

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 65—72

Aufsatzteil

10. Februar 1914

Studien über die Gewinnung von Natrium. I.

BERNHARD NEUMANN und SIGURD GIERTSEN.

(Mitteilung aus dem Chem.-Techn. und Elektrochem. Institute der Techn. Hochschule in Darmstadt.)

(Eingeg. 3./11. 1913.)

I. Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron.

Trotzdem jährlich mehrere Tausend Tonnen metallisches Natrium durch Elektrolyse geschmolzenen Ätznatrons hergestellt werden, ist in der Literatur nur wenig über die Art der technischen Gewinnung dieses Leichtmetalles und über die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse zu finden. Es schien uns deshalb angezeigt, in einem größeren Versuchsapparate die bei der elektrolytischen Erzeugung von Natrium auftretenden Erscheinungen etwas näher zu studieren.

Geschmolzenes Ätznatron hat zuerst D a v y 1808 elektrolysiert und auf diese Weise zuerst metallisches Natrium hergestellt. Nach D a v y beschäftigten sich noch H i t t o r f und J a n e c z e k mit der Elektrolyse geschmolzener Ätzalkalien; von rein technischen Gesichtspunkten aus behandelte aber erst H. Y. C a s t n e r¹⁾ im Jahre 1890 diese Frage und arbeitete zu diesem Zwecke eine Apparatur aus, die bis heute maßgebend für die industrielle Gewinnung des genannten Leichtmetalles geblieben ist. Damit war eigentlich das Problem der technischen Natriumgewinnung durch elektrolytische Zerlegung von Ätznatron gelöst.

Eine Abänderung des Castnerschen Apparates hat später (1899) B e c k e r²⁾ angegeben; er will durch einen über der Kathode angeordneten flachen, umgekehrt trichterförmigen Sammler das gebildete flüssige Metall abziehen. Demselben Zwecke, das Metall der Einwirkung der Schmelze zu entziehen und es rasch zu entfernen, sollen die von R a t h e n a u und S u t t e r³⁾ vorgeschlagenen „Berührungselektroden“ dienen. Außer diesen Angaben in den Patentschriften ist über die in der Technik angewandte Apparatur kaum etwas bekannt geworden. Dagegen sind einige Vorschläge gemacht worden, die Elektrolyse nicht mit reinem Ätznatron, sondern mit Gemischen von Ätznatron und anderen Natriumsalzen vorzunehmen; so hat sich B e c k e r⁴⁾ die Zersetzung eines Gemisches von Soda und Ätznatron (bzw. Soda und Kochsalz), und S c h o l l⁵⁾ die eines Gemisches von gleichen Teilen Ätznatron und Schwefelnatrium schützen lassen.

Weniger spärlich wie die technischen Angaben sind die Veröffentlichungen, welche sich mit den inneren Vorgängen bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalihydroxyden beschäftigen. Hier sind namentlich Arbeiten von L e B l a n c und von L o r e n z mit ihren Mitarbeitern, von v. H e v e s y und von anderen zu nennen. Auf diese Arbeiten soll aber hier zunächst nicht eingegangen werden, weil sich hierzu noch in einer zweiten Mitteilung Gelegenheit finden wird, wo über die Elektrolyse von Gemischen von Ätznatron und andern Salzen berichtet werden soll.

In der vorliegenden I. Mitteilung handelt es sich zunächst um die Konstruktion eines brauchbaren Versuchsapparates und um die Beobachtung der Erscheinungen, die bei der Durchführung der Elektrolyse in größerem Maßstabe auftreten, und die für den Betrieb und das Ausbringen wichtig sind.

Für derartige Versuche liefert die C a s t n e r s c h e Patentschrift schon einige wichtige Fingerzeige. Es heißt dort: „Versuche haben den Beweis geliefert, daß zur Sicherung irgend eines praktisch wertvollen Ergebnisses aus der Elektrolyse von Ätznatron oder Kali es absolut notwendig ist, daß die Temperatur so niedrig als möglich gehalten, dabei aber die flüssige Beschaffenheit des Elektrolyten gesichert wird. Bei Temperaturen, die den Schmelzpunkten entsprechen, absorbiert sowohl Ätznatron wie Ätzkali, während sie der Elektrolyse ausgesetzt werden, bis zu einem gewissen Grade sowohl das Alkalimetall, wie Sauerstoff, und selbst schon bei geringen Temperaturerhöhungen nimmt dieses Absorptionsvermögen schnell zu und wird schließlich bei einer höheren Temperatur so groß, daß die Produkte der Elektrolyse ebenso schnell absorbiert werden, als sie sich bilden, so daß praktisch eine Zersetzung nicht erhalten wird. Um eine entsprechende Ausbeute an Alkalimetall für den angewendeten Strom zu sichern, ist es notwendig, daß die Temperatur des Elektrolyten nicht über 20° der entsprechenden Schmelzpunkte des angewendeten Ätzalkalis steigen gelassen wird, d. h. bei Behandlung von Ätznatron, welches einen Schmelzpunkt von etwa 310° hat, sollte für den Elektrolyt die Temperatur unter 330° erhalten werden.“ C a s t n e r gibt auch an, daß es möglich ist, „den elektrischen Strom und die Menge des den Elektrolyt bildenden Ätzalkalis so zu regeln, daß die richtige Temperatur in einem vorher geschmolzenen Bade ohne äußere Erhitzung aufrecht erhalten wird.“

Diese Angabe Castners über die Einhaltung einer ganz bestimmten niederen Temperaturgrenze ist der Kernpunkt des ganzen Verfahrens.

Der Schmelzapparat.

Für die Konstruktion eines für Laboratoriumszwecke dienenden Schmelzapparates für die Natriumgewinnung diene als Vorbild die Zeichnung des Natriumapparates von C a s t n e r. Die Einrichtung des C a s t n e r s c h e n Apparates zeigt die Fig. 1. Der Schmelzkessel A ist von einem von Mauerwerk umschlossenen Heizraume umgeben. B ist die Kathode, welche von unten in den Schmelzkessel eingeführt ist, sie trägt oben einen zylindrischen Kopf, welcher in einem Abstände von der dicken rohrförmigen Anode umschlossen wird. Innerhalb des Anodenraumes ist die mit einem Deckel versehene Glocke D isoliert aufgehängt, an die sich nach unten ein Drahtzylinder E anschließt, welcher als eine Art Diaphragma zwischen Anode und Kathode eingeschaltet ist. Die Schmelze im Kessel wird durch Gasheizung flüssig gehalten. Das an der Kathode aufsteigende Natrium und der event. entstehende Wasserstoff sammeln sich in der Glocke D, der an der Anode auftretende Sauerstoff entweicht durch die Öffnung F. Schmelzkessel, Anode und Glocke sind voneinander durch Asbestplatten isoliert, ebenso die Kathode am Boden des Kessels durch erstarrtes Ätznatron.

Aus einigen Vorversuchen ergab sich sofort, daß ein Versuchsapparat in nicht zu kleinen Abmessungen gehalten werden durfte, wenn Ergebnisse erzielt werden sollten, welche einigermaßen die Verhältnisse beim technischen Großbetriebe widerspiegeln. Wir sind so schließlich zu einem Schmelzkessel von 31,5 cm Durchmesser gekommen, welcher 16 kg Schmelze faßte. Der ursprüngliche Apparat von C a s t n e r war etwa 45 cm weit und 60 cm hoch. Andere Autoren, z. B. v. W a r t b u r g⁶⁾, haben für ihre Versuche meist so kleine Apparate benutzt, daß von ihnen die hauptsächlichsten Erscheinungen nicht beobachtet

¹⁾ D. R. P. 58 121 (1890).

²⁾ D. R. P. 104 955 (1899).

³⁾ D. R. P. 96 672 (1896).

⁴⁾ Amer. Pat. 663 719.

⁵⁾ Amer. Pat. 679 997.

⁶⁾ Dissertation, München.

werden konnten; der Wert derartiger Miniaturversuche ist ein sehr geringer.

Unser erster Schmelzapparat bestand aus Blech; die Kathode war aus Achesongraphit gefertigt, da Becker

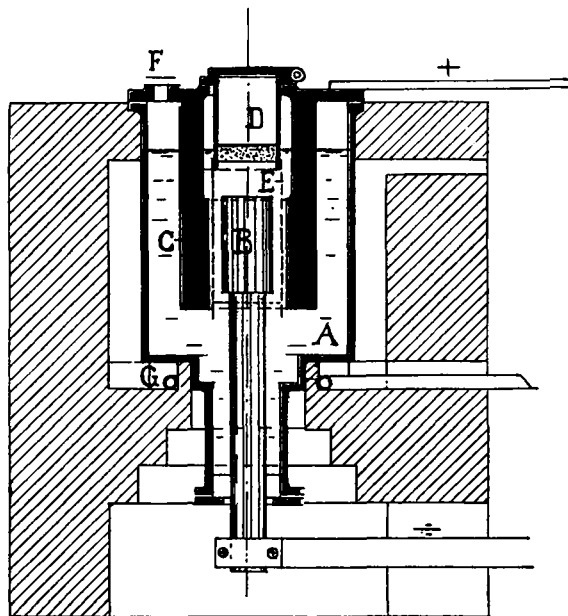


Fig. 1.

angibt, daß auch Kohle verwendbar sei. Die Schmelze sollte durch Widerstandserhitzung in Fluß gehalten werden. Nach einer Betriebsdauer von 10 Minuten war die Kathode vollständig zerstört.

Darauf wurde ein gußeiserner Schmelzkessel in Verwendung genommen, der die Form hatte, wie sie Fig. 2 zeigt.

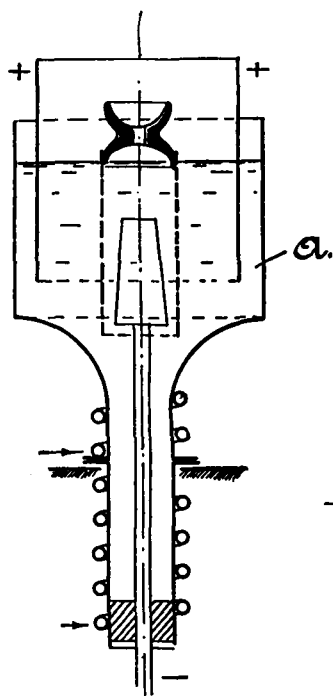


Fig. 2.

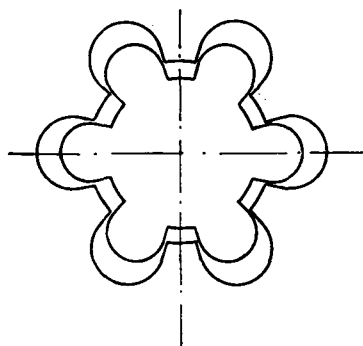


Fig. 3.

die in der Figur wiedergegebene Form, weil man glaubte, so das abgeschiedene Natrium der Einwirkung des Elektrolyten möglichst schnell entziehen zu können. Die Kathode bestand aus Gußeisen, sie war schwach konisch gehalten, um das Aufsteigen des Natriums zu erleichtern. Als Anode diente ein ringförmig gebogenes Nickelblech, das Eisen sehr schnell bei Stromdurchgang zerstört wurde. Die Schmelze wurde durch mehrere untergestellte Brenner in Fluß gehalten. Im

Anodenraume hing ein in ein Eisenrohr eingeschlossenes Thermometer bis in die Schmelze.

Es wurde mit diesem Apparate gefunden, daß sich zwar Natrium bildete und abschied, die Kügelchen wollten aber nicht zusammenlaufen (die Temperatur im Anodenraume betrug 320°), sie oxydierten sich leicht. Erst wenn die Temperatur so weit fiel, daß die Schmelze dickflüssig wurde, vereinigten sich die Natriumkügelchen. Dabei schäumte die

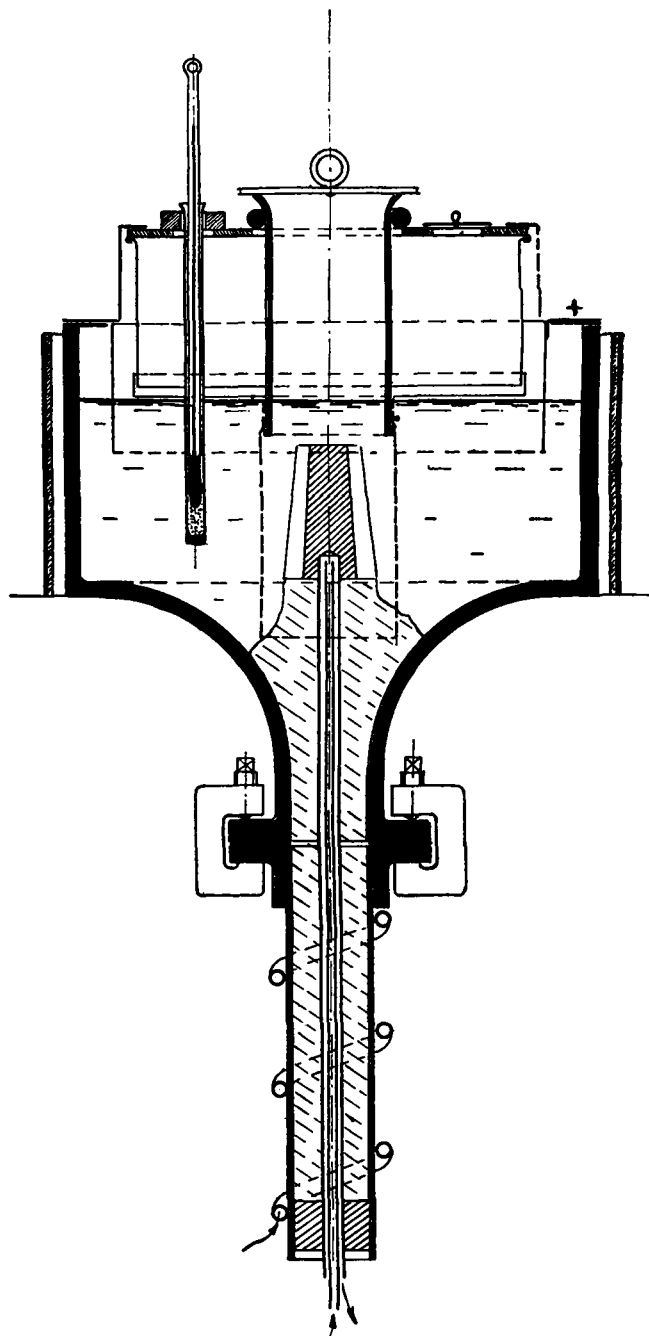


Fig. 4.

Schmelze. Durch die unzweckmäßige Form der Glocke wurde Schmelze und Natrium in den Anodenraum gedrückt, wodurch heftige Explosionen hervorgerufen wurden.

Diese Form der Glocke wurde daher verlassen und später nur noch mit zylindrischen Glocken gearbeitet. Um die Temperatur an der Kathode herunterzubringen, wurde ein Kathodenkopf mit Längsrillen konstruiert (wovon Fig. 3 einen Schnitt zeigt), wodurch die Oberfläche wesentlich vergrößert wurde. Die Ergebnisse der Schmelzversuche mit diesem Apparate waren auch noch schlecht, was offenbar daran lag, daß einerseits die Temperatur im Kathodenraume immer noch zu hoch war, und daß andererseits das an der Anode entstehende Wasser bei der verhältnismäßig

geringen Entfernung der Elektroden das Ausbringen stark herunderdrückte.

Es wurde also ein noch größerer Apparat konstruiert, dessen Einrichtung aus Fig. 4 zu ersehen ist, und der dann endlich nach Einführung einiger weiterer Änderungen ein ruhiges, erfolgreiches Arbeiten gestattete. Der Kessel hat einen Durchmesser von 31,5 cm und eine Höhe von 37 cm (vom Flansch an gerechnet), er faßt, auf normale Höhe gefüllt, 16 kg Ätznatron. Die Kathode bestand zunächst noch aus Gußeisen, die Rillenoberfläche betrug 130 qcm. Die Anode wurde durch einen genieteten Kranz von Nickelblech gebildet, welcher überall einen Abstand von 13 cm von der Kathode hatte; sie war durch einen Asbestschiefering von dem Kessel isoliert. Die Stromdichte an der Anode wurde dadurch variiert, daß man die Anode mehr oder weniger tief in die Schmelze einsenkte. Auch bei Versuchen mit dieser Anordnung flossen die Natriumkügelchen nicht zusammen, die Temperatur im Kathodenraume war immer noch zu hoch. Es wurde deshalb versucht, die Kathode mit Wasser zu kühlen, indem der Kopf etwas ausgebohrt, und als Stiel ein Eisenrohr verwendet wurde, in welchem ein Messingröhrchen hinaufführte, durch welches Wasser eingespritzt werden konnte. Damit gelang es endlich, Natrium in größeren Mengen zu erhalten. Bei zweistündiger Elektrolyse wurde eine Stromausbeute von 26% erzielt. Bald ging man jedoch dazu über, den Kathodenkopf durch einen solchen aus Kupfer zu ersetzen, dessen Oberfläche noch größer war und $\frac{14 + 25}{2} \cdot 8 = 156$ qcm betrug. Hierdurch wurde die

Stromdichte an der Kathode noch weiter verringert, und andererseits ermöglichte das gut leitende Kupfer eine wirksamere Kühlung. Die hohle Zuführung zum Kathodenkopf, d. h. der Stiel der Kathode bestand aus Gasrohr, da Mannesmannrohre in diesen Dimensionen nicht zu haben waren. Diese Eisenrohrzuleitung zeigte aber im Laufe der Zeit einige unangenehme Eigenschaften: die Rohre hielten den schroffen Temperaturunterschied (außen heiße Schmelze, innen Wasserkühlung) nicht immer aus, sie platzten; weiter trat am oberen Rande, wo sie mit dem Kopfe verschraubt

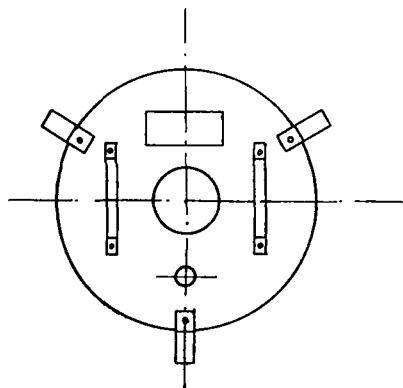


Fig. 5.

genau passender, gußeiserner Deckel, welcher nach jedem Versuche aufgelegt wird, damit die Schmelze nicht aus der Luft unnötig Kohlensäure und Wasser anzieht. Während der Elektrolyse kam eine andere Deckeleinrichtung zur Verwendung. In Fig. 4 ist diese im Schnitt, in Fig. 5 in der Aufsicht dargestellt. Dieser Elektrolysierdeckel hat einen kleineren Durchmesser wie der Schmelzkessel, er besteht aus zwei dünnen Eisenblechen mit Asbestzwischenlage und hat mehrere Ausschnitte, nämlich in der Mitte einen solchen für den Durchgang der Glocke, einen für das Thermometer und einen rechteckigen, gewöhnlich mit einem lose aufliegenden Eisenblech verschlossenen, der zum Einhängen und Warmhalten des Schöpföffels, hauptsächlich aber als Explosionsventil dient. Dieser Deckel wird durch drei angenietete Eisenblechstreifen, die auf dem Kesselrande isoliert aufrufen, in der gewünschten Stellung gehalten. An der unteren Kante des Deckelrandes ist ein ringförmiger Nickelblechstreifen angenietet, welcher nicht bis in die Schmelze tauchen darf. Der Deckel soll nämlich nicht als Zwischenleiter dienen, sondern soll die nachstehend erläuterte Aufgabe erfüllen. Bei der Elek-

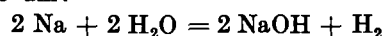
trolyse von Ätznatron in einem beliebigen Elektrolyseur löst sich das an der Anode entstehende Wasser größtenteils in der Schmelze auf und drückt die Ausbeuten an Natrium herunter, bis schließlich ein stationärer Stand eintritt. Die Deckeleinrichtung soll zur besseren Wasserentfernung dienen; zu diesem Zwecke wird der Deckel so aufgelegt, daß die unterste Kante des Nickelstreifens eben noch 5 mm über der Oberfläche der Schmelze bleibt. Der bei der Elektrolyse auftretende Schaum schließt bald den schmalen Spalt, womit der innere Raum des Schmelzkessels für sich abgeschlossen ist. Wählt man jetzt durch Hochziehen des Anodenkranzes die Stromdichte an der Anode sehr groß, etwa 5 Amp./qcm, so wird die Schmelze im Außenring sehr heiß, und es wird ein größerer Teil des entstandenen Wassers mit den Gasen in die Luft entweichen.

Mit dem beschriebenen Elektrolyseur sind die nachstehend angegebenen Versuche ausgeführt worden. Da der Apparat später auch im Praktikum benutzt wurde⁶⁾, so wurde er auf ein festes Eisengestell montiert, außerdem erhielt er zur Erhitzung eine ringförmige Gasleitung, und um den Schmelzkessel wurde in 6 cm Abstand ein Wärmeschutzring gelegt, bestehend aus zwei konzentrischen Eisenkranzen, deren Zwischenraum mit Asbest ausgefüllt war. Der Luftraum zwischen Kranz und Kessel wurde oben mit Asbestschieferplatten lose abgedeckt.

Durch weitere Versuche wurde dann später noch ermittelt, daß die Kathodenkühlung bei einiger Übung ganz gut entbehrt werden kann. Das hohle Eisenrohr wurde also durch eine massive Kupferstange ersetzt. Die massive kupferne Kathode bewährte sich sehr gut, vor allen Dingen waren damit die gefährlichen Explosionen, entstanden durch Eindringen von Kühlwasser in die flüssige Schmelze, beseitigt. Alle Eisenrohre wurden nämlich in verhältnismäßig kurzer Zeit direkt unter dem Kupferkopfe durchgefressen, weil sich in der heißen Schmelze ein Lokalelement Fe/NaOH/Cu, ausbildet, bei welchem Eisen Anode ist und in Lösung geht.

Betriebsweise.

Man befestigt zunächst mit einem Korkstopfen die Kathode in dem unteren Rohrstück, bringt dieselbe in die richtige Höhe, zentriert sie genau und gießt geschmolzenes Ätznatron in den Stiel, wobei man von außen kräftig kühlt. Dann füllt man festes Ätznatron in den Kessel, verschließt mit dem schweren Volldeckel und entzündet die unter dem Kessel befindlichen Gasflammen. Das Einschmelzen dauert etwa 1½ Stunden. Man könnte natürlich zu Beginn, ebenso wie es in der Technik geschieht, auch direkt geschmolzenes Ätznatron eingießen; bei einem zweiten Versuche mit derselben Schmelze muß aber dann doch die Masse im Elektrolyskessel geschmolzen werden. Man bringt das Bad auf die richtige Höhe und beginnt nun mit der Entwässerung. Die Entwässerung muß sehr sorgfältig geschehen, weil sonst die Ergebnisse aller vorgenommenen Ausbeutebestimmungen von vornherein in Frage gestellt sind. Da man mit der genannten Erhitzungsvorrichtung nur etwa 500° im Kessel erreicht, so würde die Entwässerung durch Erhitzung allein außerordentlich lange dauern und vielleicht überhaupt nicht vollständig werden; deshalb nimmt man den Strom zu Hilfe. Man setzt also die Nickelanode ein (aber nicht die Glocke) und bedeckt wieder mit dem schweren Deckel, doch so, daß ringsum ein Spalt zum Entweichen des Wassers bleibt. Für das angegebene Ofenmodell verwendet man am besten einen Strom von 150 Amp. Das entstehende Natrium setzt sich sofort im Status mascendi mit dem Wasser der Schmelze um:



Man sieht also keine Natriumkügelchen, sondern nur ein starkes Aufschäumen an der Kathode durch den Wasserstoff, an der Anode durch den Sauerstoff. Verwendet man Ströme von über 200 Amp., dann treten auch Natriumkügelchen an die Oberfläche, schwimmen lebhaft umher, entzündend sich und verbrennen zu Na₂O, bzw. Na₂O₂; diese Verbindungen setzen sich mit Wasser der Schmelze wieder zu NaOH um. Nach einiger Zeit wird das Schäumen

⁶⁾ Die Versuche dieser I. Mitteilung sind bereits vor längerer Zeit ausgeführt.

schwächer, und zuletzt hört die Wasserstoffentwicklung an der Kathode ganz auf, und nur an der Anode schäumt die Schmelze noch schwach, es ist aber auch dann noch keine Natriumabscheidung zu beobachten, weil durch die lebhaft zirkulierende Schmelze das an der Anode gebildete Wasser wieder zur Kathode gelangt und dort das entstehende Natrium sofort wegfängt, und weil die heiße Schmelze Natrium in bedeutender Menge löst. Außer dem oben angegebenen Kennzeichen der Beendigung der Entwässerung hat man noch einige andere Anhaltspunkte, nämlich die Beobachtung des Voltmeters und die Farbe der Schmelze. Solange die Schmelze noch Wasser enthält, steigt die Spannung, sie bleibt konstant, wenn das Wasser entfernt ist. Bei mehrmaligem Gebrauche nimmt die Schmelze viel Eisen auf, sie sieht also beim Einschmelzen ganz rot aus, ist das Wasser entfernt, so ist die Schmelze ziemlich klar, und die Farbe ist schwach grün. Die Entwässerung nimmt in der Regel 4 Stunden Zeit in Anspruch.

Die Schmelze ist jetzt rund 500° heiß, sie muß bis auf rund 320° abkühlen, ehe man mit der Elektrolyse beginnen kann, weil andernfalls auch nach dem Einhängen der Glocke kein oder nur unbedeutende Mengen Natrium erhalten werden. Man stellt die Heizung ab und läßt an der Luft abkühlen. Während dieser Abkühlungsperiode, die etwa 1 Stunde dauert, setzt man den kleineren Arbeitsdeckel ein, bringt die Glocke in die richtige Stellung und hängt das Thermometer ein. Auch der Löffel wird durch die Explosionsöffnung in den Anodenraum eingeführt und in der Schmelze vorgewärmt.

Jeder Versuch braucht also etwa 1½ Stunde zum Einschmelzen, 4 Stunden zum Entwässern und 1 Stunde zur Abkühlung, bevor die Elektrolyse beginnen kann. Während dieser ganzen Zeit und auch während der Elektrolyse wird der untere stielartige Ofenteil zum Zwecke der Kühlung von außen mit Wasser berieselt.

Ist die Temperatur der Schmelze auf den gewünschten Grad (der, wie später gezeigt wird, von der Zusammensetzung der Schmelze abhängt) gesunken, so schaltet man den Strom ein und spritzt bei Benutzung einer hohlen Elektrode Kühlwasser ein, bis eben Schmelze an der Unterseite der Kathode zu erstarren beginnt. Es scheiden sich dann größere Mengen Natrium aus, die in der Glocke zu größeren Kugeln zusammenlaufen, wenn alles in Ordnung ist.

Gute Natriumausbeuten zu erhalten, ist aber trotzdem nicht so einfach, es gehört eine gewisse Erfahrung dazu und die genaue Beobachtung einer Reihe von Umständen. Die Hauptkunst besteht darin, die Elektrolyse möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes des Elektrolyten durchzuführen. Der Schmelzpunkt wechselt je nach Zusätzen oder schon vorhandenen Verunreinigungen; hierüber wird eine zweite Mitteilung nähere Angaben bringen. Entfernt sich die Temperatur der Schmelze von der des Schmelzpunktes, so entstehen sofort Schwierigkeiten; sinkt die Temperatur im Anodenraum, so wird die Schmelze dick, und sie friert ein, sogleich treten dann Explosionen auf. Wird die Schmelze im Kathodenraum dick, dann bildet sich dicker Schaum, man kann das Natrium nicht mehr ausschöpfen, einzelne Natriumkugeln werden durch das Netz in den Anodenraum gedrückt, verbrennen dort und bringen vorhandene Knallgasmenge zur Explosion. Ist die Temperatur im Kathodenraum zu hoch, so löst sich Natrium in der Schmelze und verschwindet, die Ausbeuten werden schnell schlecht; außerdem schwimmt das Natrium nicht mehr wie Öltropfen auf der Schmelze, sondern haftet am Glockenrande und läuft durch den Löffel. Unter normalen Verhältnissen schöpft man nämlich das Natrium mit einem runden Eisenlöffel aus, welcher eine große Anzahl 1 mm weiter Löcher aufweist; man schöpft dabei natürlich etwas Schmelze mit aus, durch Schwenken und Klopfen läuft das Ätznatron aber durch die Löcher, und nur das Natrium bleibt fast schmelzfähig auf dem Löffel; es wird in eine Schale mit geschmolzenem oder flüssigem Paraffin gegossen. Das zu hoch erhitzte Natrium jedoch überzieht und verschmiert den Löffel, läuft durch die Löcher und ist nur mit Mühe aus der Glocke zu heben. Bisweilen aber tritt auch ein feinporiger Schaum in der Glocke auf, es bilden sich Tausende kleiner Natriumkügelchen, welche feuerwerksartig in der

Glocke verbrennen. Will man nun hier mit der Kathodenkühlung zu Hilfe kommen, so ist das eine sehr zweischneidige Sache. Bei sehr langsamer Kühlung wird der Zweck in einiger Zeit erreicht, bei zu schneller Kühlung erreicht man aber das Gegenteil, d. h. der Kathodenkopf überzieht sich nach und nach mit erstarrender Schmelze, auf den freibleibenden Stellen konzentriert sich die ganze Strommenge, infolge der hohen Stromdichte tritt an diesen Stellen eine Erhitzung der Schmelze, anstatt einer Abkühlung ein, die Temperatur des Kathodenraumes sinkt also nicht. Bei einiger Übung läßt sich aber die Temperatur in einem so großen Schmelzapparat durch Regulierung der Beheizung in ziemlich engen Grenzen auf der gewünschten Höhe halten (auch mit der ungekühlten Kupferkathode); in den großen Apparaten der Technik ist das noch besser möglich; zu kleine Versuchsapparate müssen aus diesem Grunde vollständig versagen. Auch hier gibt das Voltmeter wieder einige Fingerzeige: sinkt die Temperatur, dann steigt die Spannung, wird die Temperatur zu hoch, dann wird die Spannung sehr klein gegenüber dem normalen Mittel.

Eine dauernd höhere Spannung, wie etwa 5–6 Volt, kann ihren Grund aber auch noch in einer anderen Ursache haben. Auf den Eisengehalt der Schmelze war schon hingewiesen. Jede Schmelze enthält nach einiger Zeit Eisen, dessen Menge mit der Dauer der Versuche zunimmt. Dieses Eisen wird, wie schon gesagt, zu Oxydul reduziert, in der Glocke geht aber, natürlich unter Verlust von Natrium, eine Reduktion zu Metall vor sich. Der größte Teil des Eisens setzt sich zu Boden und sammelt sich in dem Konus, ein Teil gelangt aber an das Drahtnetz, setzt sich dort fest und verstopft die Maschen. In manchen Schmelzen ist diese Störung nur unbedeutend, in sehr alten Schmelzen bisweilen aber sehr lästig. Es bleibt dann nichts übrig, als die Glocke mit dem Netz herauszuheben und das Netz unter der Wasserleitung mit einer Bürste sauber zu machen.

Zur Bestimmung der Stromausbeute muß das abgeschiedene Natrium in bestimmten Zeitabschnitten so vollständig wie möglich aus der Glocke entfernt werden, das bietet praktisch einige Schwierigkeiten. Einerseits erstarren bisweilen Tropfen an der Glockenwand oder in zu kalter Schmelze, andererseits verbrennt auch bisweilen Natrium in der Glocke. Weiter sind die ausgeschöpften Natriumkugeln vielfach mit etwas Schmelze behaftet, deren Trennung nicht immer ganz quantitativ möglich ist. Man erhitzt die Natriumkugeln unter Paraffin, bis letzteres zu rauchen beginnt, und sucht das Natrium durch Abschleudern von den anhaftenden Schalen zu trennen; die reinen Natriumkugeln bringt man unter Paraffin in ein Porzellanschiffchen und läßt abkühlen; die Kugeln fließen erst zusammen, kurz bevor das Natrium erstarrt. Zur Gewinnung des Natriumrestes kann man noch die Rückstände in einem trocknen Mörser zerreiben und nochmals in Paraffin erhitzen. Aus allen diesen Gründen ist ersichtlich, daß die Ausbeutezahlen bei Natrium sich nicht mit der Genauigkeit ermitteln lassen, wie etwa in einem Kupfercoulometer.

Schmelzversuche mit technischem Ätznatron (crudum).

Mit der vorher beschriebenen Apparatur wurde eine große Anzahl Versuche ausgeführt, um einerseits die Apparatur auszuprobieren und die für den Apparat geeignetsten Stromverhältnisse zu finden, und andererseits um zu ermitteln, welche Stromausbeuten sich bei derartigen größeren Versuchen erzielen lassen.

Es sollen hier nur die Ergebnisse kurz mitgeteilt werden.

A. Elektrolyse ohne die Einrichtung zur Abtrennung des Anodenraumes.

Versuch mit 150 Amp. Dauer 2 Stunden.

Dauer	Natrium gewonnen	Natrium theoretisch	Stromausbeute
Min.	g	g	%
15	17,5	32,24	53,22
15	19,5	32,24	60,48
30	26,5	64,47	41,45
30	24,0	64,47	37,22
30	18,7	64,47	29,05
2 Std.	106,2	257,89	41,18

Die Spannung betrug im Durchschnitt 7 Volt.

Daß die Ausbeute in der 2. Viertelstunde höher ausgefallen ist, wie in der ersten, ist auf die unvermeidlichen Unvollkommenheiten beim Ausschöpfen des Natriums zurückzuführen. Für die erste halbe Stunde ergibt sich eine Durchschnittstromausbeute von 56,9%; der weitere Verlauf der Elektrolyse ergibt ein beständiges Sinken der Ausbeute mit der Zeitdauer, welches auf den zunehmenden Wassergehalt der Schmelze zurückzuführen ist. Die beste Arbeitstemperatur im Anodenraum betrug 325°.

Versuch mit 100 Amp. Dauer 3 Stunden.

Dauer Min.	Natrium gewonnen	Natrium theoretisch	Strom- ausbeute
35	25,25	50,14	50,36
25	17,5	35,81	48,88
30	12,2	42,98	28,40
30	20,8	42,98	48,39
60	32,9	85,96	38,27
3 Std.	108,65	257,87	42,13

Die Spannung betrug im Mittel 5,5 Volt; die beste Temperatur 320°. Die mittleren Ausbeuten in beiden Versuchen sind einander fast gleich; der Versuch mit geringeren Strommengen würde der niedrigeren Temperaturen wegen den Vorzug verdienen, es ist aber praktisch viel schwieriger, den Versuch mit der kleineren Stromstärke durchzuführen wie mit 150 Amp.

B. Elektrolyse mit oberflächlich abgetrenntem Anodenraume.

Versuch mit 100 Ampere. Dauer 3 Stunden.

Dauer Min.	Natrium gewonnen g	Natrium theoretisch g	Strom- ausbeute %
30	20,1	42,98	46,77
30	20,45	42,98	47,58
30	20,5	42,98	47,68
45	27,75	64,47	43,04
45	48,8	64,47	75,69
3 Std.	137,60	257,88	53,36

Die Spannung betrug im Durchschnitt 6,7 Volt; die günstigste Anodentemperatur war 322°. Die Ausbeute ist eine sehr gute; daß die Ausbeute beim letzten Versuche über 75% beträgt, kann nur daher rühren, daß beim vorhergehenden Versuche eine größere Menge Natrium in der Glocke festgefroren war und erst beim letzten Versuche mit ausgeschöpft wurde; nimmt man die beiden letzten Versuche zusammen, so ergibt sich eine Durchschnittstromausbeute von 59,4% für die 1½ Stunden. Der Vorteil des abgetrennten Anodenraumes ist deutlich zu erkennen, wenn man diese Versuchsreihe mit der vorigen vergleicht.

Versuch mit 150 Ampère. Dauer 2¼ Stunden.

Dauer Min.	Natrium gewonnen g	Natrium theoretisch g	Strom- ausbeute %
15	22,15	32,24	68,70
15	23,75	32,24	73,66
30	32,05	64,47	49,73
40	44,75	85,96	52,06
35	38,75	75,21	51,52
1¼ Std.	161,45	290,12	55,65

Die Spannung hielt sich auf etwa 6,8 Volt; sie stieg später durch Verstopfung des Eisennetzes auf 7,7 Volt. Die Anodentemperatur betrug 320°. Auch hier ist die Ausbeute durch die Verwendung des Elektrolysierdeckels, d. h. durch die Abtrennung des Anodenraums, gegenüber der Versuchsreihe unter den gleichen Stromverhältnissen, aber ohne diese Vorrichtung zur Wasserentfernung, bedeutend gestiegen.

Versuch mit 200 Ampère. Dauer 1½ Stunden.

Dauer Min.	Natrium gewonnen g	Natrium theoretisch g	Strom- ausbeute %
15	22,2	42,98	51,64
15	29,6	42,98	68,87
35	48,7	100,28	48,56
25	40,15	71,62	56,06
1½ Std.	140,65	257,86	54,50

Die Temperatur des Anodenraumes wurde auf 315° gehalten; die Spannung betrug 8—8,8 Volt. Der Betrieb ging aber weniger gut vor sich wie bei schwächeren Strömen, es treten leicht Explosionen ein. Auch hier ist die Durchschnittsausbeute sehr gut.

Einfluß der Stromdichte.

Da die Oberfläche der Kupferkathode 156 qcm beträgt, so hätten wir bei einer Stromstärke von 100 Amp. mit einer Stromdichte von 0,64 Amp./qcm, bei 150 Amp. mit 0,96 Amp./qcm, bei 200 Amp. mit 1,28 Amp./qcm zu rechnen. Praktisch waren die Stromdichten etwas größer, weil mit Wasserkühlung in der Kathode gearbeitet wurde, und weil etwas Schmelze in den Rillen der Kathode erstarrt gehalten wurde. Bei 150 Amp. dürfte die Dichte also schätzungsweise 1,5, bei 200 Amp. etwa 2 Amp./qcm betragen haben. Arbeitet man mit nur 100 Amp., so ist die an der Kathode erzeugte Wärme verhältnismäßig gering, man muß also durch Außenheizung die Temperatur im Kathodenraum etwas höher halten, um die Elektrolyse richtig durchführen zu können. Die Anodentemperatur betrug 325°; bei der Elektrolyse mit 150 Amp. lag die beste Temperatur im Anodenraum etwas tiefer, bei 320°; es traten äußerst selten Explosionen ein. Bei Verwendung von 200 Amp. wird die Kathode schon sehr beträchtlich erhitzt; zur Erreichung der richtigen Kathodenraumtemperatur muß man den Anodenraum etwas kühler halten (315°). Bei zu niedriger Anodenraumtemperatur bilden sich leicht feste Krusten auf der Schmelze, unter denen sich Gase ansammeln, das Wasser kann nicht mehr recht entweichen; gelangt dann Natrium in die nasse Anodenschmelze, so treten heftige Explosionen im Anodenraume auf; hierdurch wird nasse Schmelze durch das Drahtnetz gedrückt, es kommt dann auch das Natrium im Kathodenraume zur Entzündung, ein Teil der Ausbeute geht verloren.

Diese ungünstigen Erscheinungen vermehrten sich bei Verwendung von 250 Amp. so stark, daß von der Durchführung der Elektrolyse mit dieser Strommenge, bzw. Stromdichte abgesehen werden mußte.

Die geeignetsten Stromverhältnisse für die von uns benutzte Apparaturgröße sind 150 Ampere.

Einfluß der Reinheit der Schmelze.

Es wurden noch mehrere andere Versuche angestellt, teils mit ganz reinem Ätznatron, teils mit einer absichtlich mit Soda versetzten Schmelze.

Die Schmelze aus reinem elektrolytisch hergestellten Ätznatron sah nach dem Entwässern sehr schön aus, es wurde dann 2 Stunden lang mit 150 Amp. elektrolysiert, dabei aber nur 61,3 g Natrium oder 22,2% Stromausbeute erzielt. Die Spannung betrug dabei über 8 Volt. Die Elektrolyse ging zwar sehr ruhig, die Temperatur an der Kathode war aber zu hoch, auch mit der Kühlung konnte kein Erfolg erzielt werden. Das abgeschiedene Natrium überzog den Löffel und lief durch die Löcher, alles Zeichen einer zu hohen Temperatur im Kathodenraume. Dieses Verhalten gerade einer sehr reinen Schmelze muß sehr auffällig erscheinen; es stimmt aber mit den Erfahrungen der Praxis überein, wo man längst weiß, daß neue Schmelzen nie so gut arbeiten wie ältere. Die Elektrolyse des reinen Ätznatrons hätte auch in unserem Apparate mit besserem Erfolge durchgeführt werden können, wenn man die Elektroden einander mehr genähert hätte, wodurch der Widerstand des Bades kleiner, die Spannung geringer und die Erwärmung im Kathodenraum weniger hoch geworden wäre.

Da ganz richtig vermutet wurde, daß wahrscheinlich der höhere Schmelzpunkt der reinen Schmelze die Übelstände verursacht habe, und da sich leicht nachweisen ließ, daß ältere gebrauchte Schmelzen größere Mengen Soda enthielten, so wurde eine Anzahl Versuche durchgeführt, bei denen der Schmelze absichtlich bestimmte Sodamengen einverleibt wurden. Der Erfolg war überraschend, die Adhäsion des Natriums an den Löffel hörte auf, die Kathodenkühlung wirkte wieder, die Explosionen verschwanden, die Ausbeuten besserten sich und stiegen mit zunehmendem Sodagehalte. Die ersten Versuchsreihen mit diesen mit Soda versetzten Schmelzen litten noch unter mehreren Unvollkommenheiten, namentlich durch wiederholte Netz-

verstopfungen traten Störungen auf. Über den Einfluß verschiedener Zusätze wurden daher noch besondere, genaue Untersuchungen angestellt, die in einer zweiten in kurzer Zeit erscheinenden Mitteilung besprochen werden sollen.

Bei längerer Elektrolyse zieht jede Ätznatronschmelze Kohlensäure an, der Elektrolyt verändert sich also von selbst, da ferner nur Ätznatron zersetzt wird, so reichern sich alle Verunreinigungen des verwendeten Ätznatrons mit der Zeit an, auch der Eisengehalt nimmt stark zu. Nach längerer Zeit geht dann die Elektrolyse immer schlechter, und schließlich muß die Schmelze durch neue ersetzt werden.

Apparatur und Verfahren in der Technik. Vergleich mit dem Versuchsapparat.

Die in der Technik benutzten Natrium-Elektrolyseapparate lehnen sich in ihrer Konstruktion ziemlich eng an das Castnersche Modell an. Sie sind, wie Fig. 6 zeigt, im Verhältnis weniger weit wie unser Apparat, dafür aber

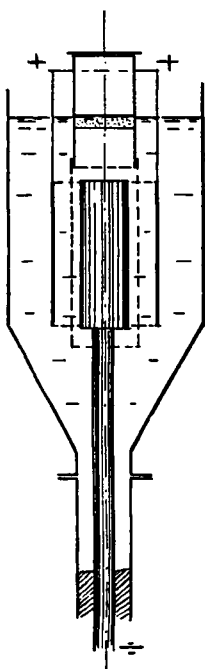


Fig. 6.

tiefer, sie haben ebenfalls einen konischen Boden, in dem sich Eisen und andre Verunreinigungen absetzen. Die Kathode ist nicht konisch, sondern zylindrisch, sie wird nicht gekühlt. Der Anodenring ist viel enger, die Elektroden sind also weniger weit voneinander entfernt, infolgedessen arbeiten diese Elektrolyseur nur mit einer Spannung von 4,5–5 Volt. Man arbeitet in der Technik auch nicht mit Apparaten von besonders großen Abmessungen, sondern benutzt viele kleine Einzelapparate. Diese fassen bis 70 kg Schmelze, die Strombelastung geht bis 1200 Amp. Man schmilzt das Ätznatron in einem besonderen Eisenkessel, gießt flüssig in den Apparat und setzt sofort Strom darauf, wobei bei ungenügender Entwässerung ein heftiges Überschaumen eintritt. Der Elektrodenabstand ist so reguliert, daß der Apparat die gewünschte Temperatur hat; Temperaturmessungen werden nicht vorgenommen. Das Niveau des Bades wird durch Zugabe von geschmolzenem Ätznatron konstant gehalten. Die Glocke taucht 5–6 cm in die Schmelze ein; das Natrium braucht nur verhältnismäßig selten abgeschöpft zu werden. Bei der großen Strombelastung entwickelt sich (bei den meist nicht genügend entwässerten Schmelzen) eine erhebliche Menge Wasserstoff in der Glocke, welcher abbrennt. Bei unreinem (kieselsäurehaltigem) Ätznatron setzen sich in der Glocke harte Krusten an. Eine Kühlung der Kathode findet, wie gesagt, nicht statt; wird die Temperatur zu heiß in der Glocke, so öffnet man einfach den Deckel und kühlt durch Luft. Bisweilen läßt man auch die Schmelze im Anodenraume an der Wand des Kessels einfrieren, so daß die Wände mit erstarrter Schmelze überzogen sind. Je nach der Reinheit des verwendeten Ätznatrons reichert sich die Schmelze im Kessel mehr oder weniger rasch mit Verunreinigungen an, sie wird schwarz, schäumt und muß herausgenommen und aufgearbeitet werden; dieser Schmelzenwechsel findet alle 2–3 Wochen statt. Das Natrium gießt man in eiserne Formen, trennt es von der anhängenden Schmelze und hebt es unter Petroleum oder Paraffin auf. Das Verstopfen des Nickeldrahtnetzes mit Eisen tritt auch in der Praxis ein und verursacht viele Unannehmlichkeiten. Auch die Explosionen sind keine Eigentümlichkeit unseres Versuchsapparates, sondern sind eine regelmäßige Erscheinung im praktischen Betriebe.

Die Apparate der Technik ähneln also nicht der von Becker⁷⁾ veröffentlichten Ofenkonstruktion; überhaupt erscheint der zum Aufsaugen des Natriums konstruierte Metallkonus praktisch wenig zweckmäßig.

In der Praxis erreicht man günstigstenfalls eine Durchschnittstromausbeute von 40%; nach Beckers Angabe „übersteigt die Ausbeute gewöhnlich kaum 30%“. Rechnet man 40% Stromausbeute und 5 Volt Spannung, so erfordert die Erzeugung von 1 kg Natrium in der Technik 14,54 KW-Std.. Es liefert nämlich 1 Amp.-Stunde bei 5 Volt Spannung, also 5 W-Std.:

$$\frac{0,8596 \cdot 40}{100} = 0,34384 \text{ g Natrium,}$$

1 KW-Std. also 68,77 g. Für 1000 g Natrium sind demnach 14,54 KW-Std. aufzuwenden.

Nach den vorstehend mitgeteilten Versuchen braucht unser Versuchsapparat durchschnittlich 7 Volt Spannung, man kann dafür aber eine bessere Ausbeute von rund 50% in Ansatz bringen. Wir erhalten also:

$$\frac{0,8596 \cdot 50}{100} = 0,42980 \text{ g für 7 W-Std.}$$

für 1 KW-Std. also 61,40 g. 1000 g Natrium würden demnach 16,28 KW-Std. erfordern. Das wäre mehr als in der Technik. Weitere Versuchsreihen, bei denen die Eisenverstopfung in nur unerheblichem Maße auftrat, konnten sehr gut mit 6 Volt Spannung durchgeführt werden; das ergibt einen Energieaufwand von 13,99 KW-Std., und da die Stromausbeuten bei sodahaltigen Schmelzen, wie in der nächsten Mitteilung gezeigt werden wird, im Mittel mindestens 55% betragen, so sinkt der Energieverbrauch für 1000 g Natrium sogar bis auf 12,69 KW-Std. (für die für unseren Apparat zweckmäßigste Belastung von 150 Amp.). Unser Versuchsapparat steht also den etwas größeren technischen Apparaten trotz des größeren Elektrodenabstandes an Leistungsfähigkeit keineswegs nach. Man könnte aber auch in unserem Apparate die Kathode noch weiter vergrößern und den Apparat mit mehr Strom belasten, wodurch die Stromausbeute nur günstig beeinflusst werden würde.

Zusammenfassung.

Es wurde ein größerer Versuchsapparat für die Natriumgewinnung aus geschmolzenem Ätznatron konstruiert, welcher sich an die Konstruktion von Castner anlehnt, der aber eine besondere Vorrichtung zur Beseitigung von Wasser an der Anode erhalten hat.

Es wurden die besten Strom- und Temperaturverhältnisse für den Apparat festgestellt und die bei dem Betriebe auftretenden Erscheinungen besprochen. Wesentlich für das Gelingen ist die Einhaltung der richtigen, dem Schmelzpunkte des Bades naheliegenden Temperatur im Kathodenraum.

Während theoretisch, d. h. infolge des an der Anode abgeschiedenen Wassers die Stromausbeute nur 50% betragen kann, und diese in der Praxis im Durchschnitt tatsächlich nur 30–40% beträgt, wurden in unserem Apparate mit Hilfe der Wasserbeseitigungseinrichtung im Mittel Stromausbeuten von 53% erzielt.

Die in der Technik angewandte Apparatur wird besprochen und die Leistungsfähigkeit jener Apparate mit dem Versuchsapparate in Vergleich gestellt. [A. 241.]

⁷⁾ D. R. P. 104 955. Borchers, Elektromet. S. 64; Becker Alkalimetalle, S. 53.