

**448. Walther Hempel: Ueber die directe Gewinnung von krystallisirter Soda und Chlor aus Kochsalz mittelst des elektrischen Stromes.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf meine Veranlassung hat Herr Johann Fogh in meinem Laboratorium »die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von wässerigen Chloridlösungen« einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen und die erlangten Resultate zu einer Dissertation (Jena) benutzt. Als wichtigstes Ergebniss dieser Arbeit ist die Erkenntniss zu betrachten, dass es nicht zweckmässig ist, Metallchloride so zu zerlegen, dass sich leicht lösliche, chemische Verbindungen bilden, weil dann der elektrische Strom die gebildeten Producte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben, immer wieder zersetzt. Dies ist z. B. der Fall bei der Zerlegung des Chlornatriums unter Bildung von Natriumhypochlorit, oder bei Anwendung eines Diaphragmas unter Zersetzung in Chlor und Aetznatron. Fogh hat gezeigt, dass es jedoch wohl möglich ist, die Zersetzung von Chloriden unter vollständiger Ausnutzung des Stromes durchzuführen, wenn dabei schwerlösliche Körper entstehen. So lässt sich Chlorkalium und Chlornatrium in die entsprechenden Chlorate überführen. Es lässt sich unter Anwendung eines Diaphragmas Chlorkalium und Chlormagnesium in Chlor und feste Oxyhydrate spalten.

Da kohlensaures Natron und Natriumbicarbonat in einer gesättigten Lösung von Kochsalz schwerlöslich sind, so kam ich auf den Gedanken zu versuchen, ob sich nicht unter Einleiten von Kohlensäure Kochsalz direct in Soda und Chlor umsetzen liess. Diese Versuche wurden zu Anfang des Jahres 1889 gemacht vor der Veröffentlichung des Patentes von J. Marx (D. R. P. 46318), ohne dass ich von demselben irgend welche Kenntnisse hatte.

Marx hat sich einen Apparat patentiren lassen, in welchem unter Anwendung von aus Gittern oder Geflechten und Flüssigkeitsschichten gebildeten Diaphragmen, unter Einleitung von Kohlensäure, die Chloride der Alkalien in Chlor und Bicarbonate zerlegt werden sollen. Das gebildete Bicarbonat soll durch Vermischen mit gleichzeitig hergestellter Aetznatronlösung in Monocarbonat übergeführt werden. Er giebt ausdrücklich an, dass durch Zusatz von Kalk vermieden werden soll, dass die gleichzeitig eingeleitete Kohlensäure durch seine Flüssigkeitsdiaphragmen in die Anodenkammer diffundire.

Meiner Meinung nach kann die Wirkung von flüssigen Diaphragmen nur eine sehr mangelhafte sein, so dass der eigentliche Zweck dieser Einrichtung nicht erreicht wird.

Es ist mir gelungen, das von Marx angestrebte Ziel in anderer Weise sehr vollständig zu erreichen. Ich habe die Sache nicht eher

publicirt, weil ich erst ein Urtheil haben wollte über eine etwaige praktische Verwerthung.

Meine Versuche haben gezeigt, dass es nicht nur möglich ist, unter Einleitung von Kohlensäure, Kochsalz in Chlor und Natriumbicarbonat zu zerlegen, sondern dass man sogar den Process so führen kann, dass sich einerseits Chlor, andererseits krystallisirte Soda bilden.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich Thonzellen als Diaphragmen benutzt, es zeigte sich jedoch, dass dieselben sich sehr bald so verstopfen, dass der ganze Process ausserordentlich verlangsamt wird. Ebenso unbrauchbar erwiesen sich Pergamentpapier und thierische Haut, weil dieselben auf die Dauer der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und den Alkalien nicht zu widerstehen vermögen.

Asbestpappe, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln gebraucht, wurde nach einigen Tagen so weich, dass der geringste Flüssigkeitsdruck eine Durchlöcherung derselben hervorrief.

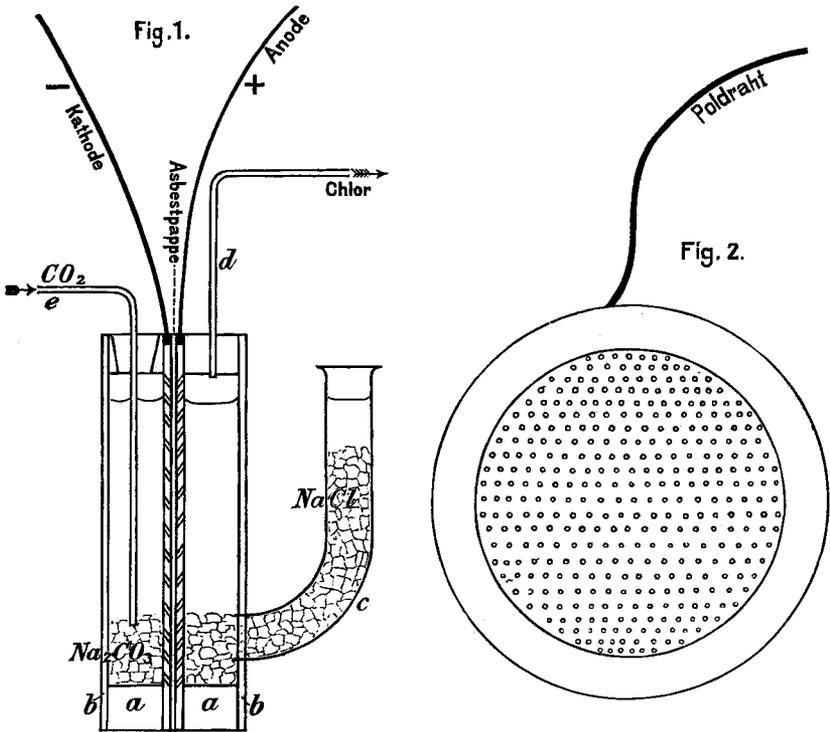


Fig. 1 zeigt die Anordnung des Apparates, mittelst welchem es möglich ist, den fraglichen Process durchzuführen; derselbe hat den Vorzug, dass er sich leicht in jeder Grösse würde ausführen lassen. Als Kathode dient ein durchlochtetes Eisenblech, als Anode eine durch-

lochte, dünne Kohlenscheibe. Die Löcher sind etwa 4 Millimeter weit und schief nach oben gebohrt, so dass Gasblasen leicht nach oben entweichen können. Beide Elektroden sind kreisförmig, der Rand ist etwa 3 Centimeter breit undurchlocht, um an der so gebildeten Ringfläche die Abdichtung zu ermöglichen (Fig. 2). Als Diaphragma dient eine Scheibe aus gewöhnlicher Asbestpappe, welche direct zwischen die Eisen- und Kohlenplatte geklemmt wird. Diese Anordnung bietet einerseits den grossen Vortheil, dass die Elektroden einander auf weniger als 1 Millimeter Entfernung genähert werden können, der elektrische Widerstand der Flüssigkeit daher fast verschwindend klein wird, dass andererseits die Asbestpappe eine so vollkommene Unterstützung erhält, dass ein Durchreissen durch den Flüssigkeitsdruck nicht mehr vorkommt. Nachdem der Apparat 8 Tage und Nächte in ununterbrochener Thätigkeit gewesen war, erwies sich das Diaphragma noch völlig brauchbar.

Mittelst zweier weiten Porzellanringe (a) und Glasscheibe (b) sind auf beiden Seiten der Elektroden Kammern gebildet. Das Ganze wird durch Schraubzwingen zusammengehalten, welche in der Zeichnung weggelassen sind. Die Abdichtung zwischen Glas, Porzellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe.

In die Glasscheibe, welche die Anodenkammer begrenzt, ist unten ein Loch gebohrt, in welches mittelst eines Gummiringes eine gut hineinpassende, gebogene weite Glasröhre (c) gesteckt ist.

Ein schwaches Glasrohr (d), welches in ein Loch des Porzellanringes der Anodenkammer passt, führt das gebildete Chlor ab. Der Porzellanring der Kathodenkammer hat oben eine weite Oeffnung, welche einerseits die Einführung eines Rohres zum Einleiten der Kohlensäure (e), andererseits das Herausnehmen der ausgeschiedenen krystallisirten Soda gestattet.

Führt man nur durch das Rohr c der Anodenkammer, so oft als nöthig, frisches Kochsalz in Stücken zu, und ersetzt man das mit der Soda abgeschiedene Wasser, so arbeitet der Apparat continuirlich, es scheidet sich ganz reine Soda und fast chemisch reines Chlor ab.

Obgleich der Process der Zersetzung in der Siedehitze besser geht, so ist es doch zweckmässig, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, weil die Löslichkeit der Soda sonst eine zu grosse ist.

Es sei besonders hervorgehoben, dass man die ganze Kathodenkammer aus Eisen herstellen kann, vorausgesetzt, dass man sie nur überall leitend mit dem Strom verbunden hat.

Der Apparat braucht eine Spannung von 3.2 Volt zur Zersetzung des Kochsalzes und 2.5 Volt zur Ueberwindung des Polarisationsstromes, welchen die in der mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung stehende Kohlenplatte mit der mit Soda gesättigten Kochsalzlösung stehenden Eisenplatte hervorruft. Die Gesamtspannung war dem-

nach 5.7 Volt. Der Polarisationsstrom hatte nur eine ganz wenig geringere Spannung, wenn man beide Elektroden aus Kohle machte.

Bei einer Stromstärke von 1.73 Ampère, die mit gewöhnlichen Bunsenelementen erzeugt waren, wurden 0.930 g Chlor pro Stunde abgeschieden.

Eine Pferdestärke zu 680 Volt Ampère gerechnet, würde der Apparat mit Dynamomaschinen betrieben, 64.5 g Chlor und 259.8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  pro Pferdestärke und Stunde abgeschieden haben.

Das Chlor wurde durch Auffangen in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jodes bestimmt, die angegebene Sodamenge ist dem Chlor äquivalent berechnet.

#### 449. Walther Hempel: Ueber die Bestimmung des Phosphors im Phosphorzinn.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wegen der unlöslichen Verbindung, welche die Phosphorsäure mit dem Zinnoxid eingeht, bietet die Analyse des Phosphorzinns besondere Schwierigkeiten. Der gebräuchliche Weg der Analyse der Phosphormetalle, indem man dieselben in Königswasser löst und mit Schwefelwasserstoff fällt, führt nicht zum Ziel, weil immer ganz erhebliche Quantitäten von Phosphor in dem Schwefelwasserstoffniederschlag als phosphorsaures Zinnoxid mit abgeschieden werden, wie nachfolgende Beleganalysen lehren. Phosphorzinn lässt sich jedoch mit Leichtigkeit analysiren, wenn man dasselbe nach Art des Wöhler'schen Chloraufschlusses bei der Fahlerzanalyse mit Chlor behandelt, das gebildete Zinnchlorid und Phosphorpentachlorid in etwa 10 ccm concentrirter Salpetersäure auffängt. Spült man die Apparate mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Wasser nach, so fällt keine Spur von Zinnoxid aus. In der so erhaltenen Lösung lässt sich die Phosphorsäure mit Molybdänsäuremischung in der gewöhnlichen Weise direct fallen und bestimmen. Nimmt man verdünntere Salpetersäure, so fällt 1 Theil der Phosphorsäure mit dem Zinnoxid aus, die Resultate werden zu niedrig.

Ein Phosphorzinn ergab nach alter Methode  
0.05 und 0.12 pCt. Phosphor  
nach der oben beschriebenen

1.7 und 1.6 pCt. Phosphor.