

Allgemeine und technische
Elektrochemie
nichtmetallischer Stoffe

Von

Dr. Robert Müller

o. ö. Professor an der Montanistischen Hochschule
Leoben

Mit 125 Abbildungen im Text



Springer-Verlag Wien GmbH 1937

ISBN 978-3-662-42799-6 ISBN 978-3-662-43079-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-43079-8

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1937 by Springer-Verlag Wien
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Vienna 1937
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1937

Vorwort.

Das vorliegende Werk „Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe“ erscheint zwar als selbständiges Ganzes, fügt sich seinem Wesen nach jedoch an meine 1932 erschienene „Allgemeine und technische Elektrometallurgie“ und soll mit dieser zusammen das ganze Gebiet der Elektrolyse umfassen. Es ist deshalb selbstverständlich, daß auf die Behandlung von Grundlagen der elektrolytischen Erscheinungen, die schon in der „Elektrometallurgie“ besprochen wurden, in diesem Bande nur verwiesen wird. Nur so konnte es gelingen, das umfangreiche Gebiet in zwei knappen Bänden zusammenzufassen. Was ich über die Fassung des Bandes „Elektrometallurgie“ im zugehörigen Vorwort sagte, gilt auch für diesen Band.

Der Grundgedanke ist das Bestreben, in knapper, aber in bezug auf Literaturhinweise möglichst erschöpfender Form eine Darstellung der elektrolytischen Verfahren zu geben, die nicht zur Metallgewinnung dienen. So wie in der „Elektrometallurgie“, ist auch hier meine Absicht, nicht nur die derzeit technisch angewendeten Verfahren zu beschreiben, sondern durch kritische Sichtung möglichst aller Arbeiten, die dieses Gebiet betreffen, den Techniker und Studierenden auf alle bestehenden Möglichkeiten aufmerksam zu machen und dadurch unmittelbar oder mittelbar durch Anregungen das Beschreiten neuer Wege zu erleichtern.

Die Gliederung des Stoffs erwies sich auf diesem Gebiet weit schwieriger als auf dem Gebiet der Elektrometallurgie. Während dort durch die Anordnung der Metalle in der Reihenfolge des periodischen Systems eine natürliche und straffe Gliederung erzielt werden konnte, war dies schon wegen der weitaus geringeren Zahl der chemischen Elemente, die bei nichtmetallisch-elektrolytischen Prozessen eine Rolle spielen, nicht so leicht möglich. Trotzdem wurde die Einteilung auch dieses Bandes nach denselben Grundsätzen durchgeführt wie die der „Elektrometallurgie“.

Eine theoretische Einleitung über die allgemeinen elektrochemischen Grundlagen ist schon in der „Elektrometallurgie“ gegeben worden. Es erübrigt sich hier nur noch, jene Teile hinzuzufügen, die dort nicht behandelt wurden, da sie für die Metallgewinnung von untergeordneter Bedeutung waren. Da diese Ergänzungen ziemlich spezieller Natur sind und den Zusammenhang mit den behandelten Prozessen verlangen, wurde darauf verzichtet, sie als selbständige theoretische Einleitung an die Spitze zu stellen. Sie finden sich vielmehr als Einleitungen zu den betreffenden Kapiteln.

Was die Einteilung selbst betrifft, so erschien es mir am zweckmäßigsten, im Anschluß an die Besprechung der Metallgewinnung im ersten

Band hier zunächst die Gewinnung nichtmetallischer Elemente zu behandeln, und zwar zunächst den Sauerstoff und die hierbei auftretenden Nebenerscheinungen. Hieran schließt sich naturgemäß die technisch sehr wichtige Wasserelektrolyse, die allerdings neben Sauerstoff auch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff liefert. Da die Grundlagen der kathodischen Wasserstoffabscheidung wegen ihrer Wichtigkeit auch für die Metallgewinnung schon im theoretischen Abschnitt der „Elektrometallurgie“ behandelt wurden, wird darauf in diesem Band nur verwiesen. Dagegen wird auf spezielle technische Einzelheiten eingehend Rücksicht genommen. Am Schlusse dieses Abschnitts ist auch die erst in den letzten Jahren bekanntgewordene Erzeugung von schwerem Wasserstoff aufgenommen worden. Es folgt dann die Besprechung der Abscheidung der übrigen, wenig bedeutsamen Metalloide: Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und einiger anderer amphoterer Elemente. Als letzte Metalloide folgen die Halogene. Entsprechend der überragenden technischen Bedeutung und dem Umfang dieses Gebiets, ist dieser Abschnitt weitgehend unterteilt.

Zunächst werden allgemein die Abscheidungsbedingungen der Halogene und dann diese im einzelnen besprochen.

Naturgemäß beansprucht das Chlor als das technisch wichtigste Glied dieser Elementengruppe in dem Kapitel: „Die technische Darstellung von Chlor und Alkali“ den meisten Raum. Nach der Behandlung der übrigen Halogene folgt die Behandlung der Folgereaktionen bei der Elektrolyse von Alkalihalogeniden, nämlich die Hypochlorit- und Chloraterzeugung.

Als zweite Gruppe von nichtmetallischen elektrochemischen Vorgängen folgt die Besprechung der Reduktionen an der Kathode und der Oxydationen an der Anode.

Bei Behandlung der einzelnen Stoffe sind diese wieder, soweit dies möglich war, nach dem Schema des periodischen Systems geordnet worden.

Auch in diesem Bande wurden für jeden einzelnen Stoff tunlichst neben den allgemeinen elektrochemischen Herstellungsbedingungen und der technischen Gewinnung und Reinigung kurz auch die Eigenschaften, die Verwendung und wirtschaftlichen Daten berücksichtigt. Im übrigen wurde so wie in der „Elektrometallurgie“ auf eine Behandlung von Hilfsprozessen und dergleichen verzichtet. Durch immer wiederkehrende Hinweise wird der Zusammenhang zwischen allgemein theoretischen und praktisch-technischen Erörterungen gewahrt. Die Materialfülle ist in diesem Band womöglich noch drückender als in der Elektrometallurgie, es wurde deshalb so wie dort der zur Verfügung stehende knappe Raum durch Anwendung von Kleindruck für spezielle Ausführungen, die für den Zusammenhang von geringer Bedeutung sind, weitgehend ausgenutzt.

Dem Verlage J. Springer habe ich für sein weitgehendes Entgegenkommen in allen Fragen der Herausgabe dieses Werkes zu danken.

Graz - Leoben, im April 1937.

Robert Müller.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Die Abscheidung der Metalloide an der Anode	1
Die anodische Entwicklung und die Überspannung des Sauerstoffs.	4
Die elektrolytische Wasserzersetzung	9
Die technische Wasserelektrolyse	11
Der Elektrolyt	11
Einfluß von Zellenspannung und Widerstand auf den Energiebedarf der Wasserzersetzung	13
Die zwei Haupttypen der Wasserzersetzungszellen	17
a) Unipolarzellen S. 17. — b) Bipolarzellen S. 17.	
Zellen- und Elektrodenmaterial	18
Trennung und Abscheidung der Gase, Diaphragmen	19
Speisewasserzuführung, Niveau- und Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten	25
Gegenwärtig benützte Zellenkonstruktionen	26
Unipolarzellen: Unipolare Trogzelle von Holmboe S. 26. — Unipolare Trogzelle von Knowles S. 27. — Unipolare Trogzelle von Fauser S. 29. — Unipolarzelle der International Oxygen Company (I. O. C.-Zelle) S. 31. — Unipolarzelle der Electro-labs Co., Pittsburgh (Electrolabs-Zelle) S. 31. — Unipolare Trogzelle System Kent S. 32. — Unipolare Trogzelle System Steward S. 33. — Unipolare Trogzelle System Siri S. 35.	
Bipolarzellen: Bipolare Trogzelle der Siemens & Halske A. G. S. 36. — Die Egascozelle der Toronto Power Co., Ontario (Kanada) S. 38. — Filterpreßzelle von Pechkranz S. 41. — Filterpreßzelle der I. G. Farbenindustrie A. G. S. 45. — Die Bamag-Zdansky-Zelle S. 47.	
Wasserelektrolyse unter Druck	53
Allgemeines S. 53.	
Allgemeine Gesichtspunkte zur technischen Durchführung der Druckelektrolyse	55
Druckzersetzer von Hausmeister S. 56. — Druckzersetzer von Lawaczek und Mitarbeitern S. 56. — Druckzersetzer von Noeggerath S. 58.	
Wirtschaftliches	60
Die elektrolytische Darstellung des schweren Wasserstoffisotops	62
Gewinnung von schwerem Wasser in größerem Maßstabe S. 64.	
Patentliteratur über Wasserelektrolyse	66
Die elektrolytische Abscheidung einiger anderer, zum Teil amphoterer Metalloide	79
Wasserstoff	79

	Seite
Stickstoff	79
Kohlenstoff	80
Schwefel	80
Die anodische Abscheidung der Halogene	80
Chlor	81
Die technische Gewinnung von Chlor und Alkali durch Elektrolyse	86
Allgemeines	86
Zellen mit flüssigkeitsundurchlässigen Diaphragmen	89
Zellen mit Filterdiaphragmen	93
Verfahren mit vertikalen Filterdiaphragmen: Zelle von Hargreaves-Bird S. 94. — Townsendszelle S. 95. — Die Allam-Moore-Zelle S. 98. — Zelle von De Nora S. 99. — Zelle von De Vain S. 99. — Die Nelsonzelle S. 100. — Die Krebszelle S. 100. — Zelle von Moritz S. 103. — Gibbszelle S. 103. — Die Giordano Pomilio-Zelle S. 104. — Die Ciba- (Monthey-) Zelle S. 104. — Die Zelle der I. G. Farbenindustrie A. G. S. 106. — Dowzelle S. 106. — Die Zelle der Hooker Electrochemical Co., New York S. 108.	
Zellen mit horizontalem Diaphragma: Allgemeines S. 110. — Die Siemens-Billiter-Zelle S. 111.	
Schichtungsverfahren	114
Allgemeines S. 114. — Billiter-Leykam-Zelle S. 116. — Pestalozzazelle S. 116. — Die Aussiger Glockenzelle S. 118.	
Quecksilberverfahren	120
Allgemeines S. 120. — Die Castnersche Schaukelzelle S. 122. — Die Kellnersche Druckluftzelle S. 124. — Die Solvayzelle S. 127. — Weitere Zellenkonstruktionen S. 130. — Die Whitingzelle S. 133. — Die Wildermannzelle S. 135.	
Aufarbeitung der Elektrolysenprodukte der Chloralkalielektrolyse	136
Darstellung von hochprozentigem NaOH S. 136.	
Wirtschaftliches	138
Deutsche Patente über Chlor- und Alkaligewinnung	141
Allgemeines S. 141. — Diaphragmen S. 142. — Zellenkonstruktionen S. 143. — Einrichtungen für Speisung und Zirkulation S. 146. — Quecksilberzellen S. 146.	
Buch- und Zeitschriftenliteratur.....	149
Brom	149
Jod	153
Fluor.....	154
Folgereaktionen bei der Elektrolyse von Alkalihalogeniden	157
Allgemeines über Wechselwirkung der anodisch abgeschiedenen Halogene mit den gebildeten Hydroxylionen	157
Die Hypochlorit- und Chloratbildung im besonderen	164
Technische Gewinnung von Hypochlorit	169
Allgemeines	169
Energiebedarf	171
Zellen zur Hypochloriterzeugung (Bleichelektrolyseure)	171
Bleichelektrolyseure nach K. Kellner der Siemens & Halske A. G. S. 171. — Bleichelektrolyseur von Haas und Oettel S. 173. — Bleichelektrolyseure von Schoop: a) Platinelektrolyseure S. 174. — b) Platin-Kohle-Elektrolyseure S. 176. — Bleichelektrolyseur von Schuckert S. 176.	

	Seite
Die technische Chloratherstellung durch Elektrolyse	178
Allgemeines	178
Fabrikation von Kaliumchlorat	180
Zellenkonstruktionen und Betrieb	180
Die Gewinnung von Hypobromit und Bromat	187
Die Bildung von Hypojodit und Jodat	191
Die kathodische Reduktion nichtmetallischer Stoffe	192
Allgemeines	192
Die kathodischen Reduktionsvorgänge bei Anwesenheit von reversibel wirkenden Depolarisatoren	196
Die kathodische Reduktion unter Änderung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes	197
Allgemeines	197
Der Einfluß des Kathodenmaterials und der Wasserstoffüberspannung	201
Katalytische Einflüsse im Elektrolyten auf die Reduktionsvorgänge und die Potentialregler	202
Unvollständige Reduktion	203
Stufenweise Reduktion	204
Sekundäre Folgereaktionen	206
Die Verhinderung der elektrolytischen Reduktion	208
Anorganische Reduktionen	210
Metalle	210
$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ S. 210. — $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^{\text{I}}$ S. 212. — $\text{Ti}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{I}}$ S. 212. — $\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$ S. 212. — $\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$ S. 212. — $\text{Ce}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}$ S. 213. — $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{III}} \rightarrow \text{V}^{\text{II}}$ S. 213. — $\text{Nb}^{\text{V}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{III}}$ S. 214. — $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$ S. 215. — $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$ S. 216. — $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{III}}$ S. 217. — $\text{W}^{\text{VI}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}} \rightarrow \text{W}^{\text{III}}$ S. 218. — $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}} \rightarrow \text{U}^{\text{III}}$ S. 218. — $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ S. 219. — $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ S. 219. — $\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ S. 219. — $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ S. 220.	
Metalloide	220
$\text{ClO}_3' \rightarrow \text{ClO}' \rightarrow \text{Cl}_2$ S. 220. — $\text{BrO}_3' \rightarrow \text{BrO}' \rightarrow \text{Br}_2$ S. 221. — $\text{JO}_4' \rightarrow \text{JO}_3' \rightarrow \text{JO}' \rightarrow \text{J}_2$ S. 221.	
Reduktion des Sauerstoffs $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	221
Reduktion von Persulfat $\text{S}_2\text{O}_8'' \rightarrow 2 \text{SO}_4''$	223
Reduktion von Sulfit bzw. Bisulfit $\text{HSO}_3' \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4'' \rightarrow \text{S}_2$	223
Reduktion von Salpetersäure und Nitraten	226
Organische Reduktionen	231
Allgemeines	231
Reduktion organischer Sauerstoffverbindungen	232
Aldehyde	232
Ketone	234
Säuren	236
Säureabkömmlinge	238
Amine und organische Basen	239
Nitrokörper	240
Übersicht S. 240. — Darstellung einzelner Körper: Anilin S. 246. — Andere Amine S. 246. — p-Aminophenol S. 247.	
Benzidin	248

	Seite
Hydrierung	250
Leukofarbstoffe.....	252
Deutsche Patente über organische Reduktionen	252
Die anodische Oxydation	257
Allgemeines	257
Oxydation unter Änderung der Ladungsmenge	258
Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoffgehaltes bzw. Verminderung des Wasserstoffgehaltes	260
Einfluß der OH ⁻ -Ionenkonzentration an der Anode	260
Einfluß des Anodenmaterials	261
Einfluß der Temperatur	262
Einfluß der Stromdichte	263
Wirkung von Zusätzen, des Lösungsmittels und andere Fremd- stoffe.....	263
Oxydation von Metallkationen	264
Allgemeines	264
Cu ^I → Cu ^{II} , Au ^I → Au ^{III} S. 265. — Co ^{II} → Co ^{III} → (Co ^{IV}); Ni ^{II} → Ni ^{III} S. 265. — Ce ^{III} → Ce ^{IV} S. 266. — Pb ^{II} → Pb ^{IV} S. 266. — Cr ^{III} → Cr ^{VI} S. 268. — Mo ^{IV} → Mo ^{VI} S. 271. — Mn ^{II} → Mn ^{III} → Mn ^{IV} → Mn ^{VII} S. 271.	
Bildung anderer Superoxyde.....	273
Anodische Erzeugung von unlöslichen Verbindungen	273
Erzeugung festhaftender Niederschläge (Eloxieren)	274
Allgemeine Übersicht	274
Vorgänge bei der Deckschichtenbildung	280
Einfluß der Temperatur S. 281. — Einfluß der Stromdichte und der Stromart S. 281. — Einfluß des zu eloxierenden Metalls S. 282.	
Natur und Eigenschaften der Eloxalschichten	285
Zusammensetzung S. 285. — Schichtdicke S. 285. — Die Eigenfärbung des Oxyds S. 286. — Haftfestigkeit S. 287. — Härte und Biegsamkeit S. 287. — Temperaturbeständigkeit S. 288. — Korrosionsschutz S. 288. — Elektrische Isolierfähig- keit S. 288. — Licht- und Wärmestrahlung S. 289.	
Die praktische Durchführung der Eloxierung	289
Nachbehandlung	293
Verdichten S. 293. — Färben S. 294.	
Technische Anwendungen	296
Patente und Schrifttum über Oberflächenoxydation	298
Erzeugung loser Niederschläge	299
Oxyde und Hydroxyde	299
Karbonate	300
Bleiweiß S. 300. — Kupferkarbonat S. 301.	
Andere Niederschläge: Chromgelb	302
Oxydation von Anionen	303
Manganat → Permanganat	303
Ferrozyankali → Ferrizyankali	305
Chlorat → Perchlorat	306
Jodat → Perjodat.....	309

	Seite
Elektrolytische Bildung von Ozon und Wasserstoffsperoxyd	310
Ozon	310
Direkte Bildung von Wasserstoffsperoxyd	312
Oxydation von Schwefelsäure und Sulfaten zu Perschwefelsäure bzw. Persulfaten	313
Technische Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd	321
Eigenschaften und Verwendung	324
Patente über Destillation	325
Sulfit \rightarrow Dithionat und Thiosulfat \rightarrow Tetrathionat	327
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$ S. 329.	
Borat \rightarrow Perborat	331
Oxydation von Kohlenstoff bzw. Graphit	333
Carbonat \rightarrow Percarbonat	335
Cyanate	336
Phosphat \rightarrow Perphosphat	336
Oxydation organischer Stoffe	337
Halogenierung	338
Oxydation aliphatischer Verbindungen	341
Aromatische Körper	352
Darstellung einzelner Körper	353
Gewinnung von Phenolen und Chinonen	353
Kernverknüpfung	354
Deutsche Patente über anodische Oxydation organischer Stoffe	357
Elektrophorese, Elektroendosmose und Elektrodialyse	359
Allgemeine Übersicht	359
Theorie der elektroendosmotischen und elektrophoretischen Erscheinungen	364
Die Helmholtzsche Theorie der Elektroendosmose	364
Abhängigkeit der Wanderungsrichtung bei der Elektroendosmose von der Natur des Diaphragmenmaterials	366
Der Elektrolyt- und Temperatureinfluß auf die Elektroendosmose	368
Die Theorie der elektrophoretischen Erscheinungen	372
Die Elektrophorese von Suspensionen und Suspensionskolloiden und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Elektrolytzusätzen	374
Die elektrophoretische Wanderung suspendierter Gasteilchen	377
Praktische Anwendungen	377
Elektroendosmotische Entwässerung	377
Elektrophoretische Reinigungsmethoden	380
Ton- und Kaolinreinigung	381
Kautschukabscheidung	383
Patente zur Kautschukabscheidung	386
Abscheidung anderer organischer Produkte	387
Trennung von Öl-Wasser-Emulsionen	387
Elektrische Gasreinigung	390
Elektrodialyse, Elektro-Ultrafiltration und verwandte Methoden . .	394
Elektrodialyse von Kolloiden und nichtleitenden Stoffen	396
Patente zur elektrodialytischen Serumreinigung und elektrodialytischen Behandlung von Bakterien	397
Gelatine, Leim S. 398. — Anorganische Kolloide S. 399. — Glycerin- und Zuckerreinigung S. 400. — Elektrische Wasserreinigung S. 402.	

	Seite
Patente zur Wasserreinigung	413
Elektro-Ultrafiltration	414
Imprägnieren, Gerben, Konservieren.....	415
Allgemeines	415
Imprägnieren von Stoffen	416
Elektrisches Gerben	417
Patente zur elektrischen Ledergerbung	417
Elektrische Sterilisierung	418
Patente zur Grünfuttermkonservierung	418
Namenverzeichnis	420
Sachverzeichnis	434