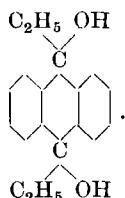
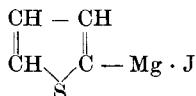


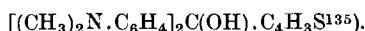
carbinol), 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol¹³⁰) (Bildung von β , γ -Pulenenonderivaten), Carvon und Dihydrocarvon¹³¹), Carvenon und Pulegon¹³²), Fluorenon¹³³) (Bildung von Alkylfluorenolen) und Anthrachinon¹³⁴), mit Äthylmagnesiumbromid Bildung von ms-Diäthyldioxydihydroanthrachinon



Endlich sei erwähnt, daß das Thienylmagnesiumjodid



in den meisten Fällen, wie Phenylmagnesiumjodid reagiert; mit Michlers Keton entsteht das Thiophengrün



Die elektrische Reduktion des Aluminiums, ein Laboratoriumsexperiment.

Von Fr. Bock.

Eingeg. den 17./4. 1909.

Der Zweck des Nachfolgenden soll sein, die Schwierigkeiten zu beschreiben, die bei einem Versuche entstehen, eine Lösung von Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes nach dem Hall-schen Patente in geschmolzenen Kryolith zu verwandeln und zu zeigen, wie die hierbei auftretenden Schwierigkeiten bis zu einem gewissen Grade überwältigt werden können. Dieses Experiment wurde zuerst in der vollen Erwartung ausgeführt, daß man wieder zu den von H a b e r und G e i p e r t erzielten Resultaten gelangen würde, aber, nachdem sich nach zahlreichen Versuchen herausgestellt hat, daß dieses unmöglich der Fall sein kann, dürfte ein Bericht über diese Versuche allgemeines Interesse bieten, namentlich aber für diejenigen, welche vielleicht den gleichen Schwierigkeiten begegnet sind.

Der elektrische Strom, der bei den folgenden Experimenten zur Anwendung gelangte, wurde einem 25 Kilowatt-Transformator mit veränderlicher Voltstärke zum Schmelzen des Kryoliths bei Beginn und einer 25 Kilowatt-Dynamomaschine zur Elektrolyse entnommen. Die beiden Wicklungen des Ankers der Dynamomaschine können ent-

weder in Reihen verbunden werden, indem sie auf diese Weise eine Stromstärke von 25 Volt ergeben, oder aber parallel geschaltet werden, in welchem Falle sich die Voltstärke um die Hälfte vermindern würde. Schließlich kann aber auch eine Wicklung überhaupt fortgelassen werden.

Die Hauptschwierigkeit bei dem Experiment soll nunmehr beschrieben werden. Wenn man Kryolith, welcher mit 20% seines Gewichtes an Aluminiumoxyd vermischt ist, in einen Achesonschen Graphitschmelztiegel einschmilzt, wobei der Schmelztiegel die eine Elektrode bildet, und ein Graphitstab die andere, so wird der direkte Strom abgelenkt. Anfangs ist der Strom sehr stark, aber sehr bald sinkt derselbe beinahe auf Null. Gleichzeitig entsteht eine eigentümliche Wirkung auf die Anode, welche im folgenden daher „Anodeneffekt“ genannt werden soll. Es hat nämlich den Anschein, als ob an der Stelle, wo die Anode in den geschmolzenen Kryolith eintaucht, diese von einer feinen Gas- schicht bedeckt wird, welche die Anode gleichsam von dem Kryolith trennt.

Diese Wirkung ist ähnlich der von W ö h l e r beobachteten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, jedoch mit dem Unterschied, daß sich Kryolith beim Ein- und Ausschalten des Stromkreises in keiner Weise ausscheidet. Die Erscheinung des geschmolzenen Salzes, das nicht an der Anode haftet, erinnert an das Aussehen des „sphäroidalen Zustandes“. Jedenfalls ist die Gegenwart von Gas an der Anode auf Freiwerden von Sauerstoff aus dem Aluminiumoxyd zurückzuführen, welches sich mit dem Kohlenstoff verbindet, um Kohlenstoffmonoxyd oder -dioxyd zu bilden. Das folgende Experiment möge als Beispiel dienen:

Experiment I.

Anode. — Achesongraphitstab 5 cm Durchmesser.

Tiegel. — Achesongraphit, 10 cm innerer Durchmesser, 6 cm tief, Wandstärke 1,75 cm. Das Übrige bestand aus einem Graphitblock, in welchen Kupferverbindungen eingeschraubt waren. Der Tiegel selbst war mit Kohlen umpackt und wurde mittels Asbestplatten festgehalten.

Kryolith. — Natürlicher Kryolith mit 20% seines Gewichtes Aluminiumoxyd vermischt.

Der Kryolith wurde mittels Wechselstroms geschmolzen, worauf der Schmelzprozeß mit Gleichstrom weiter geführt wurde.

Die Temperatur wurde durch ein thermoelektrisches Element, welches in ein Graphitrohr eingebaut war, gemessen.

Zeit	Ampère	Volt	Temperatur	Bemerkungen
3 : 03	270	12,0	910°	
3 : 05	250	13,0	910°	10 g Al_2O_3 zugefügt
3 : 06	180	—	—	
3 : 07	240	12,5	880°	
3 : 25	390	13,0	—	10 g Al_2O_3 hinzugefügt.
3 : 29	300	11,8	—	„Anodeneffekt“
3 : 32	—	—	—	

Dieses Experiment ist wegen der Elektrolyse bei dieser Tiegelbeschaffenheit charakteristisch. Offenbar reichte der zu Beginn der Schmelzung verwendete Wechselstrom nicht zur Erreichung der notwendigen Temperatur aus. Dasselbe Resultat wurde

¹³¹ H. R u p e und F. E m m e r i c h , a. a. O. **41**, 1393.

¹³² Dieselben, a. a. O. **41**, 1750.

¹³³ D a u f r e s n e , Bll. Soc. chim. [4] **1**, 1233.

¹³⁴ L. C l a r k e , Berl. Berichte **41**, 935.

¹³⁵ V. T h o m a s , Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 642.

mit künstlichem Kryolith, welcher aus einer Mischung von Aluminium und Natriumfluorid bestand, erzielt. Die anderen Experimente mit derselben Tiegelbeschaffenheit mögen, da diese dieselben Resultate zeigten, unerwähnt bleiben.

Zu dem nächsten Experiment wurde ein Tiegel von genau derselben Beschaffenheit verwendet, wie er von Haber und Geipert gebraucht wurde, und der aus einem Graphitblock angefertigt wurde. Der Durchmesser des Tiegels betrug oben 138 mm und am Grunde 113 mm. Die Höhe des Tiegels war 70 mm. Die Elektrode hatte einen Durchmesser von 50 mm. Zur Verwendung gelangte natürlicher Kryolith, der zu Anfang 10% Aluminium enthielt.

Experiment II.

Kryolith mittels Gleichstrom geschmolzen.

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
12 : 46	300	12,0	
12 : 50	350	12,4	
12 : 55	270	—	
1 : 05	280	11,6	
1 : 10	280	11,8	
1 : 15	275	—	
1 : 20	275	15,0	„Anodeneffekt“

Frischer Kryolith aufgegeben, geschmolzen mit Wechselstrom unter Hinzuziehung von Gleichstrom.

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
1 : 34	400	10,5	
1 : 37	400	10,5	
1 : 40	400	—	10 g Al_2O_3
1 : 42	400	11,0	10 g Al_2O_3
1 : 53	400	—	10 g Al_2O_3
2 : 05	100	12,7	10 g Al_2O_3

„Anodeneffekt“. — Der geschmolzene Kryolith wurde ausgegossen und frischer zugefügt.

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
2 : 30	400	11,0	
2 : 32	400	11,4	
2 : 35	400	11,4	„Anodeneffekt“

Der Kryolith wieder entfernt und frischer an seine Stelle gesetzt.

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
2 : 58	400	10,0	
3 : 00	350	9,9	
3 : 04	400	9,9	10 g Al_2O_3 hinzugefügt.
3 : 06	400	11,0	
3 : 08	400	10,1	
3 : 10	400	11,1	
3 : 13	400	11,1	
3 : 20	400	11,1	

Frischer Kryolith zugefügt:

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
3 : 25	380	—	
3 : 25	380	—	„Anodeneffekt“

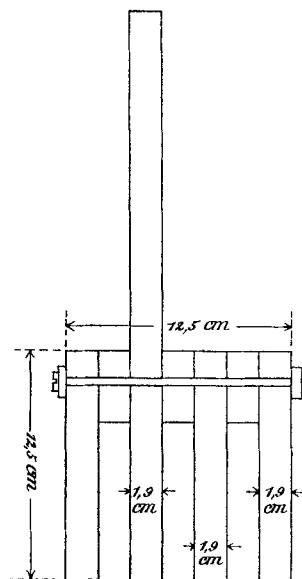
76 g Aluminium befanden sich auf dem Boden des abgekühlten Tiegels, was einem Stromnutzeffekt von 36% entspricht.

Offenbar war dieses ein kleiner Fortschritt gegenüber dem kleineren Tiegel. Es ist darauf hinzuweisen, daß jederzeit frischer Kryolith aufgegeben wurde, so daß die Elektrolyse bereits in dem Tiegel immer wieder für eine kurze Zeit stieg. Ein Wechseln der Anode vermag diesen Effekt nicht hervorzubringen. Der Tiegelinhalt ist nach dem Experiment

immer nachgedunkelt, und ein schwacher Geruch nach Acetylen weist auf die Anwesenheit von Carbide hin.

Es wurde festgestellt, daß der Zusatz weder von Natriumfluorid, noch von Aluminiumfluorid die Wirkung des höher steigenden Stromes in dem Maße besitzt, wie dies beim natürlichen Kryolith der Fall ist. Auch wurde ein Versuch mit einer Kohlenanode gemacht; das Resultat war aber, daß sich der „Anodeneffekt“ sogar früher zeigte als beim Graphit.

Bei einem anderen ähnlichen Experiment, bei dem die Temperatur ungefähr 1100° betrug, und eine Anode nach Haber und Geipert von 66 mm Durchmesser Verwendung fand, wurden keine besseren Resultate erzielt. In diesem Falle verdickte sich das Schmelzbad allmählich, etwa eine halbe Stunde nach Beginn der Elektrolyse, und der



Strom nimmt allmählich ab, wenn endlich der „Anodeneffekt“ erscheint. Genau 30 g Aluminium wurden bei diesem Experiment erhalten, was einer Stromausbeute von 38% entspricht.

Es sei noch bemerkt, daß die Experimente mit den größeren Tiegeln bessere Resultate ergaben als die mit den kleineren Tiegeln. Dies kann auf den Gedanken bringen, daß, wenn die Tiegel groß genug gemacht werden, die Schwierigkeiten, die man mit den kleineren Tiegeln hatte, von selbst verschwinden werden; es müßte also die kleinste Größe eines Tiegels, in welchem die Elektrolyse befriedigende Resultate ergeben soll, erst durch Versuche gefunden werden.

Demzufolge wurde aus einer Graphitplatte ein Tiegel hergestellt, der zwischen zwei Eisenbändern festgeklemmt und mittels eines Kleisters aus Kohlenmehl, Wasser und Melasse undurchlässig gemacht war. Vor dem Gebrauch wurde dieser Tiegel alsdann gut getrocknet. Seine inneren Abmessungen betrugen 14 cm × 20 cm. Die Anode bestand aus vier Graphitanoden von 5 cm Durchmesser.

Der „Anodeneffekt“ erschien in diesem Falle wie immer vorher, und 650 Amp. war der höchste

Stand der Stromstärke während eines Experiments. Dieses ist offenbar nicht viel mehr als die Hälfte von dem, was vier Elektroden leisten würden. Ein anderer Übelstand bei dieser Anordnung war, daß der Kryolith nur an den Anoden flüssig wurde und sich allmählich in den Ecken sammelte und dort fest wurde.

Augenscheinlich muß die Anode gleichmäßiger über die Oberfläche der Kathode verteilt werden, so daß sich der schmelzende Kryolith in allen Teilen des Tiegels halten kann. Sobald die Leiter eine etwas größere Querschnittsfläche besitzen, werden sie von der Anode vollgefüllt, wie dieses obenstehende Figur zeigt.

Die Elektrode besteht aus vier Graphitplatten, welche 1,9 cm dick sind, und deren Gesamthöhe und -breite je 12,5 cm beträgt. Die Kathode besteht aus einem Gefäß von viereckigem Querschnitt, deren Seitenwände 17,8 cm breit sind, und die aus Graphitplatten von derselben Stärke angefertigt wurden. Das folgende Experiment wurde mit dieser Anode ausgeführt.

Experiment III.

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
1 : 35	—	—	Wechselstrom verwendet.
2 : 00	500	—	Gleichstrom. Kryolith schmilzt nur unter 2 Platten.
2 : 02	550	10,7	
2 : 08	600	—	20 g Al_2O_3 hinzugefügt.
2 : 15	670	—	
2 : 16	200	—	„Anodeneffekt“. 20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 20	600	—	
2 : 22	750	—	
2 : 23	850	10,0	20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 27	—	—	20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 30	910	9,9	Numehr Kryolith unter 3 Platten geschmolzen. 20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 34	950	—	
2 : 37	—	—	„Anodeneffekt“. 20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 39	1000	—	
2 : 41	1000	—	
2 : 45	—	—	„Anodeneffekt“. 20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 49	840	—	
2 : 50	—	—	20 g Al_2O_3 . Kryolith schmilzt unter allen Platten.
2 : 54	—	—	20 g Al_2O_3 zugefügt.
2 : 56	—	—	„Anodeneffekt“.
2 : 58	900	—	Al_2O_3 zugefügt. „Anodeneffekt“ nur an einigen Platten.
3 : 00.	930	—	„Anodeneffekt“. 20 g Al_2O_3
3 : 06	1000	—	
3 : 08	—	—	20 g Al_2O_3
3 : 12	1040	—	20 g Al_2O_3
3 : 14	—	—	20 g Al_2O_3
3 : 15	1000	10,0	
3 : 18	—	—	20 g Al_2O_3
3 : 21	950	—	20 g Al_2O_3
3 : 22	900	9,1	

Zeit	Stromstärke	Volt	Bemerkungen
3 : 23	—	—	20 g Al_2O_3 . Zu hoher Hitzegrad; Stromstärke wird vermindert.
3 : 27	810	9,4	
3 : 33	—	—	20 g Al_2O_3
3 : 35	950	8,4	
3 : 37	—	—	20 g Al_2O_3
3 : 41	900	8,8	Elektrolyse erscheint kräftiger.

Bis zu diesem Punkte wurden über 2 kg Kryolith geschmolzen. Eine Schicht Aluminium hatte sich an einer Stelle gesammelt, ungefähr so tief, wie der Kryolith, und dieser wurde fortgeschmolzen.

Das Experiment wurde hier deshalb unterbrochen, weil kein Kryolith zum Schmelzen mehr vorräzig war, um das bereits erhaltene Aluminium zu decken.

Damit in der Nacht die Abkühlung erfolgen konnte, wurde der Tiegel zerstört, und man erhielt 260 g Aluminium, bestehend aus einem großen Stück von ungefähr 220 g und mehreren kleineren Stücken.

Dieses entspricht ungefähr einer Wirkung von 49% Amp.-Stunde.

Aus diesem Experiment ist ersichtlich, daß, obgleich der „Anodeneffekt“ störend erscheint, nichtsdestoweniger ein zufriedenstellendes Resultat erzielt wurde. Dies scheint sowohl in der Form der Anode als auch in der größeren Beschaffenheit des Elements seinen Grund zu haben.

Wie unter Rubrik „Bemerkungen“ ausgeführt ist, kann der „Anodeneffekt“ immer nur auf einer Seite vorhanden sein, und auf diese Weise bleibt die Elektrolyse auf den unberührten Teil beschränkt, während sie auf der anderen Seite verschwindet, indem man Aluminiumoxyd hinzufügt und die Lösung mit einem Graphit- oder Eisenstift umröhrt.

Der Strom war kräftig genug, um die gewünschte Temperatur aufrecht zu erhalten, ohne jede andere Isolierung als eine Schicht Ziegel. Die Temperatur wurde nicht gemessen, man nimmt jedoch an, daß sie 1000° betrug.

Da der Zweck dieser Arbeit darin lag, ein Element zu finden, in dem die Reduktion, wie bei dem Laboratoriumsexperiment, in einem kleinen Tiegel ausgeführt werden konnte, so wurden weitere Experimente für unnötig gehalten. Obige Versuche wurden in dem elektrochemischen Laboratorium des Massachusetts Institute of Technology von M. de K a y T h o m p s o n ausgeführt. [A. 74.]

Antimon.

Von HERMANN SCHELENZ.

(Eingeg. 7./1. 1909.)

In dem amerikanischen „Druggists Circular“ vom September vorigen Jahres ward eine Erklärung des gedachten Worts mitgeteilt, die Prof. J. U. L l o y d in dem „Eclectic Medical Gleaner“ gegeben hat. Nach ihm hat ein Mönch, der in mittelalterlicher Zeit wie es damals Mode war, alchemistische Experimente angestellt hatte, ein