

ELECTRO-CHEMISCHE NIJVERHEID

DOOR

Dr. R. S. TJADEN MODDERMAN.

Door de merkwaardige proeven van VAN MARUM met de groote electriseermachine van Teyler's Museum te Haarlem was bereids in 't laatst der vorige eeuw overtuigend bewezen, dat zoowel gaspen als vaste stoffen door electriche ontladingen chemische veranderingen konden ondergaan.¹ Hierdoor was de grond gelegd voor een hoogst belangrijken tak der scheikunde, die, aanvankelijk meer in de studeerkamer dan in het laboratorium verzorgd en na eene lange moeitelvolle jeugd eerst in de laatste jaren tot krachtige ontwikkeling gekomen, thans als »electro-chemie" zoowel theoretisch als praktisch van 't grootste gewicht voor den scheikundige geworden is.

Dr. FELIX OETTEL gaf onlangs een beschrijving van de toepassingen, die hiervan tegenwoordig in de nijverheid gemaakt worden. In 't volgend overzicht is van dit boekje, dat, nog geen jaar oud, reeds aanvulling zou behoeven, een vrij gebruik gemaakt.²

De eerste toepassing is bereids zestig jaar oud. Zij berust op de waarneming van JACOBI, dat men door een galvanischen stroom uit een oplossing van kopervitriool het metaal in dichten samenhang kan doen neerslaan op een vorm, die als kathode (negatieve pool) dient en dus verkoperd wordt. Ook kan men het metaal, dat een getrouwen

¹ *Album der Natur* 1838: »Martinus van Marum" door prof. J. BOSSCHA, blz. 7 en 11.

² *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*: I, 3 *die Entwicklung der Electrochemischen Industrie*, Stuttgart 1896.

afdruk van de onderlaag geeft, van deze bij genoegzame dikte gemakkelijk losmaken.

Met doelmatig gekozen zout-oplossingen van andere zware metalen (goud, zilver, nikkel, enz.) gelukte hetzelfde. Hierop berust het galvanisch vergulden en verzilveren, waarvoor men slechts weinig edel metaal behoeft en die daarom de vroeger gebruikelijke methoden bijna geheel verdrongen hebben. Wat de galvanoplastiek (het namaken van vormen door electrolyse) betreft, deze is vooral voor de boekdrukkunst van belang geworden. Terwijl men vroeger de houtsneefiguren direct voor het afdrukken bezigde, dienen daarvoor thans algemeen de zogenoemde galvano's, d. w. z. koperen afdrukken, op galvanischen weg verkregen uit de *clichés*.¹

Naarmate galvanische stroomen goedkooper verkrijgbaar werden, heeft men zich meer bemoeid om de galvanoplastiek op groote schaal toe te passen. Thans worden op deze wijze zelfs groote voorwerpen uit koper vervaardigd. Zoo zijn er drie fabrieken (te Leeds, te Dives bij Havre en te Schladern a/d Sieg) die volgens de methode van *ELMORE* geheele buizen zonder naad uit koper vervaardigen. Laatstgenoemde fabriek ontleent de benodigde energie (\pm 1000 paardekrachten) aan den Sieg, die hier door een kunstmatig uitgeholde rots geleid is. Men gaat uit van ruw koper, dat 94—96 pct. koper bevat en gekorrelt in groote kuipen komt, tot een hoogte van 20 cM. Hierop giet men een kopervitriooloplossing met 3 pct. vrij zwavelzuur. Een liggende ijzeren of beter koperen cilinder, in glazen pannen rustend, wordt 3 c.M. boven de koperkorrels in gestadig draaiende beweging gehouden. De koperkorrels zijn met de anode (+ pool) der dynamo in verbinding, terwijl metalen borstels, die op de koppen der draaiende cilinders zijn aangebracht, als kathode dienen. Een groot aantal dergelijke kuipen zijn in dubbele rijen achter elkander geplaatst: m. a. w. de stroom treedt in door de anode van de eerste kuip, gaat door 't vocht op den cilinder over en vervolgens over de borstels naar de anode van de tweede kuip, enz., om ten slotte van de borstels in de laatste kuip tot de machine terug te keeren. Naar men inziet wordt het korrelkoper, met achterlating van vreemde bestanddeelen (waaronder zilver en goud) die als een slib in het vocht drijven, door de werking van

¹ *Clichés* maakt men door de houtblokjes, waarin de figuren gesneden zijn, in een gemakkelijk smeltbaar metaalmengsel met eenige kracht neer te drukken, zoodra de op bordpapier uitgegoten legering op 't punt van stollen is. Van de aldus verkregen matrijzen (*clichés*) worden dan op galvanischen weg koperen afdrukken gemaakt (galvano's).

den stroom voortdurend in oplossing gebracht, om zich als zuiver koper op den draaienden cilinder af te zetten. Om te beletten dat dit laatste kristallijn wordt en het tevens een gladde oppervlakte te geven, glijdt voortdurend een prismatisch stuk agaat over het langzaam dikker wordend koperen beslag. Als dit de verlangde dikte erlangd heeft, neemt men de kuip uit het stroomverband, giet de oplossing uit en bevrijdt den cilinder van zijn beslag, dat de verlangde koperen buis vormt.

Ook het verzilveren en vergulden op galvanischen weg wordt thans op veel grooter schaal uitgevoerd dan vroeger en de hoeveelheden zilver en goud, daarvoor jaarlijks gebezigd, vertegenwoordigen een aanzienlijke waarde. Aan den eenen kant is dit toenemend gebruik te loven, omdat het in vele gevallen geen zin heeft voorwerpen uit massief goud of zilver te vervaardigen, die even fraai en doelmatig uit een minder kostbare kern te maken zijn, welke men met eene soliede laag van het edel metaal bekleedt; doch aan den anderen kant moet men helaas toegeven dat de fabrikant, steeds er op uit goedkoopert voort te brengen dan zijn concurrenten, niet zelden artikelen in den handel brengt, waarvan de koper wegens het al te dun bekleedend laagje niets dan verdriet heeft.

Deze opmerking geldt ook van het vernikkelen, dat tegenwoordig terecht meer en meer in den smaak valt. Het nikkel is goed bestand tegen lucht en vocht, en ijzeren voorwerpen, degelijk vernikkeld, roesten zelfs na lange jaren niet. De fraaie en duurzame zilverwitte kleur maakt het nikkel geschikt om als overtreksel van andere metalen voor decoratieve doeleinden te dienen. Zink- en geelkoper-blik worden op groote schaal vernikkeld en daarvan allerlei weelde-artikels vervaardigd. Wat afkeuring verdient is, dat men uit dun vernikkeld geelkoper thans ook voorwerpen vervaardigt van dagelijksch gebruik, die veel te lijden hebben. De gele ondergrond, die spoedig voor den dag komt, geeft den aanvankelijk fraaien voorwerpen zulk een leelijk uiterlijk, dat men van vernikkelde waren voor goed wordt afschrikt.

Sedert lang hebben de scheikundigen beproefd de ontleedende werking van den galvanischen stroom toe te passen in de metallurgie. Reeds in 1836 nam BECQUEREL te Grenelle bij Parijs op groote schaal proeven, die voornamelijk het winnen van zilver, koper en lood uit de ertsen beoogden. Hij moest ze opgeven wegens de hooge kosten. De electrische werktuigen waren destijds nog niet uitgevonden en

de stroom, alleen verkrijgbaar uit galvanische batterijen, kwam veel te duur om aan een winstgevende toepassing te denken.

De elektriciteit kon bij de metallo-chemie eerst voor goed in dienst treden na de uitvinding van de magneto- en vooral van de dynamo-electrische werktuigen.¹

Evenals in de galvanoplastiek, slaagde men ook hier het eerst bij het koper. Dit metaal wordt uit de meest voorkomende ertsen (koperkies en koperglans) eerst afgescheiden als zoogenoemd ruw- of zwartkoper, dat door omsmelting in de raffineerovens op tamelijk dure wijze (veel koper gaat daarbij verloren) gezuiverd wordt. Hierbij komt dat het aldus verkregen gaar-koper voor vele toepassingen (b.v. voor electrische geleidingen) nog niet zuiver genoeg is. Het uit de galvanoplastiek bekend feit, dat men onder bepaalde voorwaarden uit onreine koperoplossingen het metaal zuiver kan doen neerslaan, terwijl de vreemde bestanddeelen ten deele in oplossing blijven, ten deele als slib worden afgescheiden, leidde tot het raffineeren van ruw koper langs electrolytischen weg.

Men hangt in een aangezuurde oplossing van kopervitriool om den ander dikke platen van ruw- en dunne platen van zuiver koper, (zoogenoemde »moeder-blikken») die in de fabriek zelve mede op galvanischen weg vervaardigd zijn. Verbindt men nu de ruw-koperen platen met de positieve- en de »moeder-blikken» met de negatieve pool van een dynamo, dan zet zich op laatstgenoemde blikken een voortdurend dikker wordende laag zuiver koper af, terwijl de vloeistof daarvoor een gelijke hoeveelheid van de platen ruw-koper terug ontvangt.

Slaat men een op deze wijze verkregen dikke plaat van zuiver koper midden door, dan erkent men het moeder-blik, waarop zich als kern aan weerszijden in loodrechte stralen het neerslag heeft afgezet. Heeft men den stroom steeds gelijkmatig laten doorgaan, dan zijn geen horizontale lagen zichtbaar, die onvermijdelijk gevormd worden bij tijdelijke afbrekingen. De zuiverheid is te beoordeelen aan 't schaarsch voorkomen van strepen op de oppervlakte en aan de overal gelijke helderroode kleur. Donkere teekeningen (vergelijkbaar met die van band-agaat) wijzen op arsenicum, dat bij goede regeling, evenals tal van andere verontreinigingen, (ijzer, zink, nikkell, kobalt) in de oplossing zou zijn achtergebleven. Men begrijpt dat de laatste einde-

¹ Zie over deze werktuigen o. a.: *Album der Natuur* 1869, blz. 151; 1870, blz. 372; 1887, blz. 85.

lijk vernieuwd moet worden, wegens de toenemende verontreinigingen en dat ook het langzaam bezinkend anode-slib (de niet-aangetaste stoffen uit het ruw-koper: zwavelkoper, zilver, platina, goud) ten slotte hinderlijk zou worden.¹

Het electrolyt-koper is, als men met zorg te werk ging, zoo goed als chemisch zuiver. Wegens de kristallijne structuur moet het evenwel omgesmolten worden, voordat men het tot blik kan uitslaan of tot draad uitrekken. Te Hamburg en te Oker (Harts) werd in Duitschland het eerst op deze wijze ruw-koper gezuiverd: thans zijn er in geheel Europa omstreeks 20, in Amerika 15 fabrieken van electrolyt-koper. De laatstgenoemden leverden kort geleden per maand drie à vier duizend ton af, thans waarschijnlijk reeds veel meer.

Doordien het lood zich bij de electrolyse van het azijnzuur zout, waarin men bij afwisseling platen van ruw- en zuiver lood hing, niet in samenhang, maar als een sponsachtig slib afzette, dat de kosten van het uitwasschen en omsmelten slecht beloonde en bovendien niet zuiver genoeg uitviel, heeft men deze zoowel in Europa als Amerika beproefde zuiveringsmethode weer opgegeven. Men tracht nu het doel te bereiken door de electrolyse van gesmolten ruw-lood, waarbij een eveneens gesmolten mengsel van chloornatrium, chloorkalium en loodglid als electrolyt dient. De geheele inrichting (als vat dient een ijzeren ketel met tusschenwanden) is vrij gecompliceerd en moet de proef der praktijk nog doorstaan.

Ook voor 't zink is nog geen deugdelijke methode van algemeene bekendheid. Toch komt er uit Silezië bereids door electrolyse gezuiverd zink in den handel, dat nagenoeg chemisch zuiver is (99.95 pct.; de kleine rest is lood en ijzer) en in hoofdzaak volgens een methode van NAHNSEN verkregen schijnt te zijn. Daar naar loodvrij zink veel vraag is, ('t gewone handelszink bevat 1 à 2 pct. lood) houdt men het debiet daarvan voor verzekerd.

Hoewel nikkel zich in samenhangende lagen bij de electrolyse afzet, is het toch moeilijk daarvan dikke platen te verkrijgen. Werkt men op de wijze als bij koper, dan laat het beslag los zoodra het

¹ Uit de afgewerkte vochten slaat men of door ijzer-blik het koper neer, of men bereidt daaruit weer kopervitriool.

een dikte van slechts eenige millimeters verkregen heeft en krult om. Voorts is het afgezet metaal zoo broos, dat men het tot poeder kan wrijven. Sedert korten tijd komen er nu evenwel platen in den handel, naar men zegt uit Amerika, die — afgezien van de zilverwitte kleur — op goed electrolyt-koper gelijken. Dit nikkel is week en taai en laat zich goed bewerken. De fabrikaadje daarvan wordt nog geheim gehouden.

Van het tin gaan jaarlijks als wit blik (vertind ijzer) groote hoeveelheden verloren. 't Verlies werd 14 jaar geleden voor Parijs alleen op 3000 ton (1 ton = 1000 kilo) geschat. Er zijn verschillende methoden om geheel op chemischen weg het tin terug te winnen. Hoe eenvoudig ook in beginsel, stuit men bij de uitvoering op groote moeilijkheden en schijnen de meeste er meer op aangelegd om het minwaardige ijzer dan het dure tin terug te winnen. In den laatsten tijd is nu met goeden uitslag de electrochemische weg ingeslagen.

De afval wordt tamelijk vast in elkander geperst en in manden verpakt als anoden gebezigd. Het bad bestaat of uit verdund zwavelzuur of uit natron-loog. In 't eerste geval krijgt men rijkelijke hoeveelheden ijzervitriool als bijproduct en moet het bad dikwerf vernieuwd worden; in het laatste blijft het bad veel langer bruikbaar, mits men zorgt dat het gehalte aan tin (het komt in oplossing als tinzure natron) niet beneden een zeker bedrag daalt. Het tin wordt aan de kathoden in lange spiesvormige kristallen afgescheiden, die men van tijd tot tijd moet losmaken, omdat zij het doorgaan van den stroom zouden bemoeilijken. Wegens de fijne verdeeling en de groote zuiverheid is 't verkregen tin zeer geschikt voor de bereiding van chemische praeparaten. Na uitwasschen en omsmelten kan het natuurlijk ook als metaal gebruikt worden.

De scheiding van goud, zilver en koper wordt, naar men weet, uitgevoerd door de legering met sterk zwavelzuur te verhitten; onder achterlating van 't goud gaan de twee andere metalen in zwavelzure zouten over, die men oplost in warm water. Door strepen koperblik wordt dan 't zilver neergeslagen en de oplossing verder op kopervitriool verwerkt. Deze reeds zoo voortreffelijke methode, die in de eerste helft dezer eeuw gaandeweg de oude scheiding door scheidwater (salpeterzuur) geheel verdrong, wordt nu met behulp

van electrolyse door een nog betere en goedkoopere vervangen.

Men gaat eenigszins verschillend te werk al naar de samenstelling der legering, die van 80—95 pct. zilver bevat. Men giet er eerst platen van, die, in linnen zakken gehuld, als anoden in een verdunde oplossing van salpeterzuur zilver gehangen worden. Als kathoden dienen zilver-blikken. Geeft men nu den stroom een groote dichtheid aan de anoden, dan gaan zilver, koper en alle minder edele metalen, die nog voorhanden mochten zijn, in oplossing, terwijl goud en 't bijna altijd ook in geringe hoeveelheden aanwezig platina als anoden-slib in de linnen zakken achterblijft. Aan de kathoden zetten zich nu kristalletjes van zuiver zilver — als het lichtst praecipiteerbaar metaal — af, die men voortdurend afstrijkt en later na uitwasschen tot plaatzilver omsmelt. 't Bad wordt steeds rijker aan koper en moet eindelijk vernieuwd worden. Men slaat daaruit eerst 't nog overgebleven zilver neer door inbrengen van koper-blik en verwerkt de oplossing of op salpeterzuurkoper, of scheidt daaruit het koper af door ijzer.

Een groot voordeel boven de oude affineer-methode is, dat de ontwikkeling van het zoo lastige zwaveligzuur (bij de verhitting met het sterke zwavelzuur) geheel wegvalt.

De methode, die reeds veel gevolgd wordt, zoowel in Duitschland als in Amerika, zal binnen korten tijd de oude geheel verdringen.

Loodglans, 't voornaamste looderts, bevat altijd zilver, dat in het daaruit afgescheiden metaal (»werklood») overgaat. De voordeeligste wijze om dat zilver te winnen, is het omroeren van 't gesmolten werklood met een kleine hoeveelheid zink. Laat men dit daarna rustig staan onder 't afkoelen, dan ontstaan twee lagen: de onderste, de aanzienlijkste, is zinkhoudend lood, nagenoeg zilvervrij; de bovenste is zink met bijna al 't zilver en maar weinig lood. Om nu uit de laatstgenoemde, die men als zoogenoemd zinkschuim afschept, het zilver af te zonderen, heeft men de keuze uit een groot aantal voorschriften: wat bewijst dat ze alle hun bezwaren hebben.

In België is nu met den besten uitslag de electrolytische methode hierop toegepast. Men had die reeds eerder beproefd, doch was afgestuit op de moeilijkheid om van het zinkschuim, dat veel oxyde bevat, platen te gieten. RÖSSLER en EDELMANN overwonnen dit bezwaar door aan het zink, vóór 't omroeren in het gesmolten lood, $\frac{1}{3}$ pct. aluminium bij te voegen. Er vormt zich zoodoende een dun huidje

aluminiumoxyde, dat het zink voor oxydatie behoedt. 't Afgeschept zink bevrijdt men door omsmelten en langzaam bekoelen van 't meeste lood en giet daarvan platen, die nu 10—20 pct. zilver bevatten. Bij de electrolyse verkrijgt men daaruit een bijna chemisch zuiver zink en een loodhoudend zilverslib, dat 70—80 pct. zilver bevat en direct wordt afgedreven: m. a. w. door verhitting in een luchtstroom maakt men er loodglid en metalliek zilver van.

Tot dusverre is alleen sprake geweest van toepassing van den galvanischen stroom ter zuivering of scheiding van metalen en legeringen. Toch heeft men ook reeds de pogingen van BECQUEREL hervat om de metalen direct uit de ertsen te winnen door electrolyse en ook hier is dit in de eerste plaats beproefd met het koper. Hoewel men nu ongetwijfeld slagen zal (er is reeds koper verkregen van voortreffelijke hoedanigheid en het MARCHESI-proces is te Casarsa bij Udine en te Stolberg bij Aken reeds een tijdlang toegepast, doch weer opgegeven) zijn vooralsnog alle bezwaren niet overwonnen, die een voordeelige exploitatie in den weg staan.

Iets gunstiger staat het met het winnen van goud door electrolyse. De »Gold- und Silberscheide-Anstalt'' te Frankfort en de bekende firma SIEMENS en HALSKE zijn begonnen een methode toe te passen, die zeer gunstige uitkomsten belooft. Fijn gestampte goud-ertsen (die naar men weet dit metaal in onverbonden staat bevatten), afval bij het amalgameeren en allerlei andere goud-houdende resten worden met een zeer verdunde oplossing van cyankalium uitgetrokken, waardoor een dubbelzout van cyankalium-cyngoud in oplossing komt. Men onderwerpt deze aan de electrolyse, waarbij ijzer-blikken als anoden, dunne bladen van lood als kathoden dienen. Door den stroom worden de anoden aangetast (wat besparing aan electrische energie geeft, vergel. blz. 75) onder vorming van Berlijnsch blauw (verbinding van ijzer met cyan), terwijl het goud zich op de kathoden, dus op de looden platen afzet. De laatsten worden gesmolten en op de bekende wijze daaruit, door afdrijven, goud en loodglid verkregen.

Is de electro-chemische afscheiding van de zware metalen nog uitsondering, voor die der lichte metalen is op gunstiger uitkomsten te wijzen. Het natrium wordt tegenwoordig ten deele, het magnesium en het aluminium uitsluitend door electrolyse gewonnen.

Voor 't eerstgenoemde, het natrium, heeft men zelfs drie bruik-

bare methoden, die van CASTNER, GRABAU en BORCHERS. 't Uitgangspunt van den eerste is bijtende soda (natron), dat van de twee anderen chloornatrium. Daar het metaal natrium water aantast, onder vorming van bijtende natron en ontwikkeling van waterstof, onderwerpt men de genoemde verbindingen niet in waterige oplossing, maar in gesmolten staat aan de electrolyse. Bijtende natron heeft lager smeltpunt dan chloornatrium en daarom is, in weerwil van den hooger prijs der grondstof, de methode van CASTNER 't eenvoudigst. De toestellen daarvoor benoodigd kunnen geheel van ijzer zijn.

Een gesloten, staande ijzeren cilinder, waarvan de bovenwand verscheiden openingen heeft, sluitbaar door kleppen, neemt de bijtende soda op, die door een gasvuur gesmolten gehouden wordt. De anoden, die van ijzer zijn kunnen, zijn zijdelings aan den bovenwand bevestigd en in het vocht gedompeld. De kathode daarentegen treedt midden in den bodem het vat binnen en is van boven omgeven door een cilinder van metaalgaas, die, als diaphragma dienst doende, haar van de anoden scheidt. De zuurstof, die van de anoden opstijgt, ontwijkt door zijdelingsche kleppen, terwijl de waterstof van de kathode in een daarboven aangebrachte buis treedt, mede door een klep van boven los gesloten. In die buis zamelt zich ook het natrium op, dat met een zeevormig doorboorde schuimlepel uitgescheept wordt. Van tijd tot tijd wordt weer bijtende natron toegevoegd, zoodat de fabriekadje onafgebroken voortgaat. Van belang is een goede regeling van de temperatuur, die hoogstens 20° C. boven het smeltpunt van de bijtende natron mag stijgen. Voorts komt het aan op een passende grootte en afstand der electroden, al naar de stroomsterkte.

Groote hoeveelheden natrium worden tegenwoordig op deze wijze verkregen.

Gelijk reeds gezegd is, wordt het magnesium thans uitsluitend electrolytisch afgezonderd en wel uit gesmolten carnalliet van Stassfurt, 't bekende dubbelzout van chloorkalium en chloormagnesium. De daarvoor in de aluminium- en magnesiumfabriek te Hemelingen bij Bremen en in de »Grabaus Aluminiumwerken» te Trotha bij Halle gevolgde methode is in hoofdzaak die van BUNSEN. Bij de electrolyse van genoemd dubbelzout, dat bereids door een zwakken stroom ontleed wordt, gebruikt men een diaphragma, om het magnesium, dat zich aan de kathode afzet, voor de inwerking van het aan de anode opstijgend chloor te behoeden. BUNSEN nam oorspronkelijk chloormagnesium, doch

vond later 't genoemde dubbelzout doelmatiger, omdat het gevormd magnesium als soortelijk zwaarder dan 't gesmolten dubbelzout bij de afscheiding daaruit naar beneden zakt, zoodat er voor oxydatie aan de oppervlakte geen gevaar is. Door deze bereidingswijze en de goedkoopte van de grondstof, is de prijs van het kilo magnesium van *f* 48 op *f* 15 gedaald.

Van veel belang is de electrolytische bereiding van aluminium. In vroegere jaargangen van dit tijdschrift is daarover reeds het een en ander medegedeeld,¹ doch de fabriek is sedert zooveel vooruitgegaan, dat het niet overbodig is daaraan nog 't een en ander toe te voegen.

Vooraf zij herinnerd, dat de bereiding volgens DEVILLE op zuiver chemischen weg met behulp van natrium, in weerwil van verbeteringen door CASTNER en later door NETTO, niet met voordeel uitvoerbaar bleek.

De eersten, die de electriciteit dienstbaar maakten aan de aluminiumfabriek, waren de gebroeders COWLES, wier elektrische oven in jaargang 1888, blz. 214, is afgebeeld. In dezen oven werkt de electriciteit evenwel niet direct ontledend, doch dient alleen om zulk een hooge hitte voort te brengen dat de koolstof in staat is de aluinaarde te herleiden. Meende men vroeger dat er door kool niet-reduceerbare oxyden bestonden, we weten thans dat men in de geweldige hitte van den elektrischen oven alle oxyden herleiden kan. Doch hoewel de oven van COWLES met voordeel dient voor de bereiding van aluminiumbrons, ferro-aluminium, cupro-silicium, cupro-mangaan, enz., voor de bereiding van zuiver aluminium is zij niet geschikt, omdat bij de verhitting van aluinaarde met kool deze laatste niet alleen reduceerend werkt, maar zich zelf ook met het aluminium tot aluminium-carbied verbindt.

GRÄTZEL te Hemelingen was de eerste, die door eigenlijke electrolyse aluminium bereidde en wel uit gesmolten aluminium-natriumchloried, doch hij stuitte op praktische bezwaren die hem de fabriek weer deden opgeven. Beter slaagde HÉROULT, die zuiver aluminiumoxyde (aluinaarde) eerst door den galvanischen stroom smolt en vervolgens ontleedde. In zijn oven, die te Neuhausen in gebruik is, doet de electriciteit dus een tweeledig werk: 1° de aluinaarde tot smeltens

¹ Jaarg. 1887, blz. 121; 1888, blz. 211 en 1891, blz. 303.

toe verhitten en 2° dit gesmolten oxyde te ontleden in aluminium en zuurstof. De laatste tast de kool-anode aan en vormt daarmede kooloxyde, wat het voordeel heeft dat een gedeelte van de energie, die de stroom te leveren heeft voor de ontleding der moleculen aluminiumoxyde, door deze verbranding teruggewonnen wordt. In 't algemeen verdient in de nijverheid electrolyse met behulp van zoogenoemde »oplosbare» anoden de voorkeur, wegens de gedeeltelijke vergoeding der uitgaven aan energie.

Men heeft in den laatsten tijd beproefd, in plaats van aluinaarde, zwavel-aluminium door den stroom te ontleden, wat minder aan energie kost; doch daar deze verbinding niet gemakkelijk en vooralsnog alleen uit aluinaarde verkrijgbaar is, heeft men bij de chemische bereiding minstens evenveel kosten, als men aan electriciteit bespaart.

Door de steeds verbeterde fabrikaadje, is de prijs van het aluminium aanhoudend gedaald. De eerste door DEVILLE opgerichte fabriek (1857) leverde het kilo voor *f* 120, doch werkte niettemin met verlies. De fabriek werd verplaatst naar Nanterre en vervolgens naar Salindres en in 1888 kon men den prijs tot *f* 54 verminderen. In laatstgenoemd jaar begon de bovengenoemde fabriek te Hemelingen te werken, die het kilo eerst voor *f* 42, later voor *f* 33,60 leverde. Toen begon men in Engeland aan de fabrikaadje deel te nemen en kon CASTNER, door verbeteringen in de bereiding van natrium¹ het kilo voor *f* 24 aanbieden, terwijl kort daarna NETTO, de stichter van de »Alliance Aluminium Company», in 1889 een zeer zuiver aluminium voor *f* 18 in den handel bracht, verkregen door inwerking van natrium op kryoliet.

Doch beiden moesten de vlag strijken na de oprichting der fabriek te Neuhausen, die naar men zich herinnert aan den waterval van Schaffhausen mechanische energie onttrekt, welke laatste, omgezet in electriciteit, de aluinaarde in de elementen splitst. De prijs van het aluminium daalde hierdoor tot op *f* 4,80 en in den laatsten tijd zelfs tot *f* 2,40 per kilo.

De productie is steeds toenemend. Terwijl de fransche in 1868 omstreeks 600 kilo bedroeg, leverde Neuhausen in 1890 41.000 en in 1894 500.000 kilo af. Naar de electrolytische methode zijn

¹ Volgens de oude bereidingswijze van DEVILLE werd het metaal verkregen door chloor-aluminium — chloornatrium door natrium te ontleden. Dit laatste ontleedt eveneens het op Groenland voorkomend mineraal kryoliet, dat, in plaats van chloor in bovengenoemd dubbelzout, fluor bevat.

bovendien nog in werking drie fransche, één engelsche en één amerikaansche fabriek. Voorts was (1896) te La Praz in Savoije een fabriek in aanbouw en eveneens een in Engeland en in Noorwegen, zoodat het in de eerstvolgende jaren niet aan aluminium ontbreken zal.

Wat men met al dat metaal doen moet?

De periode van proefnemingen om het aluminium een eervolle plaats onder de nuttige metalen te verzekeren is nog niet afgesloten; waarschijnlijk zal het zijn weg wel vinden, vooral sedert het soldeeren, waarmee men langen tijd veel moeite had, gemakkelijk uitvoerbaar is geworden. In den laatsten tijd wordt het vooral voor de vervaardiging van keukengereedschap gebezigd en daar dit gebruik onschadelijk is gebleken voor de gezondheid schijnt deze zich snel ontwikkelende industrie inderdaad een toekomst te hebben. Ook het gebruik van aluminium-legeeringen (vooral die met koper: aluminiumbrons) voor allerlei instrumenten, enz., is toenemend.

't Gebruik van de electrolyse voor de scheiding en de kwantitatieve bepaling van metalen neemt in de chemische laboratoria, zoodat voor wetenschappelijke als industrieele doeleinden, zeer toe. De electrolytische methoden hebben twee zeer belangrijke voordeelen: ze zijn zeer nauwkeurig en vereischen gedurende de toepassing weinig opzicht. Is de stroom eens in gang gezet dan werkt de toestel rustig door, zoodat de chemicus zich middelerwijl met ander werk kan bezig houden.

Hoewel het niet direct tot dit onderwerp behoort, zij er hier toch kort aan herinnerd van welk groot belang de electrische oven voor de chemie geworden is.

De eigenschappen van elementen en verbindingen zijn in hooge mate afhankelijk van de temperatuur en voor den chemicus is het derhalve van belang ze bij zeer verschillende warmtegraden te bestudeeren. Doch terwijl men in de laatste 20-tal jaren hoe langer zoo meer slaagde om met behulp van verdichte gassen, vroeger voor permanent gehouden, zeer lage temperaturen voort te brengen, bleef de hitte van de knalgasvlam (nog niet 2000° C.) de hoogste, waarover de scheikundige voor zijn proeven beschikken kon. Dit is dus warmte voortgebracht door verbranding, 't meest algemeen gebruikte middel om warmte voort te brengen. Doch veel hooger is de temperatuur van den electrischen lichtboog, reeds in 1809 aan DAVY

bekend en in den laatsten tijd door VIOLLE uitvoerig bestudeerd. De hooge hitte hiervan, voortgebracht door den overgang van electriciteit in warmte, ten gevolge van den hoogen weerstand, dien de stroom tusschen de koolspitsen ondervindt, is volgens VIOLLE het kookpunt van de kool die van de positieve tot de negatieve pool — zonder dat de kool eigenlijk vooraf schijnt te smelten — overdistilleert. Het is nu deze hooge temperatuur, die op 3500° C. geschat wordt, welke in den electrischen oven van MOISSAN ter verwarming dient.¹ Men kan daarin o. a. metalen vloeibaar maken, moeilijker smeltbaar dan platina, zooals chroom en uraan, alle metalen uit hunne ertsen door kool herleiden en vroeger niet of slecht bekende verbindingen van de koolstof bereiden. Tot de laatste behoort het carborund (verbinding van kool met kiezel), die met den diamant in hardheid wedijvert en zoowel in Amerika als in Europa fabriekmatig verkregen wordt en dan het calciumcarbied, dat door ontleding met water acetyleen geeft en men ter verkrijging van dit lichtgas mede in 't groot bereidt.²

Naar men weet zijn soda en potasch, chloor, kalk en bleekwater voorname producten der chemische fabrieksnijverheid, met chloornatrium (keukenzout) en chloorkalium als punten van uitgang. Daar uit dezen, door electrolyse der waterige oplossingen, chloor en bijtend alkali verkrijgbaar zijn, begrijpt men, dat het een ideaal van den technischen chemicus is om de tamelijk gecompliceerde bereidingen volgens LEBLANC en SOLVAY door een electro-chemische te vervangen. Ik behoef over de veelvuldige pogingen om dit denkbeeld te verwezenlijken niet uit te weiden, omdat dr. DOYER VAN CLEEFF daarvan in den vorigen jaargang van dit tijdschrift (bladz. 341) een lezenswaardig overzicht gaf. Daaruit zal men ontwaard hebben, dat de praktische uitvoering minder eenvoudig is dan het gronddenkenbeeld, dat de moeilijkheden schuilen in de te kiezen diaphragma's en het materiaal voor de anoden, (positieve pool) en dat al naar de keuze van dezen, de sterkte der oplossingen en de verdere wijze van uitvoering verschillende producten

¹ De electrische oven is in hoofdzaak een uitgehold blok kalksteen, waarvan de uitholling met magnesia-platen gevoerd is, waarop weder koolplaten zijn aangebracht. Door twee tegenovergestelde openingen in de zijwanden treden de koolspitsen binnen. Onmiddellijk onder deze is de kroes of buis van kool geplaatst, waarin de te verhitten stoffen gebracht worden.

² Zie over carborund dit tijdschrift: jaarg. 1894, blz. 93 en over calciumcarbied, jaarg. 1895, blz. 261.

kunnen verkregen worden, waarvan vier: bijtende alkaliën, chloor, bleekpoeders en -waters en eindelijk natrium- of kaliumchloraat de producten zijn die waarde hebben. Reeds nu is 't aantal fabrieken, die de »keukenzout- of chloorkalium-electrolyse» op kleiner of grooter schaal toepassen, vrij aanzienlijk en het is nauwelijks te betwijfelen of de soda- en potasch-industrie zal in de 20ste eeuw bijna geheel toepassing van electro-chemie zijn.

Indien het alleen om bleeken of ontsmetten te doen is, dan kan men — gelijk hier en daar reeds geschiedt — van een verdunde oplossing van keukenzout of chloor-magnesium uitgaan en daardoor zonder diaphragma een galvanischen stroom voeren, met platina als anode. De verkregen oplossing, die onderchlorigzure zouten en eenig vrij chloor bevat, kan direct in de bleekkuipen gebruikt worden. Men noemt deze handelwijze, waarvoor verschillende toestellen uitgedacht zijn, het HERMITE-proces, naar den franschen geleerde, die reeds in 1885 proeven nam met geëlectrolyseerde oplossingen van chloormagnesium ten dienste der papier-fabriekaadje.

Zoowel in Frankrijk als in Amerika hebben vele papierfabrikanten de duurdere chloorkalk door dit nieuwe bleekmiddel vervangen en ook voor 't bleeken van garens is het hier en daar in gebruik gekomen. Later nam HERMITE, eerst te Rouaan en daarna op groote schaal te Havre, proeven met geëlectrolyseerd zeewater (dat zoowel chloornatrium als chloormagnesium bevat) voor ontsmetting van rioolwateren, die elders, o. a. te Londen en New-York, herhaald zijn. De bezwaren tegen deze methode, die, zooals dit gewoonlijk gaat, door den een hoog geprezen en door den ander erg gelaakt wordt, zijn vele — vooral de betrekkelijk hoge kosten en de schade toegebracht aan de buizen en kanaalwanden door de chloorhoudende vochten — doch al schijnt het rechte nog niet gevonden, mag men toch hopen dat ook hier de aanhouder zal winnen.¹ \

Naar men weet is ozon een nog krachtiger bleekmiddel dan chloor en heeft het op dit laatste vooruit, dat men geen chemisch inwerkende stoffen behoeft om een overmate daarvan uit de gebleekte of ontsmette stoffen te verwijderen. De genoemde wijziging van de zuurstof, door VAN MARUM het eerst bij zijn electriseermachine waarge-

¹ Wie in dit hygiënisch hoogst gewichtig onderwerp belang stelt, zij verwezen naar een belangrijk opstel van Dr. L. BLEEKRODE: Ontsmetting van rioolstoffen door electriciteit, in het tijdschrift *de Natuur*, jaarg. 1895.

nomen, is het best en goedkoopst verkrijgbaar door electriciteit en het lag dus voor de hand om ook hiervan voor de nijverheid en de hygiëne gebruik te maken. Dit wordt dan ook van verschillende zijden gedaan. Zoo hebben SIEMENS en HALSKE patent genomen op een toestel, waarmede men per paardekracht en per uur 20 gram ozon kan voortbrengen. Ten onzent is men nog beter geslaagd door de ijverige bemoeiingen van jhr. H. TINDAL te Amsterdam. In de door hem opgerichte werkplaatsen te Oudshoorn, waaraan de heer SCHNELLER als electro-technicus verbonden is, worden toestellen vervaardigd, die op voordeelige wijze door donkere electriche ontladingen de zuurstof der lucht krachtig in ozon omzetten. Deze lucht wordt in het zeer onzuivere Rijnwater geperst, dat langzaam door een stelsel van steenen buizen vloeit. De bacteriën worden gedood en de organische stoffen geoxydeerd, zoodat het water helder en geheel gezuiverd de buizen verlaat. Een dergelijk toestel was in 1895 op de internationale tentoonstelling voor hygiëne te Parijs in werking, is beschreven in de *Revue génér. des sc. pur. et appliq.* van 15 Juli 1896 door dr. RÉPIN en zal te Parijs door het gemeentebestuur ter waterzuivering worden ingevoerd.¹

Terwijl de electriciteit op 't gebied der anorganische chemie, blijkens het vorenstaande, reeds belangrijke diensten aan de nijverheid bewijst, wordt zij voor de verwerking van organische stoffen betrekkelijk nog weinig in dienst gesteld.

Toch is een begin gemaakt. SCHERING te Berlijn brengt jodoform in den handel, die op electrochemischen weg verkregen is en een kleurstoffenfabriek te Elberfeld reduceert door den galvanischen stroom nitro-verbindingen.²

In de leerlooierij wordt reeds sedert jaren van de electriciteit gebruik gemaakt om het doordringen van het looivocht in de huiden, dat over 't algemeen zeer langzaam gaat en soms wel 13 à 14 maanden duurt, aanmerkelijk te bekorten. De beste uitkomsten schijnt

¹ De inrichting te Oudshoorn is beschreven door prof. V. A. JULIUS in *de Gids*, Mei 1895, bladz. 352. Zie ook de *Wetenschappelijke Bladen* van October 1896, bladz. 140.

² Nitro-verbindingen bevatten de groep: NO_2 en worden in de groote afdeeling der aromatische stoffen direct door inwerking van salpeterzuur (d. i. water, waarin de helft der waterstof door NO_2 vervangen is) verkregen. Door de reductie der nitro-verbindingen verkrijgt men azo-oxy- (N_2O) , azo- (N_2) , amido- (NH_2) , enz. houdende lichamen, waaronder vele kleurstoffen voorkomen.

men te verkrijgen door gecombineerde toepassing van electriciteit en beweging. Looivocht en huiden komen daartoe in groote trommels waaraan men door stoom- of waterkracht een draaiende beweging geeft en die van binnen met electroden voorzien zijn, welke door een dynamo met een constanten stroom in contact worden gehouden. Zelfs dikke huiden worden hierdoor in 98 à 100 uren tot in het hart gelooïd. Tot dusverre is evenwel nog onbeslist welke rol de electriciteit hierbij speelt. Zijn hier inderdaad chemische reactiën in het spel, werkt de stroom hier dus gunstig door electrolyse, of heeft men te denken aan mechanische werking van den stroom, aan een vervoer der looistoffen door osmose, waardoor het indringen in 't celweefsel van de huiden bevorderd wordt? ¹

Op voorslag van GOPPELSRÖDER wordt nu ook in de katoendrukkerij van electrolyse gebruik gemaakt. De toepassing berust op de ontleedbaarheid van aniline-zouten door den galvanischen stroom. Het met een oplossing van aniline-zout gedrenkte doek wordt op een metalen plaat gelegd, die met de eene pool van een dynamo verbonden is. Een tweede metalen plaat, aan de andere pool van het werktuig verbonden, bevat in relief het patroon, waarmede men het katoen wil bedrukken. Laat men nu den stroom doorgaan, dan wordt het aniline-zout ontleed en de afgescheiden kleurstof als patroon op het doek gefixeerd. Op dergelijke wijze kan men ook op bepaalde plaatsen van een eerst in de kuip gelijkmatig geverwd doek de kleur weer wegbijten en aldus een witte teekening op gekleurden grond verkrijgen.

't Bovenstaand overzicht, hoe beknopt ook, kan een denkbeeld geven van het onvermoeid streven der technici, om hoe langer hoe meer de electriciteit dienstbaar te maken aan de scheikundige nijverheid.

Als groot voordeel van de electrolytische methoden valt in 't oog, dat veelal 't gebruik van hulp-stoffen wegvalt, die, onmisbaar bij de bereidingen op zuiver chemischen weg, altijd lastige en niet zelden waardelooze bijproducten doen ontstaan. Zoo verkrijgt men bij de

¹ Voor nadere bijzonderheden zij de belangstellende lezer verwezen naar het *Tijdschrift der Nederlandsche Maatschappij ter bevordering van Nijverheid*, jaargang 1891, n^o. 2, blz. 27. Sedert worden nog aanhoudend wijzigingen in de toestellen en de wijze van werken voorgesteld.

boven vermelde electrolytische bereiding van kaliumchloraat geen enkel bijproduct. Want de sterke oplossing van chloorkalium, waarvan men uitgaat, wordt door den stroom gesplitst in chloor en kalium. 't Laatste doet door waterontleding bijtende kali aan de kathode ontstaan en door de werking daarop van het aan de anode gevormd chloor verkrijgt men het verlangde kaliumchloraat, dat zich afzet, terwijl tevens opnieuw chloorkalium gevormd wordt. Dit laatste blijft in de loog en behoeft slechts aangevuld te worden om de oplossing op sterkte te houden, zoodat er in 't geheel geen afval is. Bij de bereiding daarentegen op zuiver chemischen weg heeft men eerst chloor te ontwikkelen, die in elk geval gecompliceerde toestellen noodig maakt en bij gebruik van bruinsteen en zoutzuur mangaanchloruur als bijproduct geeft, en vervolgens dit chloor in een warm mengsel van kalkmelk en chloorkalium te leiden, zoodat door de omzetting van eerstgevormd calciumchloraat met chloorkalium, behalve het verlangde product, een waardelooze loog van chloorcalcium verkregen wordt. Bovendien is het electrolytisch bereid kaliumchloraat zuiverder.

Uit 't gezegde mag evenwel niet worden afgeleid, dat bij 't gebruik van electrolytische methoden bijproducten vanzelf uitgesloten zijn. Dit is volstrekt niet het geval; de electrolyse verloopt lang niet altijd zoo glad en eenvoudig als men verwachten zou en, gelijk we boven bij de chloor- en sodabereiding gezien hebben, kunnen er zeer verschillende producten ontstaan. Doch terwijl bij zuiver chemische bewerkingen, die steeds neerkomen op omzettingen tusschen twee of meer stoffen, niet verlangde bijproducten uit den aard der zaak onvermijdelijk zijn, kan men bij electrolytische ontledingen deze soms geheel ontgaan, in andere gevallen tot een minimum beperken. Daarvoor is evenwel een nauwkeurige studie noodig en vooral bij organische stoffen is daarmede nog ter nauwernood een begin gemaakt. Doch ook op 't gebied der anorganische scheikunde is nog veel te doen. Wat men sedert lang door BUNSEN weet is, dat de stroomdichtheid (d. i. de stroomsterkte gedeeld door het pooloppervlak, waaraan de electrolyse plaats grijpt) een belangrijken invloed uitoefent op de chemische werkingen. Leidt men b.v. een stroom van gelijk blijvende sterkte door een oplossing van chroomchloride in water, dan zal bij afnemende dichtheid (d. i. dus met toenemende doorsnede van de reduceerende poolplaat) metalliek chroom, chroomoxydule, chroomoxyde en ten laatste waterstof worden afgescheiden. Ook de

hoeveelheid der opgeloste stoffen waardoor de stroom gaat is van invloed: vermeerderd men b.v., bij gelijk blijvende stroomsterkte en pooloppervlak, langzaam het gehalte der oplossing aan chroomchloruur, dan zal het afgescheiden chroomoxydule hoe langer hoe meer voor metalliek chroom plaats maken.

Men begrijpt dus, dat aan elke toepassing der electrolyse in de nijverheid nauwkeurige proeven dienen vooraf te gaan, ten einde de voorwaarden vast te stellen, waaronder men, met vermindering van niet verlangde bijproducten, de hoogste opbrengsten verkrijgt met de geringste kosten.

Wat dit laatste betreft, is steeds de eerste vraag wat de prijs is van den elektrischen stroom. Werd in verreweg de meeste gevallen de technische toepassing der electrolyse eerst mogelijk na de vervanging der dure elektrische batterijen door dynamo's, ongetwijfeld zal de electro-chemie nog meer terrein winnen, zoodra de directe omzetting van warmte in electriciteit gelukt is. Veelbelovende onderzoeken zijn daarover reeds verricht.

Voorshands zijn elektrische stroomen 't goedkoopst verkrijgbaar uit mechanisch arbeidsvermogen, dat men vallend water onttrekt; vandaar dat men tegenwoordig in waterrijke berglanden tal van groote electro-technische en electro-chemische werkplaatsen ziet ontstaan. Zwitserland en Scandinavië zijn door hun rijkdom aan watervallen de aangewezen landen voor een bloeiende electro-chemische nijverheid en 't is dus zeer mogelijk, dat we in den eerstvolgenden tijd een neiging van de chemische industrie zullen zien om zich daarheen te verplaatsen, ten koste van minder met watervallen gezegende landen (Duitschland, Engeland, enz.) waar zij nu bloeit. Doch de electro-chemische nijverheid zal zich opnieuw verplaatsen en wel naar streken met steenkolenmijnen, zoodra het groote thermo-electrische vraagstuk is opgelost: directe omzetting van warmte in electriciteit. Menig electro-chemisch proces zal dan uitvoerbaar zijn, waarvan men thans met leedwezen zeggen moet: het is te duur! Doch de electro-chemische nijverheid, veel belovend begonnen, zal daarop niet wachten; zij zal ook onder de tegenwoordige omstandigheden voortgaan met zich uit te breiden, ten koste der zuiver chemische methoden.