

Die elektrolytische Herstellung von Kaliumchlorat wird in verschiedenen großen Fabriken betrieben, die über billige Wasserkraft verfügen: Chedde und Vallorbes in der Schweiz, St. Michel in Savoyen, Mansboe und Alby in Schweden und am Niagara-fall. Insgesamt mögen dieser Fabrikation 20000 P.S. dienen.

Das Kaliumchlorat, das seinen großen Sauerstoffgehalt leicht abgibt, wird besonders zur Zündholzherstellung, in der Feuerwerkerei, in Farbenfabriken und Zeugdruckereien gebraucht.

Die elektrolytische Chloratgewinnung hat die früheren chemischen Herstellungsweisen so gut wie gänzlich verdrängt.

Alkalihydrat und Chlor.

So wichtig die Bereitung von Chlorat und Hypochlorit auch für die elektrochemische Technik ist, eine noch weit bedeutendere Rolle spielt, besonders in Deutschland, die elektrolytische Gewinnung von Ätzkali und Chlor. Zumal bei den großen Kalibergwerken der Provinz Sachsen hat sich, begünstigt durch die Nähe von Braunkohlengruben, eine blühende elektrochemische Industrie entwickelt, die riesige Mengen von Chlorkalium auf Ätzkali verarbeitet.

Um das an der Kathode gebildete Kaliumhydroxyd vor der Reaktion mit dem an der Anode entwickelten Chlor zu bewahren, hat man drei Wege in der Technik brauchbar gefunden:

1. das Diaphragmenverfahren,
2. das Glockenverfahren,
3. das Quecksilberverfahren.

Das Diaphragmenverfahren.

Bei dem Diaphragmenverfahren wird die Kathode von der Anode durch eine poröse Wand getrennt. Ein solches Diaphragma darf von der Lauge nicht angegriffen werden; es soll möglichst gleichmäßig von feinen Poren durchsetzt sein und den Widerstand der Zelle möglichst wenig erhöhen. Diese Aufgabe wird von den Diaphragmen erfüllt, die nach dem Verfahren von Matthes und Weber aus Portlandzement hergestellt werden, indem man den Zement mit etwas Kochsalz versetzt und mit Kochsalzlösung anrührt. Beim Abbinden des Zementes kristallisiert das Kochsalz aus; es wird durch Wasser herausgelöst und hinterläßt zahllose feine Poren.

In Amerika benutzt man meistens Asbestdiaphragmen.

Das mit Diaphragmen arbeitende Verfahren der Alkaliherstellung ist besonders von der Chemischen Fabrik Griesheim unter Leitung von J. Stroof ausgebildet worden. Nach mehrjährigen Versuchen setzte sie 1890 die erste große Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor in Betrieb.

Die Elektrolysiergefäße des Griesheimer Verfahrens werden durch Fig. 19 im Längsschnitt und durch Figur 20 im Querschnitt dargestellt. Ein langer eiserner Kasten ist durch Quer-

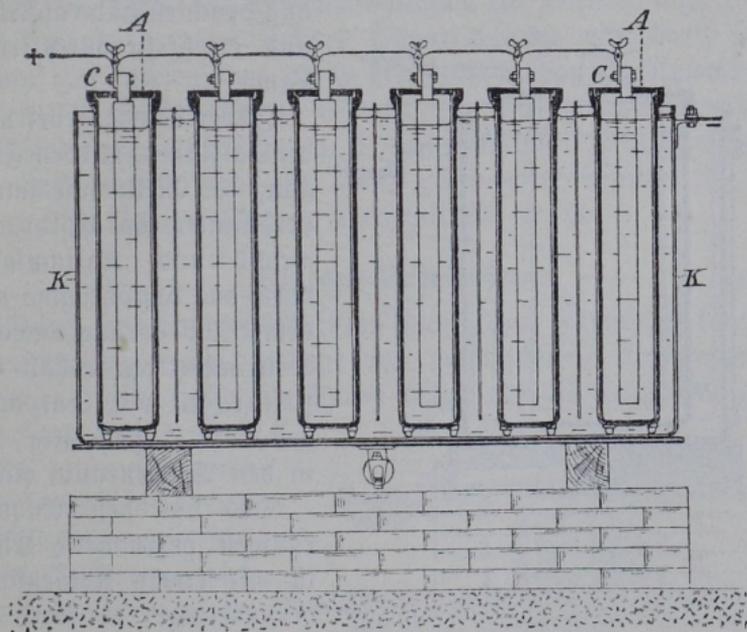


Fig. 19.

wände aus Eisenblech in eine Reihe von Räumen abgeteilt, in denen die schmalen Anodenzellen aus porösem Zement stehen. Als Anoden dienen Kohlenplatten (in neuerer Zeit werden auch aus Eisenoxyduloxyd gegossene Platten verwandt), die alle nebeneinander mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden sind. Als Kathode dient der Eisenkasten mit seinen Querswänden. Um das aus den Anodenzellen entweichende wertvolle Chlorgas zu gewinnen, sind diese mit gasdichten Deckeln verschlossen. Durch den aus Zement oder Ton bestehenden Deckel *A* (Fig. 20) geht erstlich das Chlorableitungsröhr *L*, zweitens die Zuführung *Z* für frisches Salz, drittens ein Fortsatz der Anodenplatte, der zur Stromzuführung dient (*C*). Oft wird auch der Kathodenraum abgedeckt, um den

Wasserstoff zu gewinnen. Um den Widerstand des Bades möglichst klein zu machen, vermehrt man die Leitfähigkeit des Elektrolyten, indem man das Bad durch einen Dampfmantel auf $85-90^{\circ}$ erhitzt; dadurch erniedrigt man trotz der Diaphragmen die Badspannung unter 4 Volt. Eine Reihe von Bädern werden, wie üblich, hintereinander geschaltet.

Hat die Lauge im Kathodenraum den gewünschten Alkaligehalt (etwa 0,7 normal) erreicht, so läßt man sie durch einen am Boden angebrachten Hahn abfließen und ersetzt sie durch frische Lauge.

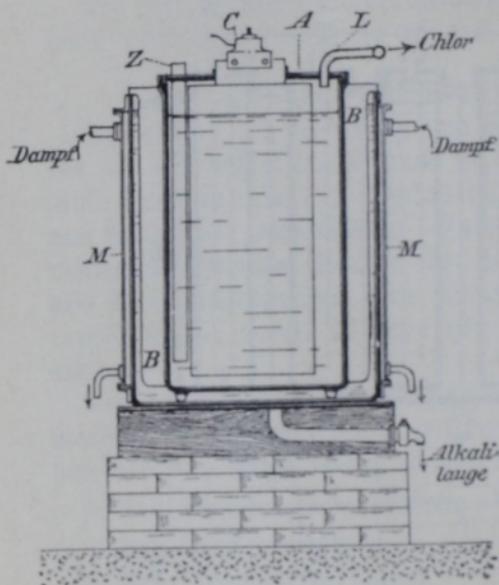


Fig. 20.

In den Anodenzellen wird die Salzlösung mit dem Fortgang der Elektrolyse immer verdünnter, da Chlor entweicht und Kaliumionen durch das Diaphragma nach dem Kathodenraum auswandern; man trägt deshalb von Zeit zu Zeit festes Salz durch das Rohr Z (siehe Fig. 20) in den Anodenraum ein.

Das aus den Anodenräumen gesammelte Chlor ist mit etwas Kohlensäure verunreinigt; es wird oft gleich zur Chlorierung organischer Stoffe verwandt oder

zur Aufbewahrung und Versendung verflüssigt oder auf Chlorkalk verarbeitet, indem man es über Kalk leitet.

Der aus den Kathodenräumen entweichende Wasserstoff wird oft unbenutzt gelassen. Manchmal wird sein Heizwert ausgenutzt, indem man ihn dem Leuchtgas zumischt oder ihn allein verbrennt. Von einigen Fabriken wird er in Stahlflaschen gepreßt, um namentlich zur Füllung von Luftballons zu dienen.

Die aus den Kathodenräumen abgezogene Lauge wird durch Eindampfen konzentriert, wobei fast alles Chlorkalium auskristallisiert. Die gewonnene starke Lauge wird in der Seifensiederei verwandt. Einen anderen Teil der Lauge verarbeitet man durch weiteres Eindampfen auf geschmolzenes Alkali.

Abweichend von dem Griesheimer Verfahren wird in amerikanischen und französischen Fabriken, die mit Diaphragmen arbeiten, während der Elektrolyse Salzlösung fortdauernd in den Anodenraum eingeführt; durch die Diaphragmen tritt sie an die Kathoden, wird hier alkalisch und fließt unten ab.

Bei dem in Amerika gebräuchlichen Verfahren von Hargreaves-Bird liegt die aus Kupferdrahtnetz bestehende Kathode dicht am Diaphragma an. Nur der Anodenraum wird mit Salzlösung beschickt, die durch das Asbestdiaphragma zur Kathode sickert; die an der Kathode entstehende starke Natrionlauge wird durch Wasserdampf und Kohlensäure, die in den Kathodenraum geblasen werden, in eine starke Sodalösung verwandelt. Das gleichzeitig erhaltene Chlor dient zum Bleichen, z. B. von Zellulose. Eine Riesenanlage der Art, die mit mehr als 1000 PS arbeitet, befindet sich in der Duncan-Papiermühle zu Mechanicville N. Y.

Das Glockenverfahren.

Durch den Unterschied ihres spezifischen Gewichtes kann man die schwerere Kathodenlauge von der leichteren Anodenflüssigkeit trennen, wenn man die Anode höher als die Kathode stellt und Vorkehrung trifft, daß nicht der aufsteigende Wasserstoff die beiden Flüssigkeiten vermischt. Diese Forderung wird durch die in Figur 21 schematisch im Aufsicht dargestellte Anordnung erfüllt, indem man der Anodenzelle die Form einer Glocke *G* gibt und die Kathode *K* außerhalb der Glocke anbringt, und zwar in solcher Höhe, daß der untere Rand der Kathode höher steht als der Glockenrand *DE*. Die Glocke *G* und die Wanne *W* sind aus nichtleitendem Material. Die Anode *A*, eine vieldurchlöchernte Kohlenplatte, liegt wagerecht.

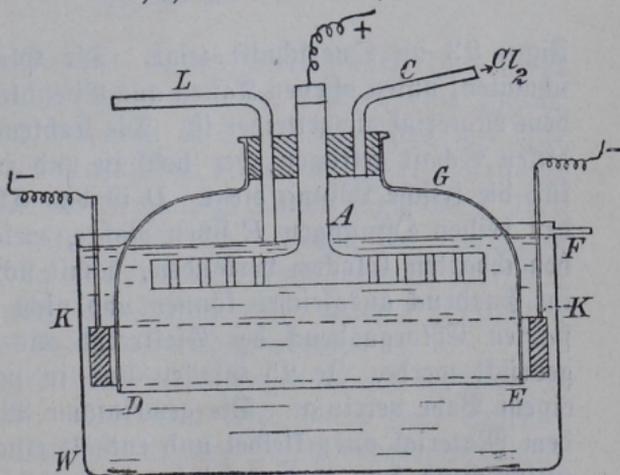


Fig. 21.

Während der Elektrolyse entwickelt sich an der Anode Chlor,