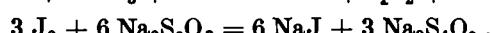
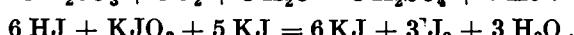
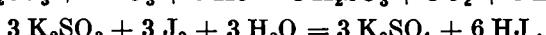
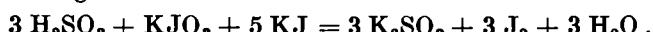


mit Thiosulfat zurücktitriert. Hierauf gibt man zu der farblosen Lösung einen beliebigen Überschuß einer Jodid-Jodatlösung hinzu (vgl. die vorstehende Mitteilung) und titriert das ausgeschiedene Jod abermals mit Thiosulfat. Das Verfahren liefert die gleichen Werte wie die von Feld angegebene Methode, ist aber, wie man sieht, wesentlich einfacher.

a) 10 ccm frische schweflige Säure, gemischt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 16,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod; hierauf wurde Jodid-Jodatlösung zugesetzt, zur Entfärbung der Lösung waren 12,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat erforderlich.

b) 10 ccm frische schweflige Säure, gemischt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbrauchen 16,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod; es wurde Methylorange zugesetzt, und die freie Säure nach Feld mit NaOH bestimmt. Verbrauch: 12,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Die jodometrische Titrationsmethode kann noch in zahlreichen anderen Fällen mit Vorteil Anwendung finden, so zur Bestimmung von schwefliger Säure. Während man diese Säure in der Regel in der Weise bestimmt, daß man sie in einen gemessenen Überschuß von Jodlösung einlaufen läßt und das überschüssige Jod dann mit Thiosulfat zurücktitriert, erhält man ebenso genaue Werte, wenn man die schweflige Säure in überschüssige Jodid-Jodatlösung einfließen läßt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Man hat in diesem Falle nur eine eingestellte Thiosulfatlösung nötig, während die Normaljodlösung entbehrlich wird. Die Reaktionen, die hierbei vor sich gehen, sind folgende:



Auf 1 Mol. schweflige Säure sind also schließlich 2 Mol. Thiosulfat erforderlich, d. h. ebensoviel, als man Jod verbraucht, wenn man nach der Gleichung



arbeitet. Das folgende Beispiel möge dies zeigen:

a) 10 ccm frische schweflige Säure wurden zu 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zugegeben und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Es wurden zurücktitriert: 5,1 ccm, also gebunden: 4,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

b) 10 ccm derselben schwefligen Säurelösung wurden in ca. 10 ccm Jodid-Jodatlösung einfließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Es wurden verbraucht: 4,85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

In ganz analoger Weise kann man auch in einem Gemisch von Schwefelsäure und schwefriger Säure die beiden Komponenten bestimmen, indem man in einer Probe mit Jodlösung die schweflige Säure allein titriert und in einer zweiten Probe mit Hilfe von Jodid-Jodatlösung die beiden Säuren zusammen bestimmt. Auch hier umgeht man auf diese Weise die alkalimetrische Bestimmung der Gesamtsäure und erhöht dadurch die Genauigkeit der Bestimmung.

Diese Bestimmung läßt sich in gleicher Weise, wie dies oben bei der Analyse von Thiosulfat neben schwefriger Säure ausgeführt wurde, ebenfalls noch weiter vereinfachen, indem man zuerst die schweflige Säure mit Jod zu Schwefelsäure oxydiert und hierauf in derselben Lösung die Gesamtsäure bestimmt durch Zusatz von Jodid-Jodat und Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Weiter wurde die Brauchbarkeit der jodometrischen Methode zur Bestimmung von Bisulfat geprüft; auch hier wurden durchaus übereinstimmende Werte mit der alkalimetrischen Bestimmung erhalten, denn Bisulfate verhalten sich gegenüber einer Jodid-Jodatlösung genau wie freie Schwefelsäure, nur mit dem Unterschied, daß für 1 Mol. Bisulfat nur 1 Mol. Thiosulfat erforderlich ist, während einem Mol. Schwefelsäure zwei Mol. Thiosulfat entsprechen.

Zur Anwendung gelangte eine Lösung von 1,5937 g reinem Kalumbisulfat in 100 ccm Wasser, von der jeweils 10 ccm zur Titration verwendet wurden.

Nr.	Angewandt Bisulfat g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ccm	Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Entspricht Bisulfat g	Differenz g
1.	0,1594	11,68	—	0,1591	- 0,0003
2.	0,1594	11,70	—	0,1594	± 0,0000
3.	0,1594	—	11,64	0,1586	- 0,0008
4.	0,1594	—	11,68	0,1591	- 0,0003

Zweifellos gibt es noch eine ganze Reihe von Fällen, in denen dieses Titrationsverfahren mit Vorteil Anwendung finden kann. [A. 27.]

## Studien über die Gewinnung von Natrium. II.

Von BERNHARD NEUMANN.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der technischen Hochschule in Darmstadt.)

(Eingeg. 2/8. 1914.)

### II. Elektrolyse von geschmolzenem Ätnatron mit Zusätzen von anderen Natriumsalzen.

In der 1. Mitteilung über die Natriumgewinnung in Angew. Chem. 26, I, 65 (1913) war in der Hauptsache eine für größere Versuche geeignete Apparatur beschrieben, welche einige Einrichtungen zur verstärkten Wasserbeseitigung aufweist. Auch die Betriebsweise, sowie die bei der Elektrolyse von technischem Ätnatron eintretenden Erscheinungen usw. waren näher erläutert.

Bei den Versuchen war beobachtet worden, daß alte, wiederholt benutzte Schmelzen, welche durch Kohlensäureaufnahme sodahaltig geworden waren, wesentlich bessere Ergebnisse lieferten wie frische und wie aus ganz reinem Ätnatron bestehende Schmelzen. Es schien deshalb wünschenswert, die Verhältnisse bei der Elektrolyse sodahaltiger Schmelzen etwas näher zu untersuchen. — Andererseits ist bekannt, daß bei der technischen Verarbeitung kochsalzhaltigen Ätnatrons die Natriumausbeuten bei längerer Dauer der Elektrolyse immer schlechter werden. Es wurden deshalb auch kochsalzhaltige Schmelzen in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde der in der 1. Mitteilung (S. 66) beschriebene Apparat benutzt. Zur Ergänzung des dort Gesagten seien hier noch einige Abmessungen angeführt. Die Kupferkathode hat einen oberen Durchmesser von  $3\frac{1}{2}$  cm, einen unteren von 5 cm; sie ist 8 cm hoch, die obere Fläche liegt 6 cm unter dem oberen Kesselrande. Die Schmelze steht stets 1–2 cm über der Kathode. Der Anoden-Nickelblechkranz ist  $7\frac{1}{2}$  cm hoch und hat einen Durchmesser von  $26\frac{1}{2}$  cm; die Anode ist in ihrer Höhenlage verstellbar und taucht in der Regel nur etwa 1 cm tief in die Schmelze ein. Der Durchmesser des Elektrolysiertdeckels ist  $23\frac{1}{2}$  cm, der des Kessels innen  $29\frac{1}{2}$  cm. Die Glocke mißt unterhalb des Ringes in der Länge  $11\frac{1}{2}$  cm, die Länge des Nickelnetzes ist 10 cm, der Glockendurchmesser 7 cm. Der Kessel faßt, bis etwa 5 cm unter den Rand gefüllt, 16 kg Schmelze. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchsserien war auch noch ein zweites Thermometer in die Schmelze im Kathodenraum eingesenkt. Die Beobachtung der Temperaturen im Kathodenraum führte zur Beseitigung der anfangs noch benutzten Wasserkühlung der Kathode; der Kathodenkopf erhielt einen massiven Kupferstiel als Zuleitung an Stelle des früheren Eisenrohres.

#### A. Elektrolyse von Gemischen von Ätnatron und Soda.

Wenn man Ätnatronschmelzen bei verschiedener Temperatur elektrolysiert, so findet man, daß bei hohen Temperaturen (etwa bei  $500^\circ$ ) fast gar kein Natrium erhalten wird, daß die Ausbeuten sich aber bessern, je weiter man mit der Temperatur heruntergeht, und je mehr man sich dem Schmelzpunkte des Ätnatrons nähert. Wenn also alte Schmelzen, welche im Laufe der Zeit sodahaltig geworden sind, besser arbeiten wie neue Schmelzen, so liegt die Vermutung sehr nahe, daß, da ein Sodazusatz den Schmelzpunkt herunterdrückt, der niedrigere Schmelzpunkt des Gemisches von Ätnatron und Soda, die günstigeren Be-

dingungen verursacht. Die Schmelzversuche bestätigten diese Annahme.

Um einen Einblick in die Verhältnisse zu bekommen, wurde zunächst die Schmelzpunktskurve von Ätznatron-Sodagemischen aufgenommen. Es wurde reines Ätznatron (Merck, e natrio), welches 97,3% NaOH und 2,55% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthielt, oder auch ein reines Elektrolytätznatron mit 2,70% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet. Die Schmelzpunkte sind durch Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmt. Die Messungen wurden erst ausgeführt, nachdem die Schmelzen 4–5 Stunden lang auf 500° erhitzt und völlig entwässert waren. Die Soda-gehalte sind durch Titration bestimmt worden. Nachstehend sind zwei Reihen von Erstarrungspunktmessungen an Ätznatron-Sodagemischen angegeben. Die zweite Reihe ist von Bergv e im hiesigen Institut bei einer anderen Untersuchung bestimmt worden.

Sodagehalt %	Erstarrungstemperatur	Sodagehalt %	Erstarrungstemperatur
2,55	290,0	2,7	290,0
6,48	284,0	12,4	284,7 (?)
12,36	280,5	17,2	280,0
16,31	280,0	24,5	283,0
24,40	284,0	29,9	297,0
28,57	291,5	—	—

Zeichnet man die Ergebnisse graphisch auf (Fig. 1), so findet man eine stetig verlaufende Schmelzpunktskurve mit einem Schmelzpunktsminimum bei etwa 17% Soda-gehalt.

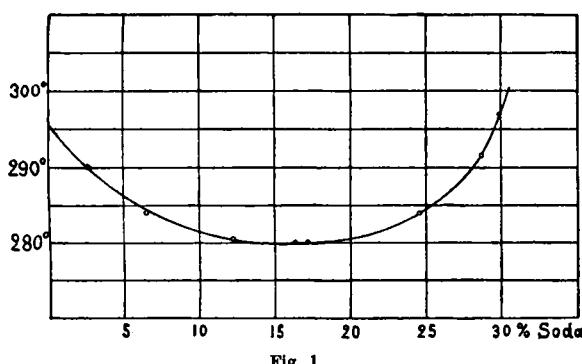


Fig. 1.

Alkalicarbonat und Natriumhydroxyd bilden also, wie aus der Kurvenform geschlossen werden muß, eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Le Blanc und Carr ier<sup>1)</sup> haben zwar angegeben, daß Ätznatron und Soda keine Mischkrystalle bilden, und daß bei etwa 255° ein eutektischer Punkt existiere, diese Annahme dürfte aber wohl unzutreffend sein. Für ein Temperaturminimum unter 280° geben wiederholte Messungen im hiesigen Institut und auch meine Temperaturbeobachtungen bei der Elektrolyse keinen Anhalt, und für die Mischkrystallbildung sprechen Beobachtungen beim Schmelzen von Carbonatmischungen von La Chatelier<sup>2)</sup>, v. Hevesy<sup>3)</sup> und weitere Messungen im hiesigen Institute.

Bis zu einem Gehalte von 17% Soda sinkt also der Schmelzpunkt der Mischungen, während bei sodareichereren Mischungen der Schmelzpunkt wieder steigt, bis zum Schmelzpunkte des Natriumcarbonats (853° nach Hütte und Tammann).

Zu bemerken wäre noch folgendes: v. Hevesy gibt den Schmelzpunkt des reinen Ätznatrons zu 318,4° an. Wir haben einen so hohen Schmelzpunkt nicht finden können. Auch haben wir niemals ein carbonatfreies Ätznatron in die Hand bekommen.

Nun sind schon früher zur Natriumgewinnung Gemische von Soda und Ätznatron in Vorschlag gebracht worden, und zwar von Becker. Becker ist aber nicht auf dem Wege des eben angegebenen Gedankenganges auf die Verwendung dieses Salzgemisches geführt worden, sondern er ist der irri gen Meinung, Soda als Elektrolyten benutzen

und zersetzen zu können. In seinem Buche<sup>4)</sup> sagt er nämlich folgendes über sein Verfahren: „Zur Natriumfabrikation nimmt Becker als Elektrolyt kein Ätznatron, sondern kohlensaures Natron, dem er Ätznatron zusetzt. Diese Mischung hat den Vorteil, billiger zu stehen zu kommen als das Ätznatron und während der Elektrolyse keine Explosionen zu verursachen. In seinem in den Vereinigten Staaten erhaltenen Patente Nr. 663 719 stellt Becker die Natriumdarstellung mittels eines Elektrolyten aus Ätznatron, mit Zusetzung von kohlensaurem Natron oder anderen Natronsalzen und den Gebrauch von kohlensaurem Natron mit Zusetzung von Chlornatrium oder anderer Alkalialze unter Schutz.“ Weiter sagt er: „Übrigens ist der Elektrolyt nur sehr flüssig zwischen der Anode und der Kathode, wo die Temperatur ungefähr 550° hat.“ In der Schlußtabelle des Buches gibt dann Becker noch als anodische Zersetzungprodukte: „CO<sub>2</sub>, O, und H“ an.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: In dem angezogenen Patente steht zunächst überhaupt nichts von der Anwendung derartiger Salzgemische. Wenn Becker „kohlensaures Natron, dem er Ätznatron zusetzt“, als Elektrolyt verwendet, so stellt er, wie das Diagramm in Figur 1 zeigt, ein schwierer schmelzbaren Gemisch her, was ja auch seine Temperaturangabe (550°) bestätigt. Da nun bekannt ist, und durch Le Blanc und Carr ier<sup>5)</sup> nochmals besonders bewiesen wurde, daß bei 550° auch bei hohen Stromdichten die Natriumausbeute gleich Null ist, so ist die von Becker vorgeschlagene Art der Verwendung von Soda-Ätznatron gemischen keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung des üblichen Natriumgewinnungsverfahrens. Der Vorteil, welcher, wie nachstehend gezeigt wird, in einem Soda-zusatz liegen kann, ist Becker vollständig entgangen. Er glaubt nämlich, die Soda zerlegen zu können, das ist jedoch auch ein Irrtum. Le Blanc und Carr ier haben nämlich nachgewiesen, daß bei der Elektrolyse eines Gemisches von Ätznatron und Soda, welches bis zu 66% Soda enthielt, zwischen 260 und 630° keine Kohlensäure auftritt, daß also das Verfahren überhaupt nicht in der von Becker angegebenen Weise arbeitet.

#### Schmelzversuche und Ergebnisse.

Meine Schmelzversuche wurden genau in der Weise ausgeführt wie es in der 1. Mitteilung auseinandergesetzt ist. Es wurden Schmelzen verschieden Soda-gehaltes hergestellt und diese nach vollständiger Entwässerung längere Zeit der Elektrolyse unterworfen. Als Ausgangsmaterial diente bei dieser Reihe ein technisches, aus Ammoniaksoda hergestelltes Ätznatron, welches mir der Verein chemischer Fabriken in Mannheim in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche. Das Ätznatron enthielt 2,13% Soda und 1,06% Kochsalz.

Die Schmelze wurde mit einer berechneten Menge entwässerter Soda versetzt; nach der Elektrolyse wurde jedesmal aus der noch flüssigen Schmelze eine Durchschnittsprobe entnommen und der Gehalt an Soda und Ätznatron durch Titration festgestellt. Berechnung und Befund stimmten bei den Schmelzen mit Soda-gehalten bis zum Erstarrungsminimum überein, bei sodareichereren Schmelzen wurde eine Entmischung beobachtet, die oberen Schichten waren sodaärmer, die unteren reicher als der Berechnung entsprach.

Die Stromstärke wurde auf 150 Ampère gehalten. Das Natriummetall wurde, wie früher angegeben, ausgeschöpft, und zwar die in rund 1/4 Stunde gebildete Menge für sich gesammelt und gewogen. Man erhält so ein besseres Bild über die Ausbeuten in den einzelnen Zeitschnitten, kann den Einfluß des gebildeten Wassers leichter verfolgen und entdeckt event. eintretende Unregelmäßigkeiten (Überhitzung); unvorhergesehene Störungen (Explosionen) machen in dieser Weise auch nicht gleich den ganzen Versuch wertlos. Alle 2–4 Minuten wurde die Stromstärke und Spannung kontrolliert, die Temperaturen im Anodenraum und im Kathodenraum abgelesen und danach die Außenbeheizung

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochem. 1904, 569.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 118, 350 (1894).

<sup>3)</sup> Z. f. physik. Chem. 73, 672 (1910).

<sup>4)</sup> Becker, Elektrometallurgie der Alkalimetalle 1903, 56.

<sup>5)</sup> Z. f. Elektrochem. 10, 568 (1904).

regulierte. Die Elektrolyse wurde bei möglichst tiefen Temperaturen, die sich in der Nähe des Schmelzpunktes der Gemische bewegten, durchgeführt. Die Thermometer waren mit einem Normalthermometer verglichen, die Angaben sind dementsprechend korrigiert.

Nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe:

Schmelze I. 2% Soda.

Amp.-Min.	Natrium erhalten	Stromausbeute	Spannung	Temperaturen im Kathodenraum	Anodenraum	Grenztemperaturen
	g	%	Volt	°	°	°
3 032	19,40	44,66	5,4—5,2	301—315	306—316	A = 306
2 310	10,50	31,72	5,2	310—319	312—317	
2 324	9,00	27,03	5,2—5,4	308—319	308—321	
2 250	7,50	23,29	5,2—5,3	306—319	308—322	K = 316
2 275	8,00	24,54	5,3	305—318	307—317	
2 300	6,00	18,21	5,4—5,5	306—320	305—320	
16 490	60,40	25,57				

Schmelze II. 8% Soda.

2 250	15,70	48,75	5,6—5,8	301—311	303—313	A = 303
2 250	16,60	51,55	5,7—6,0	302—314	297—304	
3 750	34,40	64,02	5,4—6,1	301—314	300—309	K = 313
2 250	20,95	65,06	6,0—6,2	309—318	305—315	
2 500	23,15	63,37	5,9—7,0	304—312	297—305	
13 050	110,80	59,25				

Schmelze III. 12% Soda.

1 500	13,60	63,25	6,2	295—312	295—310	A = 300
2 880	26,40	63,98	6,3—6,8	295—309	297—315	
1 650	14,40	60,91	6,2	296—300	300—300	K = 309
2 160	19,40	61,49	6,0—6,4	309—318	303—304	
8 190	73,80	62,91				

Schmelze IV. 17% Soda.

2 150	18,63	60,48	5,8—6,2	302—318	302—317	A = 296
2 610	28,23	75,50	6,0—6,2	305—316	305—315	
2 070	17,05	57,48	6,0—6,5	306—321	309—324	K = 312
2 230	17,90	56,02	6,0—6,4	296—314	300—309	
9 060	81,81	63,03				

Schmelze V. 22% Soda.

2 257	18,30	56,60	6,2—6,8	291—313	295—314	A = 305
2 094	15,50	51,66	6,1—6,3	302—313	303—314	
2 141	15,50	50,53	6,1—6,4	309—320	313—321	K = 308
2 344	18,90	56,28	6,4—7,0	299—308	310—325	
1 949	13,90	50,14	6,2—6,4	302—315	307—320	
2 091	17,20	57,41	6,3—6,5	295—308	300—315	
12 876	99,30	53,82				

Schmelze VI. 27½% Soda.

2 204	10,75	34,04	5,9—6,0	307—312	306—313	A = 306
2 262	14,25	44,05	5,8—5,9	307—316	306—322	bis 309
2 108	10,40	34,43	5,2—5,8	310—313	306—322	K = 310
2 220	15,20	47,80	6,0—6,2	313—319	313—320	bis 312
1 808	10,35	39,95	6,2	312—319	309—316	
10 602	80,95	46,12				

Zu der Tabelle ist folgendes zu bemerken: Die in den Überschriften angegebenen Sodagehalte sind runde Zahlen, wie sie berechnet waren. Die wirkliche Zusammensetzung, wie sie durch Analyse nach Beendigung der Elektrolyse gefunden wurde, ist nachstehend in einer kleinen Tabelle zusammengestellt. Schmelze I ist ein anderes Ätznatron, und zwar dasselbe, welches nachher bei der Kochsalzreihe Verwendung gefunden hat.

	I	II	III	IV	V	VI a	VI b
NaOH . .	98,00	90,42	87,00	81,41	77,42	75,18	74,07
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .	2,13	8,13	11,89	17,16	20,62	23,80	25,08
NaCl . .	0,02	1,06	1,06	1,18	1,29	1,34	1,34

100,15 99,61 99,95 99,75 99,23 100,32 100,49

Bis zu 17% Soda stimmen berechnete und gefundene Sodagehalte sehr gut; nach Überschreitung des Schmelzpunktsminimums scheidet sich Soda aus und setzt sich zu Boden. In Schmelze V wurden deshalb in den oberen Schichten nur 20,6 statt 22%, in VI ganz oben nur 23,8% und in etwas tieferen Schichten 25% statt 27½% Soda gefunden. Als die Schmelze ausgeschöpft wurde, wurden

die tieferen Schichten für sich getrennt aufgehoben und untersucht. Von oben nach unten gehend, fand sich eine grau erstarrende Schmelze mit 34,10% Soda und 0,64% Eisen, dann eine braune mit 33,67% Soda und 1,69% Eisen, und im Konus eine schwarze Schmelze mit 30,48% Soda und 2,81% Eisen. Der Kochsalzgehalt war gleichmäßig 1,33%. Die Schmelze im Kathodenraum am Ende des Versuchs wies 27,27% Soda und 3,58% Eisen auf. Mehr als 17% Soda ergaben also unhomogene Schmelzen, die tieferen Partien sind sodareicher als der Durchschnitt, die oberen dagegen sind ärmer.

Das Maximum der Stromausbeute wird bei 17% Soda, d. h. bei dem Schmelzpunktsminimum der Mischung erreicht; darüber hinaus fallen die Ausbeuten schnell herunter, während umgekehrt schon bei Zusätzen von 8% bis zu 17% die Stromausbeuten (in der Höhe von 59—63%) diejenigen, die man mit Ätznatron allein erzielen kann, ganz wesentlich übertreffen. Die Durchschnitts-Stromausbeuten waren folgende:

Sodagehalt . . . . .	2	8	12	17	22	27½%
Stromausbeute . . . . .	25,57	59,25	62,91	63,03	53,82	40,12%

Diese Ergebnisse sind in graphischer Darstellung in dem Diagramm 2 wiedergegeben, in welchem auch zum Vergleich

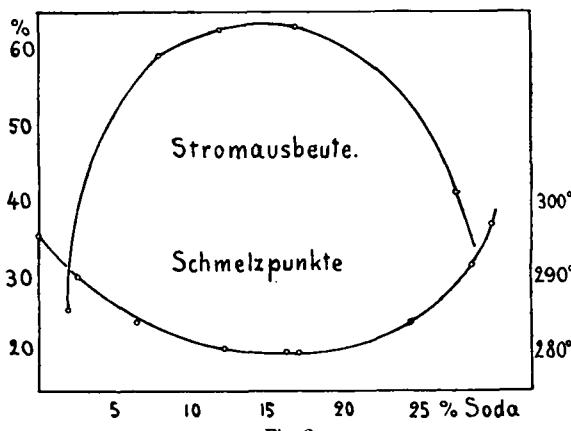


Fig. 2.

die Schmelzpunktserniedrigungen eingetragen sind. Es ergibt sich hierbei auf den ersten Blick, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Ausbeute und Zusammensetzung der Schmelze existiert.

Die Temperaturangaben, gemessen im Kathodenraum und im Anodenraum geben an, in welchen Temperaturgrenzen die Temperaturen gehalten werden konnten. In der Spalte „Grenztemperaturen“ habe ich zwei Temperaturen A und K eingetragen, deren Bedeutung folgende ist. Das eine Thermometer hing im Anodenraume, und zwar innerhalb des Elektrolysiertopfes. A zeigt nun die im Innenraum gemessene Minimaltemperatur an, bei welcher außen zwischen Kesselwand und Anode die Schmelze dick wurde bzw. einzufrieren begann. Der durch die Abkühlung der Luft bewirkte Temperaturabfall zwischen Innen- und Außentemperatur am Elektrolysiertopf beträgt also rund 15°. K bedeutet diejenige Temperatur, bei welcher in der Glocke (Kathodenraum) Anzeichen dafür bemerkbar wurden, daß die Schmelze zu heiß war, wodurch sich sofort die Natriumausbeute verschlechtert. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den Temperaturen im Anoden- und Kathodenraume zeigt, daß die Temperaturregulierung der Außentemperatur bei meinem Versuchsaarapparate immer noch einiges zu wünschen übrig ließ; demnach sind die angegebenen Ausbeuten vielleicht noch nicht ganz die höchsten erreichbaren.

Bei Betrachtung der unter „Grenztemperaturen“ angegebenen Zahlen fällt auf, daß bei dem tiefsten Schmelzpunkt, d. h. bei den Schmelzen mit 17% Soda, der Spielraum zwischen der Einfriertemperatur und der Überhitzungstemperatur größer ist als wie bei den Schmelzen mit weniger Soda, daß die Temperaturen aber bei den sodareichen Schmelzen so eng zusammenrücken, daß ein störungsfreier Betrieb mit guten Ausbeuten zur Unmöglichkeit wird.

Die Spannung zwischen den Elektroden betrug bei den Sodaversuchen im Mittel 6 Volt. Bei einer Durchschnittsausbeute von 60% erzeugt der Versuchsanapparat mit soda-haltigen Schmelzen (8–17% Soda) das Kilogramm Natrium mit 11,2 KW.-Std., während die Technik bei Ätznatron-schmelzen in ihren Apparaten 14,5 KW.-Std. aufwenden muß.

## B. Elektrolyse von Gemischen von Ätznatron und Kochsalz.

Außer Soda findet sich in technischem Ätznatron, abgesehen von etwas Eisen, als Verunreinigung noch Kochsalz vor. Das von mir zu der nachfolgenden Versuchsreihe verwendete Rohmaterial war fast vollständig kochsalzfrei, dagegen verarbeiten Natriumfabriken bisweilen auch schlechtes Ätznatron mit viel (bis zu 3%) Kochsalz. Bei länger dauernder Elektrolyse reichert sich natürlich der Kochsalzgehalt in der Schmelze weiter an, da der Zersetzungspunkt des Kochsalzes bei  $300^{\circ}$  (ähnlich wie der des Natriumcarbonates) um rund 1 Volt höher liegt, wie der des Ätznatrons. Solche Schmelzen arbeiten mit zunehmendem Kochsalzgehalte immer schlechter, und die Schmelze muß bald herausgenommen und aufgearbeitet werden.

Um auch diese Verhältnisse zu untersuchen, wurde zuerst wieder ein Diagramm der Schmelzpunkte aufgenommen.

Als Ausgangsmaterial diente ein reines Ätznatron von Merck (e natrio), welches aber 2,70% Soda enthielt. Die Schmelzen wurden 4–5 Stunden lang im Stickstoffstrom auf etwa 500° erhitzt, um alles Wasser zu entfernen, dann wurden Abkühlungskurven aufgenommen. Die gefundenen Mittelwerte aus mehreren Ablesungen sind folgende:

0,0 % NaCl	289,3°	7,06% NaCl	283,5°
2,72% „	286,9°	9,70% „	295,9
4,57% „	285,5°	15,60% „	315,1

Die] Kochsalzgehalte wurden  
gestellt. Die beistehende Figur 3  
durch Titration fest-  
gezeigt die Ergebnisse in  
graphischer Darstellung.  
Hierach findet keine  
Mischbarkeit der Salze in  
festem Zustande statt, die  
Salze bilden eine eute-  
katische Mischung, welche  
bei 283° schmilzt und 5  
Mol.-% Kochsalz oder 7,15  
Gew.-% davon enthält.  
Jenseits dieser niedrigsten  
Temperatur steigen die  
Schmelzpunkte wieder  
rasch an.

Kochsalz-%	Melting Point (°C)
0	290
4	288
6	283
8	285
10	295
12	305

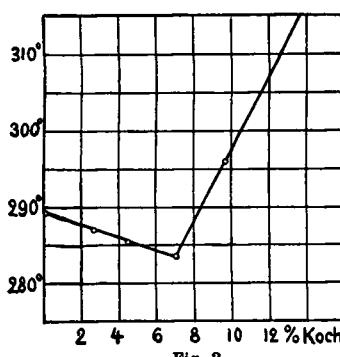


Fig. 2

Fig. 8  
sich auch mit der Elektrolyse von Ätznatron-Kochsalzmischungen beschäftigt, aber auch diese Versuche sind ziemlich wertlos. Die Elektrolyse wurde mit 100 g Schmelze und wieder mit viel zu großer Stromstärke (12 bzw. 20 Amp.) vorgenommen. Er konnte schließlich nur konstatieren, daß in Mischungen mit 25 bzw. 50% Kochsalz keine Chloorentwicklung an der Anode stattfand. Zunächst hat er die Löslichkeit von NaCl in NaOH feststellen wollen, indem er die Temperaturen ermittelte, bei welcher sich Kochsalzkristalle als Trübung aus der Schmelze ausschieden. Da er zu 70 g Ätznatron immer je 5 g Kochsalz zusetzte, so war er schon beim ersten Versuche jenseits des Eutektikums und konnte so die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Schmelzpunktskurve natürlich gar nicht finden.

## Schmelzversuche und Ergebnisse.

Die Versuche wurden genau so durchgeführt wie die früheren Versuche mit rohem Ätznatron und wie die der Soda-Reihe. Es kamen wieder 16 kg Schmelze zur Verwendung. Als Ausgangsmaterial diente ein außerordentlich reines, namentlich fast absolut kochsalzfreies (0,02% NaCl) Elektrolyt-Ätznatron der Gersthofener Werke, welches mir von den Höchster Farbwerken in liebenswürdigster Weise

zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das Ätznatron wurde bei den verschiedenen Versuchen in steigender Menge mit Kochsalz versetzt. Leider stieg bei der Dauer der Versuchsreihe (und dem wiederholten Einschmelzen) auch der Sodagehalt langsam an. Die Zusammensetzung der Schmelzen ergibt sich aus folgender Übersicht.

	Schmelze I	II	III	IV	V
NaOH . . .	98,00%	91,67%	89,27%	85,83%	81,85%
NaCl . . .	0,02	2,61	4,59	6,90	10,51
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	2,13	6,17	6,49	7,60	8,15
	100,15	100,45	100,35	100,33	100,51

Schon am Ende des ersten Versuches war die gebildete Soda im Bade auf 5,64% gestiegen, sie ist dann langsam weiter gewachsen.

Daß die Gesamtsumme an Natriumsalzen bei dieser Reihe stets über 100% beträgt (auch bei Schmelze I nach der Elektrolyse 100,35%), während sie bei der Sodareihe, mit Ausnahme der sodareichsten Schmelze stets unter 100% blieb, ist wohl kaum einem Zufall zuzuschreiben. Die Erklärung wird sich später ergeben.

Die Ergebnisse der Schmelzversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

### Schmelze I. 0,02% Kochsalz

Amp.-Min.	Natrium ausgeschieden g	Stromausbeute %	Spannung Volt	Temperaturen im		Grenztemperaturen •
				Kathodenraum •	Anodenraum •	
3 032	19,40	44,66	5,4—5,2	301—315	306—316	A = 306
2 310	10,50	31,72	5,2	310—319	312—317	
2 324	9,00	27,03	5,2—5,4	308—319	308—321	
2 250	7,50	23,29	5,2—5,3	306—319	308—322	K = 316
2 275	8,00	24,54	5,3	305—318	307—317	
2 300	6,00	18,21	5,4—5,5	306—320	305—320	
16 490	60,40	25,57				
Schmelze II. 2,61% Kochsalz.						
2 250	13,50	41,92	5,3	301—320	312—320	A = 307
2 400	16,80	48,86	5,3	307—311	304—313	
2 250	13,20	41,00	5,4	304—309	306—316	
2 250	9,0	27,88	5,2	300—318	305—320	K = 309
2 400	9,0	26,18	5,2	305—319	303—315	
2 250	9,0	27,88	5,2	304—314	305—311	
13 800	70,5	35,65				
Schmelze III. 4,59% Kochsalz.						
2 250	16,70	51,86	5,4—5,7	305—312	305—311	A = 311
2 250	14,40	44,71	5,7—5,8	305—311	304—310	
2 250	11,80	36,64	5,4—5,6	306—318	309—318	K = 311
2 250	11,50	35,71	5,4—5,8	305—318	306—317	
2 250	8,0	24,84	5,6	312—318	311—317	
2 250	12,8	39,75	5,6	310—317	309—317	
13 500	75,2	39,04				
Schmelze IV. 6,90% Kochsalz.						
2 250	18,6	57,76	5,6—5,7	303—312	304—313	A = 312
2 250	16,85	52,33	5,4—5,6	308—315	308—315	
2 250	13,70	42,54	5,3—5,4	308—312	304—312	K = 309
2 250	6,70	20,81	5,4	308—315	308—314	
2 250	7,50	23,29	5,4	303—315	304—317	
11 250	63,35	39,34				
Schmelze V. 10,62% Kochsalz.						
2 250	16,10	50,00	5,4—5,8	308—311	306—314	A = 315
2 250	14,50	45,33	5,7—5,8	309—319	310—318	
2 250	6,75	20,96	5,6	308—318	308—317	K = 308
2 250	6,50	20,18	5,6	315—324	317—323	
2 250	7,60	23,60	5,6	313—321	313—315	
2 250	8,70	27,02	5,6	312—319	311—319	

Wie die Tabelle zeigt, sind die erzielten Durchschnitts-Stromausbeuten bei allen Versuchen viel geringer wie bei der Sodareihe und auch wie bei Ätznatronschmelzen ohne Zusatz. Besten Falles können rund 39% Stromausbeute

<sup>6)</sup> Dissertation, München.

erhalten werden, und zwar mit Schmelzen, deren Zusammensetzung in der Nähe des Eutektikums liegt. Die Spannung ist im Mittel etwas niedriger (5,6 Volt) wie bei den anderen Schmelzen (6 Volt). Da bei den Kochsalzmischungen die niedrigste Schmelztemperatur fast genau dieselbe ist wie die der leichtest schmelzenden Sodamischung, so muß es sehr auffällig erscheinen, daß hier nur Ausbeuten erzielt werden, die beinahe nur halb so groß sind wie im anderen Falle. Wie ein Vergleich der Stromausbeuten bei den verschiedenen Schmelzen mit wechselndem Kochsalzgehalte zeigt, und wie aus nachstehendem Diagramm (Fig. 4) ersichtlich ist, wird zwar auch hier die größte Ausbeute mit dem niedrigst schmelzenden Gemische erhalten, bei den Kochsalzschmelzen macht sich aber irgendein anderer starker Einfluß geltend, welcher die Ausbeuten herunterdrückt.

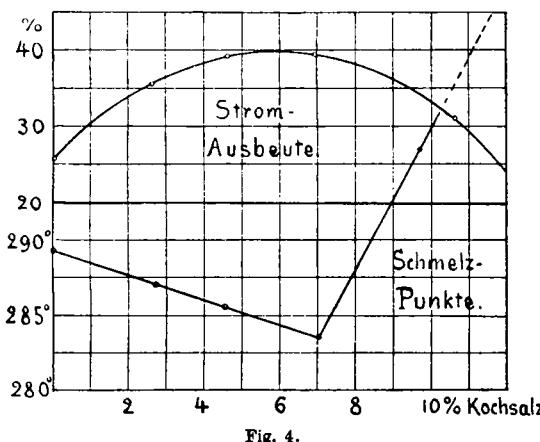


Fig. 4.

Betrachtet man die in der Spalte „Grenztemperaturen“ angegebenen Zahlen, so sieht man, daß bei steigendem Kochsalzzusatz die Grenzen zwischen äußerer Erstarrung und innerer Überhitzung immer näher aneinander rücken. Bei der kochsalzfreien Schmelze I beträgt dieses Arbeitsintervall 25°, bei Schmelze II 17°, bei III 15°, bei IV 12°, bei V 8°, d. h. man befindet sich bei den kochsalzreicherden Schmelzen, wenn das Bad eben noch flüssig gehalten wird, schon fast an der Grenze, wo die Überhitzung für das Natrium bereits deutlich in die Erscheinung tritt. Das Verhalten des abgeschiedenen Natriums in der Glocke ist bei Kochsalzschmelzen ein ganz anderes wie sonst. Sonst sammelt sich das Natrium in großen, ziemlich stark gekrümmten, mattsilberweißen Tropfen auf der Oberfläche der Schmelze; bei den Kochsalzschmelzen treten vielfach nur ganz kleine Kugelchen in der Schmelze auf, oder wenn sie sich sammeln, sind es flache, häufig spiegelblanker Tropfen, welche sich sofort längs des Glockenrandes hinziehen, beim Ausschöpfen den Löffel überziehen und durch die Löcher hindurchlaufen. Das Natrium läßt sich nur schwer ausschöpfen. Im Kathodenraume brennt das Natrium sehr leicht. Kühl man stärker, so überziehen sich die Natriumkugeln mit einer schwarzen Kruste und laufen nicht mehr zusammen. Das Arbeiten mit Schmelzen, welche mehrere Prozente Kochsalz enthalten, ist sehr unangenehm; die Überhitzungserscheinungen sind nicht zu vermeiden. Die schlechten Ergebnisse, welche in der Technik mit alten Schmelzen erzielt werden, in denen sich Kochsalz angereichert hat, werden durch vorliegende Versuche verständlich.

### C. Vorgänge bei der Elektrolyse von Ätnatron und von Gemischen mit anderen Natriumsalzen.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse von schmelzflüssigem Ätnatron sind von verschiedenen Seiten wiederholt untersucht worden, so daß die Verhältnisse ziemlich klar liegen.

Nach Le Blanc und Bergmann<sup>7)</sup> kann Ätnatron bei 400° in wenigen Stunden vollständig entwässert werden; eine meßbare Wasserabspaltung findet weder bei dieser Temperatur, noch bis zu 700° statt, d. h. die Dissoziation

$2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  findet nicht statt; auch verflüchtigt sich NaOH bis 700° nicht. Bei 400° bestehen, wie Le Blanc und Brode<sup>8)</sup> gezeigt haben, Natrium und Ätnatron, unverändert nebeneinander, erst bei über 450° setzt die Einwirkung des Metalls auf die Schmelze ein:  $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ . Auch Eisen und Nickel wirken auf die Schmelze ein, und zwar unter Wasserstoffentwicklung und Wasserabspaltung, beide aber auch erst über 400°.

Bei der Elektrolyse geschmolzenen Ätnatrons wird an der Kathode Natrium frei, an der Anode entstehen OH-Ionen. Durch Zusammentritt zweier OH-Ionen entsteht gasförmiger Sauerstoff und Wasser, welches sich in der Schmelze löst. In wasserfreien Schmelzen traten nur Na- und OH'-Ionen auf, und die Spaltung liefert, wie Lorenz und Sacheir<sup>9)</sup> bewiesen haben, nicht  $\text{Na}^-$ ,  $\text{H}^-$  und  $\text{O}^{--}$ -Ionen. Bei der Aufnahme von Zersetzungsspannungskurven wurde auch noch ein H'-Knickpunkt gefunden, dieser bleibt aber in ganz wasserfreien Schmelzen aus, d. h. eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode ist lediglich eine Folge einer Zersetzung von Wasser, welches in einer nicht genügend entwässerten Schmelze noch vorhanden ist; bei völlig entwässerten oder länger gebrauchten Schmelzen entwickelt sich kein Wasserstoff an der Kathode.

Je nach der Temperatur lösen sich größere oder kleinere Natriummengen in der Schmelze, diffundieren zur Anode hin und setzen sich dort mit dem entstandenen Wasser um, wobei Wasserstoff frei wird; es treten also im Laufe des Prozesses im Anodenraume Knallgasgemenge auf, die von Zeit zu Zeit durch Entzündung Explosions hervorrufen. Andererseits gibt der an der Anode freierwerdende Wasserstoff Veranlassung zu einer Natriumsuperoxydbildung; diese ist zwar weniger bedeutend wie bei Kalium, wo nach Le Blanc und Brode der ganze Anodensauerstoff zur Superoxydbildung verbraucht wird, aber auch bei Natriumschmelzen ist sie noch merklich und ist offenbar stark abhängig von der Temperatur. Le Blanc und Carriger<sup>10)</sup> fanden z. B. in sodahaltigen Schmelzen bei 300° 95% Ausbeute des erwarteten Anodengases (welches zu 95% aus Wasserstoff und 5% Stickstoff bestand), bei 500° nur 40%; die Superoxydbildung ist also bei 300° unbedeutend, bei höheren Temperaturen wächst sie aber rasch an. Dieses an der Anode gebildete Superoxyd kann bei seiner Verteilung in der Schmelze depolarisierend auf die Kathode wirken, jedenfalls aber setzt sich das in der Schmelze verteilte Natrium mit dem Superoxyd um:  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}$  und das gebildete  $\text{Na}_2\text{O}$  gibt mit dem an der Anode entstandenen Wasser wieder  $\text{NaOH}$ . Verbrennt Natrium im Kathodenraume, so entsteht ebenfalls  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , welches sich in der Schmelze löst.

Das abgeschiedene Natrium wirkt, wie schon angegeben, erst über 450° auf Ätnatron ein:  $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ . Aber auch unterhalb dieser Temperatur ist das Natrium nicht quantitativ auf der Schmelze schwimmend wieder zu finden, sondern es löst sich, vom Schmelzpunkt des Ätnatrons an mit der Temperatur steigend, in der Schmelze. Nach den Untersuchungen v. Hevesy<sup>11)</sup> liegen dabei echte Lösungen von Metall in Schmelze vor. Der Versuch, die Löslichkeit des Metalls durch Zusätze anderer Salze ( $\text{NaCl}$  usw.) herunterzudrücken, hatte nicht den gewünschten Erfolg. v. Hevesy hat nun Versuche angestellt, die Sättigungskonzentrationen für Natrium in Ätnatron bei verschiedenen Temperaturen festzustellen; er fand bei 480° 25,3 g Metall in 100 g NaOH, bei 670° 9,5 g, bei 800° 6,9 g. Danach würde die Löslichkeit also mit zunehmender Temperatur geringer. Diese Feststellung würde aber den Beobachtungen, die man von 300–500° macht, widersprechen. Die Versuche v. Hevesy sind unter starkem Druck und bei so hohen Temperaturen ausgeführt, wie sie bei der Natriumfabrikation nicht vorkommen. Sieht man in den Zahlen wirklich Sättigungskonzentrationen, dann müßte bei etwa 400–500° ein Umkehrpunkt in der Sättigung liegen, was sehr unwahrscheinlich ist. Ich glaube

<sup>8)</sup> Z. f. Elektrochem. 8, 697 (1902).

<sup>9)</sup> Z. anorg. Chem. 28, 385 (1901).

<sup>10)</sup> Z. f. Elektrochem. 10, 571 (1904).

<sup>11)</sup> Dissertat. Freiburg. Z. f. Elektrochem. 15, 529 (1909).

deshalb, daß man, nachdem Le Blanc und Brode gezeigt haben, daß Natrium von  $450^\circ$  ab aufwärts auf NaOH einwirkt, die Zahlen v. H e v e s y anders gedeutet werden müssen. v. H e v e s y hat nun selbst auch beobachtet, daß bei der Elektrolyse von Ätznatron mit steigender Temperatur die Mengen des abgeschiedenen Natriums geringer werden, z. B. bei  $315-340^\circ$  mit eingekapselter Kathode 27%, bei  $330-350^\circ$  12%, bei  $360-390^\circ$  0% Ausbeute. Auf seine Erklärung dieses Widerspruchs kann deshalb hier verzichtet werden. Dagegen hat derselbe Autor sehr wertvolle Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Natrium in Ätznatron angestellt. In 1 Stunde diffundierte über eine Strecke von 3 cm in 100 g NaOH

bei $320^\circ$	0,00 g Na	bei $370^\circ$	3,6 g Na
„ $330^\circ$	0,05 „	“ $400^\circ$	5,5 „
„ $340^\circ$	0,2 „	“ $450^\circ$	7,1 „
„ $350^\circ$	2,4 „	“ $500^\circ$	7,9 „

Bemerkenswert ist, daß hiernach etwas oberhalb  $340^\circ$  die Diffusion stark zunimmt, während sie unterhalb dieser Temperatur verschwindend gering ist. Hiermit stehen im besten Einklang die von H a c k s p i l l<sup>12)</sup> gemessenen Dampfspannungen des Natriums zwischen  $250$  und  $400^\circ$ . Dieselbe beträgt bei  $350^\circ$  erst 0,08, bei  $390^\circ$  0,21, während sie für Kalium bei  $360^\circ$  schon 2,13, bei  $400^\circ$  4,61 ist. Die schlechten Ausbeuten über  $350^\circ$  sind demnach hervorgerufen durch die zunehmende Löslichkeit des Metalles und die wachsende Diffusionsgeschwindigkeit des Metalles in der Schmelze. Daß bei rund  $350^\circ$  irgendein kritischer Punkt liegt, hat C a s t n e r schon herausgefunden. Auch Zersetzungsspannungsmessungen, die B e r g v e in unserem Institute ausgeführt hat, und die demnächst veröffentlicht werden, deuten bei jener Temperatur auf einen Knick.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich folgende Fingerzeige zur Erzielung guter Natriumausbeuten: Man muß bei der Elektrolyse die Temperatur auf alle Fälle unter  $350^\circ$  halten; bei je niedrigerer Temperatur man arbeitet, desto geringer wird die Löslichkeit und Diffusion des Natriums in der Schmelze, und desto weniger Sauerstoff löst sich an der Anode in der Schmelze. Setzt man den Schmelzpunkt des Ätznatrons z. B. durch Soda herunter, so werden, wie meine Versuche gezeigt haben, die Ausbeuten unter sonst gleichen Bedingungen noch um etwa 8% (von 55 auf 63) besser.

Da nun für je 2 Na, welche an der Kathode abgeschieden werden, an der Anode 1 Mol.  $H_2O$  entsteht, welches wieder 1 Na in NaOH überführt, so können theoretisch nur 50% Stromausbeute erzielt werden, wenn man nicht auf irgend eine Weise das Wasser teilweise an der Anode zu entfernen oder am Übertreten zur Kathode zu verhindern vermag. Ewa n<sup>13)</sup> hat ein Diaphragma aus Aluminiumoxyd und die Entfernung des Wassers an der Anode durch einen Luftstrom vorgeschlagen. Le Blanc und Brode haben jedoch vorher schon gezeigt, daß das Durchblasen von Luft nicht den gewünschten Erfolg hat. Die von uns angewandte Deckleinrichtung verhindert den Übertritt des Schaumes in den Anodenraum, und durch Heben der Anode werden beliebige Stromdichten und damit eine starke Erhitzung der Schmelze an der Anode erzielt, wobei ein Teil des Wassers verdampft. Der Erfolg ist, wie in der 1. Mitteilung dargetan, eine um 14,5% (von 41,18% auf 55,65%) höhere Ausbeute, als ohne diese Einrichtung.

Bei den kochsalzhaltigen Schmelzen liegen die Verhältnisse etwas anders. Die durch den Kochsalzzusatz erzielte

Schmelzpunktserniedrigung bewirkt, wie die Kochsalzreihe (Diagramm Fig. 4) zeigt, auch eine Ausbeutesteigerung; ein anderer bedeutender Einfluß setzt aber die sämtlichen Ausbeuten stark herunter. Dieser störende Einfluß kann nur darin bestehen, daß ein großer Teil des an der Anode sonst freiwerdenden Sauerstoffs hier in der Schmelze zurückgehalten wird und daß die so gebildeten höheren Sauerstoffverbindungen, welche in der Schmelze gelöst sind, einen großen Teil des entstehenden Natriums oxydieren. Man wird sich den Vorgang so denken müssen, daß in der Hauptsache nur OH-Ionen an der Anode entladen werden, da die Differenz der Zersetzungsspannungen von NaOH und NaCl bei  $300^\circ$  rund 1 Volt beträgt; es entweicht also Sauerstoff an der Anode. Die aufgewendete Betriebsspannung reicht aber auch aus, daß sich neben OH-Ionen gleichzeitig auch Cl<sup>-</sup>-Ionen entladen, die dann Hypochlorit bzw. Chlorat bilden, welche bei der vorhandenen Temperatur, namentlich in Gegenwart eines Superoxyds ( $Na_2O_2$ ) sofort wieder in NaCl und Sauerstoff zerfallen. Chlorat ist in der Schmelze nicht nachzuweisen. Dieser indirekt freiwerdende Sauerstoff gibt in der Schmelze Veranlassung zur Bildung von  $Na_2O_2$ , welches gelöst bleibt und eine entsprechende Menge des entstehenden Natriummétalles vernichtet. Die Wirkung des Kochsalzzusatzes besteht also praktisch darin, daß in solchen Schmelzen mehr Sauerstoff in der Schmelze frei wird. Die freiwerdende Gesamtsauerstoffmenge ist natürlich in Schmelzen mit und ohne Kochsalz dieselbe, in kochsalzfreien Schmelzen entweicht der größte Teil an der Anode in Luft, in kochsalzhaltigen wird ein großer Teil Sauerstoff in der Schmelze frei und oxydiert als Natriumperoxyd eine äquivalente Menge Natrium. Daher die schlechten Ausbeuten. Chlor wird unter normalen Verhältnissen nicht frei; die Anode wird nicht angegriffen. Mit obiger Erklärung stehen im Einklang die Beobachtungen über die eigenartige Natriumverbrennung in der Glocke und wohl auch der in den Analysen der Schmelze gefundene höhere Gesamtalkal Gehalt.

In der Technik könnten also wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn man das Ätznatron vor dem Eingießen sorgfältiger entwässerte, wenn man möglichst kochsalzfrees Ätznatron verwenden würde, wenn man den Schmelzpunkt durch einen mehrprozentigen Sodagehalt herunterdrückt und fleißig Temperaturmessungen mache, die bis jetzt für überflüssig angesehen werden, und wenn man auf die anodische Wasserentfernung mehr Wert legen würde.

Die jetzt an verschiedenen Stellen versuchte Natriumgewinnung durch Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes soll später ebenfalls untersucht werden.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es wurde die Erstarrungskurve von Ätznatron-Sodagemischen aufgenommen und verschiedene solche Gemische der Elektrolyse unterworfen. Bei einem Sodazusatz von 12—17% wurden die besten Ausbeuten in der Höhe von 63% erhalten.

Es wurde die Erstarrungskurve von Ätznatron-Kochsalzgemischen aufgenommen. Die Elektrolyse derartiger Salzgemische ergab aber wesentlich schlechtere Ausbeuten wie reine oder mit Soda versetzte Ätznatronschmelzen. Im besten Falle wurden 39% Stromausbeute erzielt.

Es folgt eine Erläuterung der bei der Elektrolyse von Ätznatronschmelzen, mit und ohne Zusätze, stattfindenden Vorgänge und ein Hinweis auf die Verbesserungsmöglichkeiten des üblichen technischen Verfahrens der Natriumgewinnung durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron.

[A. 31.]

<sup>12)</sup> Compt. rend. 154, 877 (1912).

<sup>13)</sup> D. R. P. 149 558 (1903).