde von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron 1897 in Deutschland eingeführt.

²⁾ Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Firma Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, schon im Jahre 1884 Jodoform und Permanganat auf elektrolytischem Wege hergestellt hat; vergl. D. R.-Patente Nr. 28782 und 29771.

»Ihm aber, dem Leblancsoda-Prozeß, wird es« — um mit einem Worte unseres hochverehrten Herrn Präsidenten zu schließen ¹⁾ — »für alle Zeiten unvergessen bleiben, daß er in der Entwicklungsperiode der chemischen Industrie die hohe Schule aller industriellen chemischen Arbeit gewesen ist.«

429. Emil Diepolder: Über Derivate des 1.2-Dimethylbenzols (I.)

(Eingegangen am 19. Juli 1909.)

5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel III).

Mit Salpetersäure wurde aus 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel I) von Nölting und Pick ²⁾ das 3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethylbenzol erhalten.

Von den Mononitroverbindungen ist noch keine bekannt. Zwecks Gewinnung einer Mononitroverbindung wurde 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol auf verschiedene Arten nitriert. Verfäbrt man wie bei der Darstellung der Mononitrophenole, so erhält man nur Harze. Nitriert man in Eisessiglösung mit etwas weniger als der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure, die mit Eisessig verdünnt ist, so erhält man 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, dabei verharzt aber über die Hälfte des Materials. Wendet man einen Überschuß an Salpetersäure an, so erhält man neben der Mono- auch die oben erwähnte Dinitroverbindung, wobei die Harzbildung abnimmt. Auch zwei Versuche, die Verbindung in Benzollösung nach G. Schultz ³⁾ zu nitrieren, hatten kein besseres Ergebnis, während beim *p*-Kresol die Ausbeute sehr gut ist. Mit Wasser verdünnte Salpetersäure scheint die Harzbildung zu begünstigen. Bei den meisten mit kleinen Mengen ausgeführten Versuchen wurde mit Leitungswasser gekühlt, stärkere Kühlung verbesserte die Ausbeute nicht.

Von den vielen Nitrierungsversuchen sei ein relativ günstig verlaufener als Beispiel gegeben:

2 g 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, dazu wurden auf einmal 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.39), die mit 10 ccm Eisessig verdünnt waren, gegeben. Kühlung mit Leitungs-

¹⁾ O. N. Witt, Die Chemische Industrie des Deutschen Reiches am Beginn des XX. Jahrhunderts. Berlin 1902, S. 82.

²⁾ Diese Berichte **21**, 3158 [1888].

³⁾ Chemie des Steinkohlenteers, III. Aufl., Bd. I, S. 302.