ein geringes steigt. Mit dem Wachsen der Stromdichte steigt aber auch die Temperatur des Elektrolyten an der Elektrode rascher, wodurch wieder — wie schon Fischer nachgewiesen — die kritische Spannung herabgesetzt wird. Diese Erscheinung zeigt sich besonders bei Mangan- und Nickelaluminium, doch tritt hier klar der Unterschied zwischen der stärkeren und lösliche saure Salze, sowie mit Ammoniumphosphat lösliche Doppelsalze bildenden Phosphorsäure und der schwachen Borsäure, bei welcher eine bedeutend höhere kritische Spannung erzielt wird. Auch mag hier beim Nickelaluminium die Passivität und das negativere Potential des Nickels eine Rolle gespielt haben. Mikrophotographische Aufnahmen beider Legierungen zeigten eine Nebeneinanderlagerung von zwei Strukturbestandteilen: Aluminium und das zweite Metall, eventuell eine Legierung desselben. Wir beabsichtigten, noch Legierungen mit Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadium zu untersuchen, alles Metalle von hoher Valenz, die zudem unlösliche oxydische Verbindungen zu bilden im stande sind.

Was die übrigen hier untersuchten Metalle betrifft, so ist bei keinem eine so hohe kritische Spannung zu erzielen, wie bei Aluminium.

Es wurde auch die Frage berücksichtigt, ob die Leitfähigkeit des Elektrolyten einen Einfluss auf die kritische Spannung ausübe und gefunden (für die angeführten Lösungen und Aluminium):

Elektrolyt	Kritische Spannung	H_{18} Ohm ⁻¹
$K_2Cr_2O_7$	88	0,0822
$(NH_4)_2HPO_4$	216	0,0565
Ammoniumborat	300	0,0250
Natriumborat	132	0,0136

Es scheint zwar ein gewisser Zusammenhang vorhanden zu sein, doch hat die Art des Elektrolyten, wie aus den Zahlen für Natriumborat hervorgeht, einen überwiegenden Einfluss.

Von der Wiedergabe der Literatur in der Einleitung wurde in diesem Referate abgesehen, doch möge hier darauf hingewiesen sein, dass die Resultate, insofern sie sich mit der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit von M. Büttner¹⁾ berühren, wohl übereinstimmen.

(Ber. d. k. k. böhm. Akademie 1906, 22./6., 40).

(Eingegangen: 13. März.)

1) Z. f. Elektroch. 12, 798.

ELEKTROLYSE VON GESCHMOLZENEM NATRIUMNITRAT.

Ausgeführt durch Ch. Couchet und G. Némirowsky.

(Laboratorium von Professor Duparc in Genf.)

I.

Das geschmolzene Natriumnitrat, durch Gleich- oder Wechselstrom elektrolisiert, wird zu Nitrit reduziert, unter Bindung von Natriumoxyd und Abscheidung verschiedener Gase an der Anode. Die Menge der gebildeten Produkte und deren Verhältnis variiert je nach den Versuchsbedingungen. Die beste Ausbeute an Nitrit erhält man mit Graphitelektroden, und zwar nimmt die Nitritbildung mit steigender Temperatur und steigender Stromdichte zu, mit steigender Spannung ab. Folgende Versuche sind während 1 Stunde ausgeführt worden.

Wechselstrom. — 5 Amp.

Temperatur . . .	360°	380°	420°	460°	480°
$NaNO_2$ % . . .	0,41	0,6	1,85	3,34	8,5
Na_2O % . . .	0,018	0,02	0,11	0,6	2,6

Wenn man diese Resultate durch eine Kurve darstellt (Abscisse — Temperatur, Ordinate — Ausbeute), so verläuft sie am Anfang sehr gleichmässig und steigt von 460° ab schnell.

Gleichstrom gibt viel grössere Ausbeute, weil die Reaktion immer in derselben Richtung vor sich geht.

Gleichstrom. — 5 Amp.

Temperatur . . .	360°	400°	460°	480°
$NaNO_2$ % . . .	2,64	16,5	34,73	37,4
Na_2O % . . .	1,1	1,7	5,0	6,35

Hier steigt die Kurve sehr rasch von 360° bis 400°, dann langsam bis 480°.

Die Kurven des Natriumoxyds für Wechsel- und Gleichstrom sind fast parallel und verlaufen ähnlich, wie die Kurve des Nitrits mit Wechselstrom.

Folgende Tabelle zeigt die Nitrit- und Oxydausbeute als Funktion der Stromdichte bei 480° für Wechselstrom.

Wechselstrom.

Stromdichte in Ampère	9	12	15
$NaNO_2$ % . . .	14,8	21,2	29,1
Na_2O % . . .	2,4	4,5	9

Die Ausbeute an Nitrit steigt also geradlinig mit der Stromdichte. Für Oxyd verläuft die Kurve wieder wie mit steigender Temperatur: also bildet sich das Oxyd in derselben Weise. Da die Kurven des Nitrits einander nicht ähnlich sind, nimmt die Wirkung der Phänomene,

welche deren Bildung begünstigen, bei gewissen Bedingungen ab oder zu.

II.

Wenn man die Potentialdifferenz betrachtet, so sieht man, dass die Ausbeute steigt, wenn die Spannung sinkt. Mit Gleichstrom haben wir folgende Resultate erhalten:

Gleichstrom. — 5 Amp.

Temperatur .	380°		400°		420°		440°	
Spannung in Volt . . .	2,7	3,8	2,5	3,0	2,14	2,3	1,8	2,76
NaNO_3 % . . .	17,7	6,4	16,54	11,31	27,0	22,8	33,44	28,64
Na_2O % . . .	1,88	1,8	1,77	1,4	2,0	1,7	1,52	1,67

Wenn die Spannung konstant ist und die Stromdichte wechselt, erhält man mit Gleichstrom bei 380°:

Spannung in Volt . . .	2	2,5
Stromdichte in Ampère . . .	2,02	3,22
NaNO_3 %	10,64	7,6
Na_2O %	0,74	0,62

Mit Wechselstrom bemerkt man dieselbe Erscheinung:

Wechselstrom. — 15 Amp. bei 480°.

Spannung in Volt . . .	1,63	1,93
NaNO_3 %	21,5	20,5
Na_2O %	4,5	4,48

Die Ausbeuteänderung, welche immer die Spannungsänderung begleitet, nimmt mit steigender Temperatur an Empfindlichkeit ab.

Gleichstrom von 5 Amp. bei 470° gibt:

Versuche	A	B
Spannung in Volt . . .	1,51	1,63
NaNO_3 %	37,0	37,4
Na_2O %	3,5	6,35

Man sieht, dass hier die Ausbeute an Alkalioxyd bei geringer Spannungsvergrößerung sehr stark steigt. Bei Versuch A haben wir weisse Dämpfe bemerkt, die sich als Salz mit stark alkalischer Reaktion an den Gefässwandungen kondensierten. Weitere Versuche wurden noch nicht ausgeführt, doch erklärt diese Beobachtung den grossen Verlust (2,85%) an Na_2O . Dasselbe wurde bei 440°, sowie bei höheren Temperaturen beobachtet. Daraus erklärt sich die geringere Ausbeute an Alkali für niedrigere Spannung. Weil die grössere Spannung von kleineren Leitvermögen begleitet ist, kann man sagen, dass die Ausbeute an Nitrit, sowie an Alkali mit zunehmendem Leitvermögen steigt.

III.

Die Graphitelektroden werden stets von den sich ausscheidenden Bestandteilen angegriffen, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur

und je grösser die Stromdichte ist. Das sehr feine Graphitpulver, welches sich hierbei bildet, reduziert das Nitrat und bildet gleichzeitig geringe Mengen Na_2O . Das Pulver ändert den Widerstand, der ausserdem auch durch die Entstehung der neuen Salze verändert wird. Um die Reduktionsfähigkeit des Graphitpulvers zu prüfen, wurden 5 g Graphitpulver mit 50 g Natriumnitrat während 1 Stunde bei verschiedenen Temperaturen behandelt.

Graphitpulver.

Temperatur . . .	360°	460°	480°	500°
NaNO_3 %	1,3	1,3	2,3	4,5
Na_2O %	kaum	merklich	0,075	0,25

Die Ausbeute folgt derselben Regel, die auch die Bildung von Alkalioxyd, resp. -Nitrit bei Wechselstrom beherrscht. Wechselstrom gibt bei 5 Amp. geringe Mengen von Graphitpulver, namentlich bei 360° bis 420°; Gleichstrom dagegen liefert grosse Mengen; die Elektroden werden bis zur Oberfläche des Bades weggefressen. Die Ausbeute steigt stets mit zunehmender Temperatur.

IV.

Wenn man die Salze der leicht reduzierbaren Metalle im geschmolzenen Zustand elektrolysiert, so ist die Metallausbeute desto grösser, je niedriger die Temperatur oder je höher die Stromstärke ist. Bei dem Schmelzpunkt des NaNO_3 oder grosser Stromdichte wird die Spannung sehr hoch, und metallisches Natrium scheidet sich an der Kathode aus. Dasselbe wirkt sofort auf die Schmelze und erzeugt Na_2O und Stickstoff

Es tritt hier demnach ein Verlust an Stickstoff und demgemäss an Nitrit ein.

Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion in folgender Weise:

Weil die Reduktionswirkung der feinen Graphitteilchen sich zu der an der Kathode stattfindenden elektrolytischen Reduktionswirkung addiert, erzeugt sie höhere Stromausbeute. Z. B.: 2,02 Ampèrestunden = 7272 Coulomb entsprechen 1,74 g metallisches Natrium; wir erhielten 1,91, welche 7970 Coulomb entsprechen, die Ausbeute ist also 110%.

Die Reduktionswirkung des Graphitpulvers nimmt in Gegenwart von Na_2O zu. Deshalb sind die oben angegebenen, ohne Na_2O gewonnenen Zahlen für die Reduktionswirkung des Graphits viel zu klein. Setzt man Oxyd, resp. metallisches Natrium zu, so steigt die Ausbeute am Nitrit sehr stark an und kann

das Vierfache derjenigen ohne Alkalizusatz betragen.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

Da man nun bei der Elektrolyse immer Graphit und freies Alkali hat, erhält man Stromausbeuten bis zu 110 %.

(Eingegangen: 14. März.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

PHOSPHORUNTERSUCHUNG.

Deutsches Reich, Rundschreiben des Reichskanzlers (Reichsamt des Innern) an die Bundesregierungen, betr. die Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weissem oder gelbem Phosphor¹⁾.

Vom 25. Dezember 1906.

Der Reichskanzler hat durch Rundschreiben vom 25. Dezember 1906 den Bundesregierungen zur Durchführung des Gesetzes, betreffend Phosphorzündwaren, vom 10. Mai 1903 nachfolgende Anweisung mit dem Anheimgeben übersandt, sie im Bedarfsfalle bei amtlichen Untersuchungen benutzen zu lassen:

Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weissem oder gelbem Phosphor.

I. Vorbemerkung.

Die nachfolgenden Untersuchungsvorschriften finden Anwendung bei der Prüfung

1. von rotem und von hellrotem Phosphor, sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbindungen, welche zur Bereitung von Zündmassen Verwendung finden,

2. von Zündmassen,

3. von Zündhölzern sowie sonstigen Zündwaren.

Von diesen sind Zündmassen, Zündhölzer und sonstige Zündwaren stets nach dem nachstehend unter III angegebenen Verfahren und bei positivem Ausfall weiter nach Verfahren IV zu untersuchen.

Roter Phosphor ist nur nach Verfahren III zu prüfen.

Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet das Verfahren III keine Anwendung.

II. Herrichtung der Probe zur Untersuchung.

Der zu prüfende Stoff wird zunächst, soweit es notwendig ist, im Exsikkator so lange getrocknet, bis eine Probe sich mit Benzol gut benetzt, und darauf, soweit die Explosionsgefährlichkeit dies zulässt, möglichst zerkleinert. Bei Zündhölzern ist ein Trocknen im Exsikkator in der Regel nicht erforderlich; es wird hier die Zündmasse vorsichtig mit einem Messer abgeschabt. Lässt die leichte Entzündlichkeit der Zündmasse eine derartige Ablösung nicht zu, so werden die Zündköpfe möglichst kurz abgeschnitten. Die also vorbereitete Masse wird hierauf in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben auf kochendem Wasserbade eine halbe Stunde lang mit Benzol im Sieden erhalten, und zwar werden hierzu von Phosphor und Phosphorverbindungen je 3 g und je 150 ccm Benzol, von Zündmassen 3 g und 15 ccm Benzol, von Zündhölzern entweder 3 g der abgeschabten Zündmasse oder 200 Zündholzköpfe und 15 ccm Benzol angewendet. Die gewonnene Benzollösung, welche den etwa vorhandenen weissen oder gelben Phosphor enthält, wird nach dem

Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert und dient zu den nachstehenden Prüfungen.

III. Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung.

1 ccm der Benzollösung wird zu 1 ccm der ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in 100 ccm einer Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,992 erhalten worden ist.

Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Aenderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässrigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeiten und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen.

Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeiten alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässrigen Schicht ein, so können diese sowohl von weissem oder gelbem Phosphor, als auch von hellrotem Phosphor oder von Schwefelphosphorverbindungen herühren. Handelt es sich um die Untersuchung von rotem Phosphor, so ist bei dem vorstehend angegebenen Ausfall der Reaktion die Anwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor nachgewiesen, und es bedarf einer weiteren Prüfung nicht mehr.

In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Benzollösung, wie folgt, zu verfahren.

IV. Prüfung auf Anwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe.

Ein Streifen Filtrierpapier von 10 cm Länge und 3 cm Breite wird durch Eintauchen in die Benzollösung mit dieser getränkt. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung, welche zu sammeln und aufzubewahren ist, wird der Streifen mittels eines Drahtakens an einem Kork befestigt, der seinerseits in das obere Ende eines Glasrohres von 50 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren offenen Ende ungefähr 3 cm tief in den etwa 10 cm weiten Innenraum eines Viktor Meyerschen Heizapparates hinein. In den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, dass seine Quecksilberkugel etwa 20 cm vom unteren Ende des Glasrohres entfernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt, der durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen ist, dass möglichst wenig Licht nach aussen dringen kann. Eine zylindrische Hülse aus dünnem Schwarzblech, welche den Heizapparat nebst Brenner umgibt, sowie eine schirmartige Hülle, gleichfalls aus dünnem Schwarzblech, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, dienen zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme (siehe Fig. 47).

¹⁾ Abdruck aus den Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes 1907, Nr. 7.