wie sie jetzt durch die physiko-chemische Untersuchung von Herrn Goldschmidt ihren quantitativen Abschluss findet.

Der zweite Punkt, den ich berühren möchte, betrifft die Rolle des Azobenzols.

Zwei Wege sind bisher bekannt, die zum Azobenzol führen: Der erste über das Hydrazobenzol hinweg (Z. f. physik. Chem. 32, 271 [1900]) und der andere, von Bamberger und Brady angegebene (Ber. d. D. Chem. Ges. 33, 271 [1900]), der in der Anhydrierung des Phenylhydroxylamins besteht. Herr Goldschmidt gelangt zu der Auffassung, dass noch ein dritter Weg existiert, der über den Phenylstickstoff (C_6H_5N) hinwegführt. Den ersten Weg konnte Herr Goldschmidt in seinem Falle durch die Messung ausschliessen. Der zweite sollte durch einen Versuch ausgeschlossen sein, bei welchem Phenylhydroxylamin eingetragen wurde und ein Mengenverhältnis der Produkte sich ergab, welches von dem Reduktionsergebnis sehr verschieden war. Ich habe früher (Z. f. angew. Chem. 1900, 435) Gelegenheit gehabt, gemeinsam mit Herrn Bran zu beobachten, wie sehr bei diesen empfindlichen Reaktionen die Ausbeuten von den Konzentrationsverhältnissen beeinflusst werden. Da die Annahme des neuen Reaktionsweges über den Phenylstickstoff hinweg auf dem Ausschluss der beiden bekannten Reaktionswege basiert, so liegt es mir natürlich nahe, zu fragen, ob der Einfluss der Konzentrationsverhältnisse auf die Ausbeute an Azobenzol bei der Wirkung von Alkali auf Phenyl-

hydroxylamin entsprechende Berücksichtigung erfahren hat.

Herr Professor Goldschmidt: Was den zweiten Einwand betrifft, so will ich bemerken, dass wir die Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Hydroxylaminobenzoësäure einmal mit ganz verdünnter, das andere Mal mit sehr starker Lauge, und zwar viel stärkerer als bei den Reduktionsversuchen, untersucht haben. Im ersten Fall entstand nahezu reine *p*-Azoxybenzoësäure, im zweiten war daneben auch *p*-Azobenzoësäure entstanden, aber viel weniger als bei den Reduktionsversuchen. Daraus scheint mir klar hervorzugehen, dass die Wasserabspaltung aus der Hydroxylaminoverbindung allein nicht ausreichend ist, die Entstehung der grossen Menge Azokörper bei der Reduktion zu erklären. Es bleibt dann nur übrig, die Bildung von Azoverbindungen über das Reduktionsprodukt

Herr Professor Ostwald: Ich will nur eine historische Verschiebung in der Bunsen-Gesellschaft wieder zurechtrücken. Die Gleichung

$$v = a^m b^n c^p$$

ist nicht die von Guldberg und Waage, sondern die lautet so

$$v = a^\alpha b^\beta c^\gamma$$

mit willkürlichen Koeffizienten, die dem Versuch entnommen sind.

Die Gleichung mit den Molekularzahlen als Koeffizienten führt den Namen unseres gegenwärtigen Vorsitzenden (van't Hoff).

Herr Prof. Dr. Karl Elbs-Giessen:

ÜBER NICHTBLEIAKKUMULATOREN.

Durch Patentschriften und durch anderweitige Veröffentlichungen sind wir in den letzten Jahren mit zwei Nichtbleiakkulatoren näher bekannt geworden, nämlich mit dem Jungner-Edison- und mit dem Cersulfatakkumulator. Ueber Auer von Welsbachs Cersulfatzelle, die einstweilen in technisch betriebsfähiger Ausführung noch nicht zu haben ist, möchte ich nur dann etwas mitteilen, wenn dies in der Diskussion ausdrücklich gewünscht wird. Ich werde mich also auf den Vordergrund des Interesses stehenden Jungner-Edison-Akkumulator beschränken.

Wesentlich bei diesem Akkumulator ist folgendes:

Als negative Platte dient das Pulver eines Metalls, welches bei der Entladung in ein Oxyd, bei der Ladung wieder in das Metall verwandelt wird, als positive Platte ein Metalloxyd, welches bei der Entladung in eine niedrigere Oxydationsstufe, bei der Ladung wieder in höhere übergeht; Elektrolyt ist Alkalilauge, welche keines

der vorhandenen Oxyde merklich löst und an den chemischen Prozessen in der Zelle sich nicht beteiligt. Von verschiedenen derartigen Kombinationen ist auf Grundlage der technischen Arbeiten von Jungner und von Edison eine, nämlich das Element $Fe | KOH | Ni(OH)_2$ so weit praktisch ausgebildet, dass es als betriebsfähiger Akkumulator fabrikmässig hergestellt wird. Der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Bleiakkumulator und dem alkalischen Akkumulator liegt in dem Verhalten des Elektrolyten, welcher im Bleiakkumulator sich am chemischen Prozess beteiligt, bei der Entladung verbraucht und bei der Ladung wieder freigemacht wird, während er im alkalischen Akkumulator an den chemischen Umsetzungen sich nicht beteiligt und nur den Strom leitet:

Deshalb ist im Bleiakkumulator eine grosse Menge Elektrolyt — für jede Ampère-Stunde

etwa 19 g 20prozentige Schwefelsäure — notwendig, im alkalischen Akkumulator dagegen nur sehr wenig Kalilauge, nur so viel, um den Zwischenraum zwischen den Platten elektrolytisch leitend auszufüllen.

Der Verwendung von Eisen als negative Platte an Stelle von Bleischwamm scheint die bekannte Eigenschaft des Eisens entgegenzustehen, in konzentrierteren Alkalilösungen passiv zu werden und entweder gar nicht oder unter Bildung von Eisensäure anodisch zu reagieren. Tatsächlich lässt sich auch nicht Eisen in beliebiger Form und unter beliebigen Bedingungen benutzen, sondern nur Eisen in Pulverform und nach geeigneter Vorbehandlung, am besten Eisenfeile, die erst gegläht, dann reduziert und schliesslich kathodisch polarisiert worden ist.

Auf meine Veranlassung hat Herr von Lacroix festgestellt, dass ohne Anwendung starker Pressung $Fe(OH)_3$ und $FeO(OH)$ fast gar nicht, Fe_3O_4 nur schlecht in Kalilauge kathodisch reduzierbar ist. Aktives, anodisch leicht angreifbares Eisen erhält man durch Glühen von Eisenfeile an der Luft, Reduktion im Wasserstoffstrom und endlich kathodische Polarisation in Kalilauge. Als Anode depolarisiert solches Eisenpulver, in Taschen von feinem Nickeldrahtnetz eingefüllt, leidlich; beim Laden ist von Anfang an H -Entwicklung vorhanden; ebensowenig gelingt es, die Körner durch und durch zu oxydieren. Auffälligerweise geht die Oxydation auch nicht merklich tiefer, wenn man das nämliche Pulver sehr oft nacheinander anodisch oxydiert und kathodisch reduziert. Auf alle Fälle arbeitet nur ein Teil der Eisenmasse im Akkumulator mit; der Betrag der tatsächlich aktiven Masse wird weit grösser sein, wenn man unter hohem Druck eine Mischung aus Eisen und Graphit in Pulverform in Taschen einpresst, als wenn man ein solches Gemisch von Hand einfüllt. Ueber die Oxydationsstufe, zu welcher das Eisen beim Betrieb der Zelle sich oxydiert, konnte weder durch chemische Untersuchung noch durch mikroskopische Beobachtung ein sicherer Aufschluss gewonnen werden. Höchst wahrscheinlich aber entsteht ein Hydroxyd des zweiwertigen Eisens, aufgelagert auf ein Korn von metallischem Eisen. Hydroxyde des dreiwertigen Eisens sind an ihrer gelbbraunen Farbe leicht kenntlich und bilden sich immer erst bei nachträglicher Oxydation durch Luftsauerstoff; beim Laden der Zelle werden, entsprechend den früher erwähnten Versuchen, diese Ferrihydroxyde nur sehr langsam wieder zu Eisen reduziert und auch dieser Umstand bewirkt indirekt, dass die Ferrihydroxyde beim Laden und Entladen der negativen Platten keine Rolle spielen, sondern dass es Oxydulverbindungen sind; Oxydation und Reduktion verläuft nach der Gleichung:

Potentialmessungen könnten hier entscheiden; es ist aber nicht gelungen, ausreichend konstante Werte zu erhalten, dass ich daraufhin eine Entscheidung treffen möchte; weiter verfolgt habe ich die Sache nicht, da von anderer Seite solche Messungen in Angriff genommen sind.

Die positive Platte enthält als aktive Masse eine Mischung vom Hydroxyd des dreiwertigen Nickels mit Graphit. Einerlei ob man $Ni(OH)_2$ in Kalilauge oder in schwach alkalischer Kochsalzlösung anodisch oxydiert, das Oxydationsprodukt ist stets $Ni(OH)_3$; eine höhere Oxydationsstufe konnte im Widerspruch mit den Angaben von Hollard, Marsh und anderen nicht erhalten werden.

Das Reduktionsprodukt dieses $Ni(OH)_3$ ist beim Betrieb der Zelle stets $Ni(OH)_2$; der Vorgang an der positiven Platte entspricht also der Gleichung:

Der Akkumulator arbeitet im Sinne der Gleichung:

Ladung und Entladung verläuft bei den positiven Platten vollkommener als bei den negativen; jedoch ist auch hier der Nutzeffekt nicht quantitativ, da schon bei mässigen Stromdichten geringe Sauerstoffentwicklung auftritt; auch wächst die Kapazität der positiven Platten ebenso wenig wie die der negativen bei häufigem Laden und Entladen; man muss auch hier annehmen, dass die tatsächlich aktive Masse nur als dünne Schicht das untätige Innere der Körner überzieht, und dass diese Schicht beim Betriebe nicht tiefer eindringt.

Die Löslichkeit beider Hydroxyde des Nickels in Kalilauge ist verschwindend gering. Bei den analogen Hydroxyden des Kobalts trifft das nicht zu, dieselben sind deshalb im alkalischen Akkumulator unverwendbar; sonst würden sie sich sehr gut eignen, da die Umsetzung

nach beiden Richtungen rascher verläuft als die entsprechende beim Nickel. Die EMK der Kombination $Fe | KOH | Ni(OH)_3$ beträgt in frisch geladenem Zustande 1,42 bis 1,48 Volt und sinkt beim Stehen langsam, beim Entladen sehr rasch auf 1,35 bis 1,37 Volt, so dass 1,36 Volt als die normale Anfangsspannung der Jungner-Edison-Zelle gelten darf. Innerhalb weiter Grenzen ist diese EMK merklich unabhängig von der Konzentration der Kalilauge.

Ueber Kapazität und Nutzeffekt gestatten unsere Versuche keine Schlüsse, da nur von der Hand gefüllte Drahtnetztaschen benutzt wurden mit weit geringerer Ausnutzung der aktiven Masse als beim technischen Erzeugnis.