

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89112763.1**

51 Int. Cl.4: **C25B 11/10**

22 Anmeldetag: **12.07.89**

30 Priorität: **13.07.88 DE 3823760**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.90 Patentblatt 90/03

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Peroxid-Chemie GmbH**
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 2
D-8023 Höllriegelskreuth bei München(DE)

72 Erfinder: **Appl, Herbert**
Luitpoldstrasse 40
D-8033 Krailling(DE)
Erfinder: **Gnann, Michael, Dr.**
Oberfeldweg 12
D-8068 Pfaffenhofen(DE)
Erfinder: **Jahr, Wolfgang**
Kräuterstrasse 56
D-8190 Wolfratshausen(DE)
Erfinder: **Rossberger, Erwin, Dr.**
Jettenhausner Strasse 2
D-8021 Grossdingharting(DE)

74 Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber Dr. H. Liska, Dr. J.
Prechtel Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
D-8000 München 86(DE)

54 **Ventilmetall/Platinverbundelektrode.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundelektroden für elektrochemische Prozesse, die aus einer Ventilmetallbasis und einer fest daran anhaftenden Auflage aus Platinfolie durch heissostatisches Verpressen von Basismetall und Platinfolie zwischen Trennmittelschichten hergestellt werden. Dabei wird als dasjenige Trennmittel, das mit der Platinfolie in Kontakt kommt, eine Folie aus Metall mit hoher Schmelztemperatur, vorzugsweise mit Diffusionssperrschicht verwendet. Eine Keramikfolie, die frei von Kohlenstoff oder C-abspaltenden Verbindungen ist, kann mit nachfolgender Reinigung der Platinoberfläche des HIP-Verbundmaterials ebenfalls verwendet werden.

EP 0 350 895 A1

Ventilmetall/Platinverbundelektrode

Die Erfindung betrifft eine Verbundelektrode für elektrochemische Zwecke, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur anodischen Oxidation von anorganischen und organischen Verbindungen sowie als Anode in galvanischen Bädern. Die erfindungsgemäße Verbundelektrode eignet sich besonders zur Herstellung von Peroxoverbindungen wie Peroxodisulfaten, Peroxomonosulfaten, Peroxodi- und Monophosphaten, Peroxodicarbonaten, Perhalogenaten, im besonderen Perchloraten sowie von den jeweils dazugehörigen Säuren und deren Hydrolyseprodukten.

Für die anodische Oxidation in elektrochemischen Verfahren wird wegen seiner chemischen Eigenschaften Platin als Anodenmaterial bevorzugt. Häufig ist es sogar das einzige Metall, das für solche Prozesse verwendbar ist.

Obwohl Platin sehr teuer ist, wird bei der elektrochemischen Herstellung von anorganischen Peroxosäuren und deren Salzen im technischen Maßstab bisher nur massives Platinmaterial verwendet. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bereits geringe Legierungsanteile wie sie zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit dem Platin zulegiert werden, z. B. von nur 1 % Ir, die Stromausbeute der Elektrodimerisierung an der Anode verringern. Für diesen Energieverlust wird das unterschiedliche Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten der Metalle für die Anionen bzw. Radikale und Peroxoverbindungen an der Anodenoberfläche verantwortlich gemacht. Auch zur Herstellung von Perhalogenaten, im besonderen von Perchloraten und Perchlorsäure wird vorzugsweise ebenfalls Platin verwendet, da dieses gegenüber anderen Materialien, wie z. B. mit PbO_2 überzogenes Graphit, eine höhere Beständigkeit hat und somit eine längere Standzeit aufweist.

Es besteht daher ein Bedarf an Verbundelektroden aus einem Basismetall mit einer fest anhaftenden Platinauflage. Es sind Verbundelektroden bekannt, bei denen das Anodenmaterial Platin als relativ dünne Auflage auf einem elektrisch möglichst gut leitenden, korrosionsbeständigen Trägermetall befestigt ist. So ist es z. B. bekannt, eine Platinauflage durch kathodisches Abscheiden aus galvanischen Platinbädern oder Platinsalzschnmelzen zu erzeugen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß in einem derartigen Verbundmaterial mit einer auf einem Trägermaterial, wie z. B. auf Titan, galvanisch aufgetragenen Platinschicht die Auflage nur unzureichend auf dem Trägermaterial haftet, wenn es als Anode für die Elektrolyse verwendet wird. Somit können bei der Verwendung einer solchen Verbundelektrode bei der Herstellung von Peroxodisulfaten nur ungenügende Standzeiten erreicht

werden.

Es ist auch bekannt, durch thermische Zersetzung von Platinverbindungen Beschichtungen aus Platin zu erzeugen. Auf diese Weise hergestellte Verbundelektroden ergeben jedoch nur geringe Ausbeuten an Peroxodisulfaten bzw. Perchloraten. Dies trifft ganz besonders für derart erzeugte Platinoxid/Mischoxidbeschichtungen zu, wie sie für die Chloralkali- oder für die Chloratelektrolyse verwendet werden.

Darüberhinaus sind alle solche thermisch bzw. galvanisch erzeugten Platinauflagen für die anodische Oxidation von anorganischen und organischen Verbindungen, wie z. B. für die elektrolytische Herstellung von Peroxo disulfaten oder Perchloraten zu dünn, da sie während der Elektrolyse einem Abtrag unterliegen, der so groß ist, daß er in Gramm Platin pro Tonne Produkt beziffert wird. In technischen Anlagen wird mit einem Schichtstärkeverlust von bis zu 5 μm Platin pro Jahr gerechnet. Dies führt dazu, daß je nach Art der Elektrolyse und ihrer technischen Ausführung massives Platin mit einer Dicke von bis zu 100 μm angewandt werden.

Das für die obengenannten Anodenprozesse verwendete massive Platinmetall wird z. B. als 120 bis 150 μm starke Drähte oder als eine gewalzte, 10 bis 100 μm dicke Folie eingesetzt. Dabei wird der elektrische Strom vorzugsweise durch solche Metalle auf das Platinmetall geleitet, die in dem betreffenden Elektrolyten anodisch beständig sind bzw. die eine Passivschicht auszubilden vermögen, sogenannte Ventilmetalle. Das Platin selbst wird dabei auf solchen Trägermetallen mittels unterschiedlicher Maßnahmen befestigt. Üblicherweise wird als Trägermetall Titan, Tantal oder Zirkon verwendet.

Aus der DE-PS 16 71 425 ist es z. B. bekannt, eine 50 μm dicke Platinfolie auf einen zylindrischen Hohlkörper durch mechanische Anpreßvorrichtungen mit einem hohen lokalen Anpreßdruck fest mit einer Titanunterlage zu verschrauben. In einem so hergestellten Verbund findet der Stromübergang vom Titanhohlkörper zur Platinfolie jedoch ausschließlich an solchen Stellen statt, an denen Körper und Folie durch Anpreßleisten und Ringe miteinander verbunden sind. Da eine oxidierte Titanoberfläche keinen Strom leitet und somit eine Sperrschicht darstellt, erfolgt die Stromweiterleitung zur elektrochemisch wirksamen Oberfläche des Platins lediglich durch den dünnen Querschnitt der Platinfolie. Dies führt dazu, daß diese um so dicker sein muß, je höher die angewandte Stromdichte ist. Eine solche Elektrode zeigt bei dauerndem Betrieb eine Standzeit von bis zu 3 Jahren. Steigt der Kontaktwiderstand zwischen Titan und Platinfolie zu

sehr an, dann müssen die beiden Teile zuerst demontiert und dann muß der ursprüngliche Zustand durch mechanische Maßnahmen wieder hergestellt werden. Dies ist jedoch dann nicht mehr möglich, wenn durch zu hohe Kontaktwiderstände ein oxidierendes Verschweißen der beiden Teile im Elektrolyten eingetreten ist, was sehr häufig der Fall ist.

Ein weiteres Problem liegt darin, daß durch häufiges elektrisches Durchschlagen, das von dem schlechten Stromübergang vom Anodenrohr auf die Platinfolie herrührt, sowohl das Anodenrohr als auch die Platinfolie mit zunehmender Standzeit immer stärker beschädigt wird. So kann sich unter ungünstigen Bedingungen die Platinfolie einer Röhrenwickelanode, wie sie z. B. in der DE-PS 16 71 425 beschrieben ist, durch einen Funkendurchschlag zum darunterliegenden Titanhohlkörper abheben und lokal durchbrennen. Dies führt zu einem nachfolgenden Kurzschluß zur nur 3 bis 6 mm entfernten Kathodenoberfläche und bewirkt eine Zerstörung der Zelle. Im Extremfall kann dies zum Leckwerden der gesamten Elektrolyseanlage und sogar zur Explosion in Teilbereichen des Elektrolyt-Röhrensystems führen.

Es ist auch bekannt, für anodische elektrochemische Prozesse einen Tantal-ummantelten Silberdraht mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm zu verwenden, auf dem ein langer Platindraht spiralförmig mittels Punktschweißen befestigt ist. Bei einem anderen Anodentyp sind an einem Titanstab mit beidseitig abstehenden Sprossen Platindrähte durch Einklemmen oder Verschweißen befestigt. Dadurch wird eine flächige, mit Platindraht gespannte Anode gebildet.

Alle diese Verbundelektroden weisen jedoch den Nachteil auf, daß der Stromübergang vom Träger zur aktiven Elektrode schlecht ist, wodurch sich die Hochstrom-belasteten Kontaktstellen erwärmen und dadurch eine vermehrte Korrosion an diesen Stellen auftritt, die wiederum zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit und somit zu einer weiteren Erwärmung führt.

Es ist auch bekannt, eine Platinfolie auf einem Trägermetall, wie z. B. Tantal oder Titan, durch Rollennahtschweißen zu befestigen. Dies wird zum Teil durch überdeckendes Aneinandersetzen von Schweißpunkten durchgeführt. Bei einem derartigen Schweißverfahren müssen jedoch, um das Durchbrennen der Folie beim Schweißen zu verhindern, die Dicke der Platinfolie und des Trägermetalls in der gleichen Größenordnung liegen. So wird z. B. dafür eine 40 µm dicke Platinfolie auf 50 bis 100 µm dickem Tantal verwendet. Gemäß der DE-OS 29 14 763 wird eine Verbesserung des Verbundes durch Rollnahtverschweißen eines Titanbleches von 1 mm Stärke mit einer 10 µm dicken Platinfolie und einer darüber aufgelegten Edelstahlfolie von

100 µm erreicht. Anschließend wird die Edelstahlfolie durch chemisches Auflösen in Säure wieder entfernt.

In einem derartigen Schweißverfahren ist jedoch der metallische und somit elektrisch leitende Verbund nur an den Schweißpunkten gewährleistet. An den nicht miteinander verschweißten Stellen liegt die Platinfolie nur auf dem Trägermetall auf. Dort ist der Stromübergang behindert, so daß auch eine dermaßen verschweißte Verbundelektrode die zuvor geschilderten Nachteile aufweist. Zudem sind diese Schweißstellen einer starken Korrosion ausgesetzt, wenn die Platinfolie verletzt wird und diese dann mit dem Elektrolyten direkt in Kontakt kommen.

Die zuvor geschilderten Nachteile lassen sich jedoch durch einen flächigen Kontakt zwischen Platinfolie und Trägermetall beseitigen. So ist es z. B. bekannt, eine etwa 50 µm starke Platinfolie auf ein 2 mm starkes, vorbehandeltes Titanblech durch Walzplattieren aufzubringen. Dieses Verfahren ist jedoch teuer und liefert zudem keinen verlässlichen Verbund, da die Metalle nicht an allen Stellen gleich stark aneinander haften. Bei der Verwendung eines derartigen Materials in der Elektrolyse kommt es daher immer wieder vor, daß sich die Platinauflage stellenweise abhebt, wodurch Kurzschlüsse zur Gegenelektrode entstehen.

Eine andere Möglichkeit, einen flächigen Verbund zwischen Platinfolie und der Trägermetallunterlage auszubilden besteht in der Explosionsplattierung. Diese hat jedoch den Nachteil, daß ein starkes Verziehen, ein erheblicher Materialverlust im randnahen Bereich und eine Falten- bzw. Wellenbildung der Platinfolie in Kauf genommen werden muß, wodurch das aufwendige Verfahren weitere technische Nachteile mit sich bringt und zudem unwirtschaftlich wird.

Es ist schließlich auch bekannt, einen flächigen Verbund zwischen Platinfolie und Trägermetallunterlage durch Gasdruck-Diffusionsschweißen herzustellen (Ch. Nissel in Powder Metallurgy International, Vol. 16, No. 3, Seite 13, 1984). Dabei wird durch heißisostatisches Verpressen eine feste, mechanische Verbindung zwischen den beiden Metallen hergestellt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dabei nur an kleinen Proben mit einer Fläche von wenigen cm² ein Metallverbund erhalten wurde, der bei der Chlor- und Chloratelektrolyse befriedigende Ergebnisse aufweist. Darüberhinaus sind die einzelnen Versuchsergebnisse bezüglich der Haftfestigkeit und der Elektrolyseeigenschaften nicht reproduzierbar. Insbesondere hat es sich gezeigt, daß die Zellspannung in allen Versuchen unterschiedlich war. Bei der Herstellung von Peroxodisulfaten wurden mit solchen Verbundmetallen Elektrolyse-Stromausbeuten von 0 bis 25% gemessen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrun-

de, die zuvor geschilderten Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und eine Verbundelektrode bereitzustellen, die besonders für die anodische Oxidation geeignet ist, eine hohe Stromausbeute liefert und sich zudem beim Betrieb durch lange Standzeiten auszeichnet. Diese Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen definierte Verfahren gelöst.

Es wurde gefunden, daß man eine Verbundelektrode aus einer Ventilmetallobasis mit einer darauf fest haftenden Auflage aus Platinfolie durch heißisostatisches Verpressen von Metallbasis und Platinfolie zwischen Trennmittelschichten erhält, wenn man für diejenige Trennmittelschicht, die beim Heißisostatischen Verpressen in Kontakt mit der Platinfolie zu liegen kommt, ein mit Platin nicht legierendes Metall mit einer Schmelztemperatur von mindestens 100 °C oberhalb der angewendeten Heißpreßtemperatur bzw. eine mit Diffusionsbarrieren versehene Metallfolie verwendet. Diffusionsbarrieren sind Sperrschichten, die das Eindringen von Fremdstoffen wie Metallatome oder Kohlenstoff in das Platinmetall verhindern. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden zweckmäßigerweise Diffusionsbarrieren aus Metallnitriden, -sulfiden, -carbiden und -carbonitriden, vorzugsweise jedoch solche aus Metalloxiden, verwendet. Anstelle des Metalles kann auch eine Keramikfolie als Trennmittelschicht verwendet werden, die keinen Kohlenstoff oder Kohlenstoff freisetzende Verbindungen enthält. Es ist allerdings notwendig, die in die Platinoberfläche eingepreßten Keramikteile wieder vollständig zu entfernen. Dies geschieht auf mechanischem oder chemischem Weg. Dabei muß die Platinschicht um mindestens 1 µm, vorzugsweise mindestens 2 µm abgetragen werden um alles inkorporierte Material zu entfernen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß auch in die Platinoberfläche mechanisch inkorporierte Partikel, wie z. B. keramische Fasern, die Stromausbeute verringern, obwohl diese gegenüber dem Platinmetall inert sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren finden alle Keramikfolien Verwendung, die keine Platin chemisch verunreinigenden Stoffe unter den Verfahrensbedingungen freisetzen. Es wurde gefunden, daß dann dauerhafte und zugleich besonders wirksame Verbundelektroden erhalten werden, wenn man unter den oben definierten Verfahrensparametern die Platinoberfläche völlig frei hält von einem Kontakt mit solchen Stoffen, welche die außenliegende Platinoberfläche legieren oder mechanisch verunreinigen. Die außenliegende Platinoberfläche muß dabei insbesondere von Kohlenstoff, Silizium und solchen Metallen ferngehalten werden, die mit der Platinoberfläche legieren oder reagieren und die Stromausbeute der anodischen Oxidation zugunsten der Sauerstoffbildung vermindern.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wer-

den zur Herstellung von Verbundelektroden Bleche oder Folien aus dem Trennmittel, Basismetall und Platin als Auflagemetall übereinander geschichtet und diese Schichten miteinander heißisostatisch verpreßt. Als Basismetall wird ein Ventilmetall verwendet. Zur Herstellung einer Verbundelektrode mit einseitiger Auflage werden einzelne Schichten in der Sequenz Trennmittel/Basismetall/Platin/Trennmittel und zur Herstellung einer Verbundelektrode mit doppelseitiger Auflage in der Sequenz Trennmittel/Platin/Basismetall/Platin/Trennmittel übereinander gelegt. Dabei bildet jede Sequenz ein Element, das eine Verbundelektrode ergibt. Üblicherweise wird ein Stapel aus mehreren derartigen Elementen gebildet. Dabei ist die Höhe des Stapels ebenso wie die Fläche der Folien und Bleche nur durch die Größe des Autoklavenofens begrenzt, in dem das Heißisostatische Verpressen durchgeführt wird. Das Stapeln der Elemente erfolgt in einer rechtwinkligen oder quadratischen Blechdose, die vorzugsweise aus Edelstahl besteht. Es können jedoch auch andere Materialien verwendet werden, sofern diese unter den angegebenen Verfahrensbedingungen stabil sind. Auf die Oberseite des Stapels wird eine Folie aus Trennmittelmaterial gelegt. Die oben offene, vorzugsweise rechteckige oder quadratische Dose wird anschließend mit einem Deckel, der aus dem gleichen Material wie die Dose besteht, dicht verschweißt. In den Deckel oder in die Seitenwände der Dose ist ein dünnes Rohr eingeschweißt, durch welches im Doseninneren ein Vakuum angelegt wird. Danach wird der Rohrstumpf abgeklemmt und vakuumdicht zugeschweißt. Dann werden die aufeinanderliegenden Schichten im Autoklaven durch heißisostatisches Verpressen miteinander diffusionsverschweißt. Erfindungsgemäß wird das Diffusionsschweißen im Autoklaven bei einem Gasdruck von 100 bis 1200 bar, insbesondere bei 200 bis 1000 bar und einer Temperatur von 650 bis 900 °C während einer Haltezeit von mindestens 0,5 Stunden durchgeführt. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 700 bis 850 °C und einer Haltezeit von 0,5 bis 5 Stunden, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Stunden gepreßt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Trennmittel aus Geweben von keramischen Fasern, wie sie z. B. für handelsübliche feuerfeste Auskleidungen erhältlich sind, verwendet. Vorzugsweise wird eine Keramikgewebefolie oder ein Keramikpapier mit einer Stärke von höchstens 1 mm verwendet. Eine solche, als Trennfolie bezeichnete Trennmittelschicht verhindert das Verschweißen der auf ihren beiden Seiten liegenden Metalle. Erfindungsgemäß wird jedoch nur solches keramisches Trennmittelmaterial verwendet, das keine, die elektrochemischen Eigenschaften des Oberflächenmetalls beeinträchtigenden Stoffe, insbesondere keine Stoffe,

die Platin chemisch verunreinigen, abgibt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das handelsübliche Trenngewebe geringe Anteile an organischen Verbindungen enthält, die beim Erhitzen im Autoklaven auf über 600 °C organische bzw. kohlenstoffhaltige Dämpfe absondern, aus denen sich auf der Platin-oberfläche Kohlenstoff abscheidet, der in das Platingitter einlegiert wird. Erfindungsgemäß wird daher das keramische Trenngewebe vor seiner Verwendung in einem eigenen Arbeitsgang durch Glühen in einer reinen Sauerstoff oder Sauerstoff-haltigen Atmosphäre, insbesondere an Luft bei 600 bis 700 °C von oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen und von Kohlenstoff selbst befreit. Bei der Verwendung von Keramikgeweben oder -Papieren erfolgt jedoch ein teilweiser Einschluß der Keramikfasern in die duktile Platinoberfläche, der sich jedoch durch eine Nachbehandlung z. B. mit einer Alkalischmelze von KOH oder einem KOH/NaOH-Gemisch beseitigen läßt.

Erfindungsgemäß ist es vorzuziehen, anstelle eines Keramikgewebes oder -papiers eine Metallfolie zu verwenden. Dabei können jedoch nur solche Metalle eingesetzt werden, die unter den Bedingungen des heißisostatischen Pressens nicht weitgehend (bzw. nur wenig) mit dem Basis- bzw. dem Auflagemetall legieren. Geringe, durch Diffusion an den aneinanderliegenden Folien oder Blechen von Platin und Trennmetall beim Heißpressen entstandene mikroskopisch dünne Legierungsschichten müssen nach Fertigstellung des Metallverbundes mechanisch, chemisch oder anodisch wieder entfernt werden. Übliche chemische Nachbehandlungen erfolgen beispielsweise durch Ätzen, z. B. mit Königswasser oder auch durch anodisches Ätzen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise solche Metallfolien verwendet, die eine Diffusionsbarriere enthalten. Solche Diffusionsbarrieren lassen sich durch die Ausbildung einer Oxidschicht in einer reinen Sauerstoff- oder Sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorzugsweise an Luft bei hohen Temperaturen herstellen. Die Oxidschichten werden vorzugsweise durch Erhitzen der Metallfolien auf 400 bis 800 °C, insbesondere auf 450 bis 650 °C hergestellt. Erfindungsgemäß wird als Trennmittel vorzugsweise eine Molybdänfolie verwendet, die vorzugsweise durch eine thermische Vorbehandlung bei 450 bis 600 °C an Luft vollständig mit einer Oxidschicht versehen ist. Eine solche, mit einer Diffusionsbarriere versehenen Molybdänfolie haftet nach dem Heißpressen weder an Platin noch an Titan.

Erfindungsgemäß werden jedoch als Trennmittel auch Metalle verwendet, die eine Diffusionsbarriere auf ihrer Oberfläche aufweisen, die aus einer Nitrid-, Sulfid-, Carbide- oder einer Carbonitridschicht besteht. Solche Schichten werden durch

übliche Reaktionen des Trennmittels mit den jeweiligen Reagenzien erhalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren finden jedoch auch andere Metallfolien, wie z. B. solche aus Eisen, Nickel, Wolfram, Zirkon, Niob, Tantal, Titan oder legierte Stahlfolien, insbesondere kohlenstoffarme Stahlfolien wie AISI/1010, die mit entsprechenden Diffusionsbarrieren versehen sind, als Trennmittel Verwendung. Die Diffusionsbarrieren werden vorzugsweise durch Oxidation der Metalle an Luft oder Sauerstoff erzeugt.

Es ist jedoch auch möglich, Metallfolien, z. B. aus Molybdän oder Wolfram, ohne eine Diffusionsbarriere, d. h. ohne oxidierende Vorbehandlung, einzusetzen. In solchen Fällen muß allerdings dann die fest haftende Folie chemisch oder elektrochemisch entfernt werden. Werden unbehandelte Metallfolien, wie z. B. Eisen oder Nickel verwendet, so wird nach deren Ablösen eine aufgeraute Platin-oberfläche erhalten, die erst nach längerer Elektrolyse oder nach chemischer bzw. mechanischer Behandlung eine glatte Oberfläche aufweist. Die Verwendung von fest haftenden, aber chemisch ablösbaren Metallfolien weist jedoch den Vorteil auf, daß bei der Verarbeitung des Platin/Ventilmittelverbundes zur fertigen Elektrode die Platinauflage geschützt ist. So ist es z. B. möglich, die endgültige Elektrodenform durch Biegen, Rollen, Walzen oder Tiefziehen herzustellen, ohne dabei die empfindliche duktile Platinoberfläche zu beschädigen. Das Ablösen der Trennmittel- folie erfolgt dann erst an der fertigen Elektrode, gegebenenfalls direkt in eingebauter Form in der Elektrolyse. Mit einer Diffusionsbarriere versehene Metalltrennfolien wie z. B. oxidierte Metallfolien, lassen sich von den Oberflächen der Verbundelektroden leicht abheben und sind danach für das erfindungsgemäße Verfahren wieder verwendbar. Eine Elektrode mit guten Elektrolyseeigenschaften kann durch besonders glatte und glänzende Elektrodenoberflächen erzielt werden, wie sie durch den Gebrauch einer oxidierten Molybdänfolie im erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden.

Als geeignet hat sich auch eine Trennmittelschicht aus Bornitrid gezeigt, das in Form von Sprays bzw. Suspensionen oder als Pulver verwendet wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Elektroden erhalten, die billig und stabil sind und deren Verwendung nicht durch solche Schweiß- oder Kontaktstellen, die den Stromfluß begrenzen, auf bestimmte Elektrolyse-Stromdichten beschränkt ist, da die Stromzuleitung über die gesamte verpreßte Fläche erfolgt und zudem die Stärke des Basis- oder Substratmetalles frei wählbar ist. Kontaktüberhitzungen, elektrische Überschlüsse oder ein hoher Spannungsabfall, wie er an den dünnen massiven Platindraht-Elektroden auf-

tritt, ist daher ausgeschlossen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können sogar auch großflächige Elektroden für Stromdichten von über 10 oder sogar von über 100 kA/m² bei gleichzeitig geringem Platineinsatz und hoher Stabilität hergestellt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Elektroden eine hohe Stromausbeute bei der anodischen Oxidation aufweisen. Bei der Gewinnung von Kaliumpersulfat durch Direktelektrolyse wird z. B. mit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden unter der Verwendung von ausgeglühten keramischen Trennmittelschichten 15 Minuten nach Elektrolysebeginn eine Stromausbeute von 25 bis 40 % und bei der Verwendung von oxidierten Molybdänfolien als Trennmittelschichten eine Stromausbeute von 80 % (wie an massivem Platin) erzielt. Demgegenüber werden mit Elektroden, die durch heißisostatisches Verpressen mit kohlenstoffhaltigen keramischen Trennmitteln hergestellt wurden, nur Stromausbeuten zwischen 0 und 25 % erreicht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Aus einem Edelstahlblech (WST.Nr. 1.4571) von 2 mm Stärke wird durch Biegen und Verschweißen eine quadratische Dose von 50 x 50 cm Bodenfläche und 8 cm Höhe hergestellt. In einer käfigartigen Halterung aus warmfestem Stahl mit den Innenmaßen 45 x 45 cm werden 20 Elemente mit der Schichtsequenz Keramikpapier (aus 95 % Al₂O₃, das zuvor eine Stunde bei 700 °C an Luft ausgeglüht wurde), Hersteller: DMF-Fasertechnik, Düsseldorf, Typ DK-Flex 16, 1 mm/Titan 3 mm/Platinfolie 50 µm übereinandergestapelt und auf der Oberseite mit 1 mm Keramikpapier belegt. Man bedeckt den Stapel mit einem Deckel aus Edelstahl und preßt diesen bis sich die Kanten des Deckels und der Seitenwände berühren. Deckel und Seitenwände der Dose werden miteinander verschweißt. Über die Evakuierereinrichtung (Edelstahlröhrchen von 5 mm Durchmesser und 50 mm Länge und einer Wandstärke von 2 mm) wird ein Vakuum an die verschlossene, und verschweißte Dose angelegt. Nach einer Dichtigkeitsprüfung wird das Röhrchen durch Abquetschen und Abschweißen verschlossen.

Die so für das heißisostatische Verpressen vorbereitete, dicht verschlossene Dose wird in einen Autoklavenofen gebracht. Dieser wird mit 275 bar Argon beaufschlagt und über einen Zeitraum von 0,5 Stunden auf 700 °C aufgeheizt. Dabei steigt der Druck auf 980 bar. Dieser Zustand wird 2 Stunden lang aufrechterhalten und dann der Ofen abge-

schaltet. Danach wird der Überdruck abgelassen. Die Abkühlungs- und Entspannungsphase dauert etwa eine Stunde.

Die erkaltete Dose wird aufgeschnitten und der Inhalt entnommen. Auf diese Weise werden einseitig belegte Verbundelektroden erhalten, die nach mechanischer, z. B. durch Polieren oder chemischer Nachbehandlung durch Ätzen mit Königswasser oder anodischem Ätzen die bei der Persulfat- bzw. Perchlorat-Elektrolyse die gleichen Soll-Stromausbeuten und Spannungen wie Massiv-Pt-Anoden ergeben.

Beispiel 2

Zur Herstellung von beidseitig mit Platinfolie belegten Titanblechen wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, vorgegangen, jedoch wird als Trennmittel handelsübliche Molybdänfolie von 50 µm Dicke verwendet. Es werden Elemente aus Schichten in folgender Reihenfolge Titanblech 2 mm/Platinfolie (50 µm)/Molybdänfolie 50 µm/Keramikpapier 1 mm gebildet. Dabei wird eine Platinfolie verwendet, die kleiner ist als das Titanblech. Auf diese Weise wird ein mehrere mm breiter Rand freigelassen. Anschließend wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei 700 °C und bei 1000 bar heißisostatisch gepreßt. Bei dem auf diese Weise erhaltenen Metallverbund haftet die Molybdänfolie sowohl auf dem Titan als auch auf dem Platin und wird anodisch mit verdünnter Schwefelsäure abgelöst. Auf diese Weise wird eine hochglänzende, von Verunreinigungen freie Platinoberfläche erhalten. Es zeigt sich, daß bei den angewendeten Verfahrensparametern keine erkennbare Diffusionszone zwischen Molybdän und Platin gebildet wird.

Beispiel 3

Das Beispiel 2 wird unter Verwendung einer 50 µm starken Stahlfolie AISI 1010 anstatt einer Molybdänfolie wiederholt. Unter den dabei angewendeten Verfahrensparametern bildet sich eine Diffusionszone zwischen Eisen und Platin mit einer Dicke von etwa 1 µm aus. Der so erhaltene Titan/Platin/Eisenverbund wird zu einem Rohr geformt analog DE-PS 16 71 425 und mit Elektrolyt Einlaß- und Auslaßköpfen zu einer fertigen Anode verschweißt. Die Eisenschicht wird anodisch mit H₂SO₄ entfernt und die Platinoberfläche mit Königswasser geätzt oder mechanisch poliert.

Beispiel 4

Eine sorgfältig entfettete, 50 µm dicke Molyb-

dänfolie wird in einem Ofen an Luft 15 Minuten lang auf 550 °C erhitzt. Dabei bildet sich eine mattgraue dünne Oxidschicht aus sehr feinen Kristallen. Aus dieser mit einer Diffusionsbarriere versehenen Metallfolie wird eine Schichtung aus Keramikpapier/Titan/Platin/Molybdänfolie/Platin/Titan/Keramikpapier hergestellt. Die dabei verwendeten Folien und Bleche entsprechen denen aus den Beispielen 1 und 2. Nach dem Schichten wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei 700 °C und bei 1000 bar im Autoklaven heißisostatisch verpreßt. Die so erhaltenen Platin-Titan-Verbundbleche lassen sich leicht von der oxidierten Molybdänfolie trennen. Auf diese Weise wird eine Elektrode mit einer matt glänzenden Platinoberfläche erhalten, die bei der Persulfatelektrolyse sofort Stromausbeuten liefert, wie massives Platinblech. Die Molybdänfolie kann nach erneuter Oxidation wieder verwendet werden.

Beispiel 5

Eine Stahlfolie AISI 1010 wird bei 500 °C 10 Minuten lang an Luft erhitzt. Dabei wird eine violettgraue Oxidschicht gebildet. Die oxidierte Stahlfolie wird anstatt der Molybdänfolie zur Herstellung eines Verbundes, wie im Beispiel 4 beschrieben, verwendet. Nach dem heißisostatischen Verpressen lassen sich die Werkstücke leicht trennen. Dabei ergibt sich eine schwarz aufgeraute Platinoberfläche, die vor der Verwendung mit Königswasser gebeizt wird.

Beispiel 6

Beispiel 3 wird unter der Verwendung einer Nickelfolie anstatt einer Stahlfolie wiederholt. Dabei wird ein Verbund erhalten, der eine aufgeraute Platinoberfläche aufweist und der nach dem Ätzen in Königswasser eine Elektrode ergibt, die bei der Persulfatelektrolyse Ausbeuten wie massives Platin aufweist.

Beispiel 7

Eine sorgfältig entfettete Molybdänfolie wird bei 500 °C 15 Minuten lang an Luft erhitzt. Mit dieser Molybdänfolie wird ein Stapel aus Elementen, bestehend aus Schichten in der Reihenfolge Titan/Platin/Molybdän/Al₂O₃-Papier, hergestellt. Anschließend wird, wie in den vorigen Beispielen beschrieben, heißisostatisch verpreßt. Der so erhaltene Metallverbund weist eine mattglänzende Platinoberfläche auf und kann ohne weitere Vorbehandlung für die Elektrolyse verwendet werden.

Beispiel 8

Es wird ein Stapel, bestehend aus Schichten in der Sequenz 2 mm Edelstahlblech 1.4539/2 mm Titanblech 3.7035/50 µm Platinfolie/1 mm Al₂O₃ Keramikpapier, das zuvor bei 1000 °C ausgeglüht wurde, hergestellt. Anschließend wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei 850 °C und 1000 bar mit einer Haltezeit von 3 Stunden heißisostatisch verpreßt. Die so erhaltenen Verbundbleche sind gewölbt und werden mit einer Richtwalze plangewalzt. Auf der Edelstahlseite wird ein 10 mm hoher Vorbau mit Stegen und Streckmetall aufgeschweißt. Von Platin inkorporierte Keramikfaserteile werden vorher mit Hilfe einer Alkalischmelze entfernt. Die so erhaltene Bipolarelektrode wird zur Persulfatelektrolyse verwendet.

Beispiel 9

Zur Herstellung einer Elektrode, bei der nur ein Teil der Fläche mit Platin bedeckt ist, wird eine Schichtung unter Verwendung eines Platinnetzes hergestellt. Dabei wird Titan/Pt-Netz (52 Mesh, Draht 0,1 mm Ø)/eine oxidierte Molybdänfolie/Al₂O₃-Papier übereinandergelegt und der Stapel, wie im Beispiel 1 beschrieben, gepreßt. Auf diese Weise wird eine Elektrode erhalten, bei der das Basismaterial nicht vollständig mit einer Platinauflage versehen ist.

Beispiel 10

Wie im Beispiel 1 beschrieben, wird ein Stapel aus Schichten von Titan 2mm/Tantal 100µm/Platin 50 µm/Al₂O₃-Papier 1 mm gebildet und das ganze bei 850 °C und 1000 bar heißisostatisch gepreßt. Auf diese Weise wird eine Platin-Tantal-Elektrode erhalten, die mit billigem Titan verstärkt ist.

In den folgenden Beispielen wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektroden in einer Elektrolyseapparatur veranschaulicht. Dabei wird zur Bestimmung des Anodenverhaltens in Kalium- oder Natriumpersulfat-Elektrolyten eine ungeteilte Zelle und zur Bestimmung des Anodenverhaltens bei der Natriumperchlorat-Elektrolyse und bei der Ammoniumpersulfatherstellung eine geteilte Elektrolysezelle verwendet. Die Elektrolysezellen bestehen aus einem mit Zu- und Abfluß versehenen PVC-Rahmen, in welchem von der einen Seite die Anode, von der anderen Seite die Kathode über Dichtungen so fixiert werden, daß ein Elektrodenabstand von 2 bis 10 mm erreicht wird, der einer technischen Elektrolyse entspricht. In diesen Labor-Elektrolysezellen werden aus Edelstahl gefertigte Kathoden verwendet, die wie die Anoden, eine

rechteckige Fläche von $2 \times 3 \text{ cm}^2$ aufweisen. Für geteilte Zellen werden 2 PVC-Rahmen verwendet, zwischen denen ein Separator mittels Dichtungen eingeklemmt wird.

In den verwendeten Zellen wird der gesamte Elektrolyseraum mit Hilfe geeigneter Pumpen (wie z. B. Heidolph Krp 30) von dem Elektrolyten durchströmt. Werden geteilte Zellen verwendet, so wird der Elektrolyt sowohl durch den Kathoden- als auch durch den Anodenraum geleitet. Auf diese Weise wird eine Verweilzeit des Elektrolyten im Elektrodenpalt von ca. 0,4 Sekunden erreicht. Durch die Pumpwirkung wird die an den Elektroden entstehende Mischung von Gas und Elektrolyt nach oben gefördert und in einem sich darüber befindenden Gasabscheider aufgetrennt. Aus dem Auslauf des Abscheiders wird der Elektrolyt dann wieder in den Ansaugstutzen der Pumpe geleitet. Die Stromausbeute wird in üblicher Weise durch titrimetrische Bestimmung der anodisch gebildeten Verbindungen oder durch die gasanalytische Bestimmung des Zellengases ermittelt. Für technische Elektrolysen werden Zellen verwendet, wie sie in der DE-PS 16 71 425 für die Kalium- oder Natriumpersulfat-Elektrolyse eingesetzt werden.

Beispiel 11

Aus einem nach Beispiel 4 hergestellten Metallverbund mit einer Platinoberfläche von $550 \times 260 \text{ mm}$ wird eine Rohrelektrode hergestellt. Diese Elektrode wird bei einem Zellstrom von 1000 A für eine Fällungselektrolyse zur Herstellung von Kaliumpersulfat verwendet. Dabei wird in einem Elektrolyt mit der Zusammensetzung $2,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$, $1,4 \text{ m K}_2\text{SO}_4$, $0,3 \text{ m K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wovon 90 % suspendiert und 10 % gelöst ist, eine Stromausbeute von 75 % bei einer Stromdichte von 9 KA/m^2 erreicht. Diese Ausbeute entspricht derjenigen, die bisher nur mit massiven Platin-Folienanoden im 1. Halbjahr ihrer Laufzeit erreicht werden konnte. An der bei der Elektrolyse offenliegenden Übergangsstelle Platin-Titan kann keine Korrosion festgestellt werden.

Beispiel 12

Aus dem nach Beispiel 4 hergestellten Verbundmetall wird eine Elektrode mit 6 cm^2 Fläche hergestellt und zur Elektrolyse eines Elektrolyten aus $3,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ und $2,8 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ und einem Zusatz von Rhodanid zur Herstellung von Natriumpersulfat verwendet. Die Elektrolyse wird in einer Zelle bei 20°C und 5,4 A Zellstrom (9 kA/m^2) durchgeführt. In einer weiteren Zelle wird unter denselben Bedingungen der gleiche Elektrolyt an einer massiven Platinblechanode elektrolysiert. An-

schließend werden die Ausbeuten durch Titration mittels bekannten Analyseverfahren bestimmt. Es zeigt sich, daß mit der nach Beispiel 4 hergestellten Anode ebenso wie mit der Platinblechanode eine Persulfatausbeute von jeweils 65 % erreicht wird.

Beispiel 13

Mit einer nach Beispiel 4 hergestellten Metallverbundelektrode mit einer Anodenfläche von 20 cm^2 wird eine Ammoniumpersulfat-Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird mit einer Elektrolytzusammensetzung von $0,1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$, $2,6 \text{ m (NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,9 \text{ m (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und einem Zusatz von Rhodanid zur Carozterstörung bei einer Elektrolysetemperatur von 40°C eine Ausbeute von 82 % erreicht. Mit einer Vergleichszelle, die mit einer massiven Platinfolie als Anode bestückt ist, wird die gleiche Ausbeute erreicht.

Beispiel 14

In einer Membranzelle werden die Ausbeuten der elektrolytischen NaClO_4 -Bildung aus NaClO_3 an nach Beispiel 4 hergestellten Verbundelektroden mit Elektroden aus massiver Platinfolie verglichen. Die Stromdichten betragen jeweils 7 kA/m^2 . Bei einer Elektrolyt-Ausgangskonzentration von $6,1 \text{ m NaClO}_3$ bei einem pH-Wert zwischen 6,5 bis 7 und bei einer Temperatur zwischen 45 bis 50°C werden in beiden Fällen jeweils Ausbeuten von 85 % erzielt. Mit den erfindungsgemäßen Verbundelektroden werden die gleichen Stromausbeuten erzielt, wie sie sonst nur mit massiven Platinelektroden erreicht werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbundelektrode aus einer Ventilmetallobasis mit einer darauf fest haftenden Auflage aus einer Platinfolie durch heißisostatisches Verpressen von Metallobasis und Platinfolie zwischen Trennmittelschichten, **dadurch gekennzeichnet,**

daß als diejenige Trennmittelschicht, die beim heißisostatischen Pressen in Kontakt mit der Platinfolie zu liegen kommt, ein Metall mit einer Schmelztemperatur von mindestens 100°C oberhalb der angewendeten Heißpreßtemperatur verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Trennmittel ein Metall mit einer oberflächlichen Diffusionssperrschicht verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch**

gekennzeichnet, daß als Ventilmittel ein 0,1 bis 10 mm starkes Blech aus Titan oder Tantal verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine 5 bis 100 μm dicke Platinfolie verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine 20 bis 50 μm dicke Platinfolie verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Platinauflagen in Form von Drähten, Netzen oder Folienstreifen verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Metalle mit einem Schmelzpunkt oberhalb 900°C verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel Eisen, Molybdän, Wolfram oder Nickel verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel Metallfolien oder Bleche mit einer oberflächigen Oxid-, Nitrid-, Sulfid-, Carbid- oder Carbonitridschicht verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidschicht durch Oxidation an Luft bei einer Temperatur von 400 bis 800°C erzeugt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel eine bei 720 bis 780°C an Luft oxidierte Ni-Folie verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel eine bei 500 bis 550°C an Luft oxidierte Molybdänfolie verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß anstelle eines Metalltrennmittels eine oxidische oder nitridische Keramikfolie verwendet wird, die unter den Verfahrensbedingungen keinen Kohlenstoff oder Kohlenstoff abspaltende oder Platin chemisch verunreinigende Stoffe freisetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel Matten, Gewebe, Faserpapiere, Platten oder Folien aus Oxiden oder Oxidkeramiken aus Al_2O_3 oder aus Mischungen von SiO_2 und Al_2O_3 oder aus hochschmelzenden Schichtsilikaten verwendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Schichtsilikat Glimmer verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trennmittel an Luft Kohlenstoff-frei vorgeglüht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch ge-**

kennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C vorgeglüht wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Platinoberfläche nach dem heißisostatischen Verpressen chemisch oder mechanisch in einer Schichtdicke von mindestens $2 \mu\text{m}$ abgetragen wird.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennmittelschicht erst nach Fertigstellung der Elektrode in ihrer Gebrauchsform mechanisch, chemisch oder anodisch entfernt wird.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennmittel Metallfolien oder Bleche aus hochschmelzenden Metallen zusammen mit hochschmelzenden Aluminiumoxid-Faserpapieren verwendet werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Verbund, bestehend aus Schichten in der Reihenfolge oxidierte Molybdänfolie/Platin/Titan/ Nickel/Aluminiumoxid-Papier heißisostatisch verpreßt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Verbund, bestehend aus Schichten in der Reihenfolge oxidierte Molybdänfolie/Platin/Titan/ Stahl oder Edelstahl/Aluminiumoxid-Papier heißisostatisch verpreßt wird.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur von 650 bis 900°C und bei einem Druck von 100 bis 1200 bar heißisostatisch verpreßt wird.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur von 700 bis 800°C heißisostatisch verpreßt wird.

25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit einer Haltezeit von 0,5 bis 3 Stunden heißisostatisch verpreßt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach erfolgtem heißisostatischem Pressen kathodenseitig auf dem Nickel oder Edelstahl ein Lochblech oder Lamellenblech aus Streckmetall als Vorelektrode aufgeschweißt wird.

27. Elektrode, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 26.

28. Verwendung der Elektrode nach Anspruch 27 für die anodische Oxidation von Schwefelsäure und Sulfaten zu Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfaten.

29. Verwendung der Elektrode nach Anspruch 27 zur Oxidation von Phosphaten zu Peroxodiphosphaten.

30. Verwendung der Elektrode nach Anspruch

27 zur Oxidation von Halogenaten zu Perhalogenaten.

31. Verwendung der Elektrode nach Anspruch 27 zur anodischen Oxidation organischer Verbindungen.

5

32. Verwendung der Elektrode nach Anspruch 27 als Anode in galvanischen Bädern.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 905 828 (IMI) * Spalte 3, Zeilen 15-40; Spalte 4, Zeilen 59-68; Spalte 5, Zeilen 1-10; Ansprüche 1-4,6,7,13 *	1,2,6,7 ,19,27	C 25 B 11/10
Y	---	8,9,13, 14	
Y	FR-A-2 216 046 (MASNOU) * Seite 1, Zeilen 1-9,23-36; Seite 5, Ansprüche *	8,9,13, 14	
A	---	1	
A	EP-A-0 245 812 (ASEA CERAMA) * Seiten 10,11; Ansprüche *	1,13	
A	DE-A-1 188 895 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) ---		
A	FR-A-1 600 113 (GWYNN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 B 11 B 22 F 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-10-1989	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	