ÜBER DIE BEHANDLUNG VON CUPRONELEMENTEN.

Von Dr. *Eduard Jordis*.

ur Vornahme elektrolytischer Versuche richtete ich mir vor fünf Jahren in meiner Wohnung ein Laboratorium ein. Beim Mangel einer Lichtleitung war ich auf die Verwendung von Elementen angewiesen, musste aber natürlich alle die von vornherein vermeiden, die Säuredämpfe entwickeln konnten. Daher wählte ich eine Batterie von zehn Cupronelementen Type III der Firma Umbreit & Matthes in Leipzig als Hauptstromquelle, neben der ich zu Messzwecken u. s. w. noch je zwei Elemente der Typen I, II und III verwendete. Da wohl noch mancher nur durch den Mangel einer elektrischen Anlage abgehalten wird, elektrochemische Versuche anzustellen, will ich meine Erfahrungen mit dieser Batterie und einige daraus hervorgegangene Verbesserungen an den Elementen mitteilen. Besonders an Schulen würde eine ähnliche Anlage manche Versuche ermöglichen, die jetzt unterbleiben.

Die Batterie war zu je fünf Stück in zwei aufeinandergestellte, vorne und oben zu öffnende Kästen verteilt, welche die Firma mir nach meinen Angaben dazu anfertigte. An jedem derselben waren vorne auf einer Schieferplatte zehn Kontakte mit je zwei Klemmen in zwei Reihen angebracht. Mit diesen wurden die Pole der Elemente dauernd so verbunden, dass die fünf oberen Kontakte alle positiv waren. Mittels kurzer Drahtstücke konnten nun alle denkbaren Schaltungen einfach und schnell gemacht werden. Bei Hintereinanderschaltung gab jeder Kasten $5 \times 0,82 \text{ Volt} = 4,10 \text{ Volt}$, so dass alle Elektrolysen von Metall-Lösungen gemacht werden konnten. Dabei waren beide Kästen zur bessern Ausnutzung und grösseren Schonung der Elemente parallel geschaltet. Werden alle zehn Elemente hintereinandergeschaltet, so können mit 8,20 Volt Spannung auch viele Synthesen und Elektrolysen organischer Körper gemacht werden. Für gelegentliche Benutzung sind also fünf Elemente von Type IV ganz ausreichend.

Die Batterie von zehn Elementen hat bei intermittierender Benutzung praktisch mindestens 2000 Ampèrestunden Kapazität, bei dauernder Benutzung noch etwas mehr.

Die Vorteile der Cupronelemente liegen in ihrer ausserordentlichen Konstanz und grossen Kapazität, welche bei täglicher regelmässiger Benutzung zu Metallsalz-Elektrolysen nur alle halbe Jahr etwa eine Regeneration und Reinigung meiner Batterie nötig machte.

Die Nachteile liegen in einer mässigen Lokalaktion am Zink und in der geringen elektromotorischen Kraft von nur 0,8 bis 0,82 Volt, welche eine grössere Zahl Elemente erfordert und daher die Anlage verteuert. Der Betrieb ist nicht wesentlich teurer, als bei anderen Elementen, aber viel bequemer.

Die Elemente bestehen bekanntlich aus Cupron-, d. h. Kupferoxydul-Platten, die in Natron-, oder besser Kali-Lauge ohne Diaphragma Zinkplatten gegenüber hängen. Das Zink löst sich zu Natriumzinkat $\text{Zn}(\text{ONa})_2$, wozu das Kupferoxydul den depolarisierenden Sauerstoff liefert und zu Kupfer reduziert wird nach der Gleichung: $\text{Zn} + 2 \text{NaOH} + \text{Cu}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}$. Die rote Farbe zeigt die Erschöpfung der Cupronplatte an, die dabei weich und empfindlich gegen mechanische Einwirkungen wird. Die Lösung reichert sich allmählich an Zinkat an, das schliesslich am Glase und den Platten auskrystallisiert und sehr schwer zu entfernen ist. Man nimmt daher zweckmässig nicht so konzentrierte Lösungen, wie die Firma vorschreibt, sondern nur 80% der vorgeschriebenen Aetzalkali-Menge. Dann muss man die Elemente zwar etwas früher regenerieren, hat aber bequemere und schnellere Arbeit. Trotz des Preises ist die Marke: *Natr. hydric. depur. techn.* gegenüber geringeren zu empfehlen, da Natriumcarbonat wirkungslos ist, eine daran reiche Lauge daher zu vorzeitiger Neufüllung nötig.

Die Montage der Elemente ist für die Reinigung und Regeneration recht unpraktisch und sichert

auch keinen für wissenschaftliche Zwecke genügenden Kontakt. Die Platten p sind nämlich an Kupferdrähten d (Fig. 184) befestigt, die oben Gewinde haben. Auf diese werden Muttern m gegeben, darüber liegt die Ebonitplatte e , zugleich Deckel des Glasgefäßes, und nun werden, nachdem dünne Streifen von vernickeltem Kupferblech k über je drei Zink- und zwei Cupron-

Fig. 184.

ableitungen geschoben wurden, um diese Platten unter sich parallel zu schalten, Gegenmutter n aufgeschraubt, die das Ganze zusammenhalten. Der Kontakt findet also nur zwischen Mutter und Gewinde, bzw. zwischen Blechstreifen und Unterfläche der Mutter statt. Bei der Nachgiebigkeit des Ebonits genügt das nicht; es findet bald Oxydation statt, oder, wenn Steinöl auf die Lauge geschüttet wird, das sich an den Drähten hinaufzieht, eine Verschlechterung des

Fig. 185.

Kontaktes. Ich habe mehrmals Stromunterbrechungen gehabt.

Daher habe ich die Einrichtung folgendermaßen geändert und dann keinerlei Störungen mehr erlitten. Ich liess mir $\square$ -Messingstangen von ca. 6 qmm Querschnitt in passender Länge schneiden, zwei, bzw. drei Löcher durchbohren und mit Schrauben versehen und an je die Hälfte der Stangen Klemmschrauben für die Poldrähte anbringen (Fig. 185); je vier solcher Schienen, zwei mit zwei, zwei mit drei Bohrungen, je eine mit Klemmschrauben, bilden eine Garnitur für Type III (Fig. 186).

Fig. 186.

Die Drähte der Platten werden nun einfach durch die Bohrungen der Schienen durchgesteckt, blank geschabt und die Schrauben mit einem Schraubenzieher angezogen. Beim Demontieren brauchen nur diese Schrauben gelockert zu werden. Es kann nun nicht mehr vorkommen, dass die Muttern so eingerostet sind, dass die

Drähte sich beim Demontieren abdrehen, oder die Cupronplatten durch die Torsion der Drähte seitlich zersprengt werden. Nach dem Regenerieren der Cupronplatten, bei dem sich die Gewinde natürlich auch oxydieren, braucht man sie nicht mehr rein zu beizen, sondern nur blank zu kratzen, und hat sicheren, guten Kontakt. Auch die Zeitersparnis ist bedeutend. Früher brauchte ich zwei Tage, bis die Batterie neu hergerichtet war — an zehn Elementen sind 100 Verschraubungen —, später nur einen halben Tag.

Die Regenerierung soll so erfolgen, dass man die Platten reinigt und auslaugt und die Cupronplatten 24 Stunden an einem warmen Orte stehen lässt. Die Entfernung der Zinkatkrystalle ist dabei sehr mühevoll.

Sehr schnell kommt man zum Ziel, wenn man etwas anders verfährt. Man giebt die Zink- und Cupron-Platten bei der Demontage gesondert zum Auslaugen in womöglich fließendes, sonst oft gewechseltes Wasser und bürstet den leicht entfernbaren Schlamm ab; bei den weichen Cupronplatten ist dabei Vorsicht nötig. Noch nass kommen die Platten auf einen heißen Ofen, auf ein Gasrechaud unter Zwischenlage von Asbest, in einen Bratofen oder in einen Trockenschrank und werden bis ca. 150° erhitzt. Hierbei zerfallen die Zinkatkrystalle zu einem leichten Pulver — Zinkoxyd und Natriumcarbonat —, das sich mit einer weichen Bürste und Wasser aufs leichteste entfernen lässt. Zugleich haben sich die Cupronplatten auch regeneriert, wobei sie hart und klingend werden. Aus den Gläsern entfernt man die Krystalle mit starker Salz- oder Schwefelsäure. Erhitzt man die Cupronplatten längere Zeit zu hoch, so bildet sich Kupferoxyd CuO , statt -oxydul Cu_2O . Dies hat nicht viel zu sagen, wenn man die Elemente sofort benutzt. Im anderen Falle scheidet sich, weil das Oxyd in der Lauge löslicher ist, als das Oxydul, mehr Kupfer auf dem Zink aus, als gewöhnlich.

Da das Cupron in Lauge nicht ganz unlöslich ist, so bildet sich in der Ruhe allmählich eine Kupferschicht auf dem Zink aus, welche Lokalaktion hervorruft und das Element nach und nach entlädt. Man hört daher in den Kästen auch stets das Geräusch aufsteigender Gasblasen, da sich dabei Wasserstoff am Zink

bildet. Sollen daher die Elemente lange Zeit nicht benutzt werden, so nimmt man die Platten besser heraus und schliesst die Gefässe durch aufgelegte gefettete Glasblasen gegen die Luftkohlensäure ab. Die ausgelaugten Platten stellt man auf diese Platten, wo sich das Cupron von selbst wieder bildet. Man darf in diesem Falle natürlich kein Steinöl auf der Lauge haben.

Benutzt man die Elemente täglich, so wird die Schicht von Kupfer, die sich auch in der Nacht in geringem Maasse auf dem Zink bildet, bei der weiteren Auflösung desselben abgestossen. Nach einer längeren Ruhepause geschieht dies oft in so grossen und festen Schichten, dass innerer Kurzschluss entstehen kann.

Die Zinkplatten sind an Kupferdrähte genietet und gelötet, die senkrecht zur schmalen Kante etwa 5 cm in die Plattenfläche hineinreichen (Fig. 184). Dies ist nicht gut, denn es bedingt eine so lebhafte Lokalaktion, dass manchmal Platten von den Drähten abfallen, weil das Zink ringsherum ausgefressen ist, während die Platte sonst noch nicht verbraucht ist. Die Drähte müssen durch die Platte nahe der Kante durchgeschoben und parallel zu dieser verlötet werden (Fig. 187). Die Lötstellen senkt man gar nicht in die Lauge (Fig. 186), wobei die Platten viel länger halten.

Die Firma empfiehlt, $Na_2 S$ oder $Na_2 S_2 O_3$ in bestimmten Mengen zur Lauge zu setzen, um das Kupfer als Sulfid zu fällen, ehe es zum Zink gelangt; ein dauernder Erfolg wird damit nicht erzielt, wenn auch anfangs die Platten reiner bleiben.

In den Fällen also, wo man keine Akkumulatoren verwenden kann, hat man in dem Cupron-element einen sehr guten, wenn auch nicht billigen Ersatz. Es ist, wie schon erwähnt, sehr konstant und von grosser Kapazität. Nimmt man nicht zu konzentrierte reine Laugen, ändert die Montage, wie angegeben, — die Firma liefert sie auf meine Anregung hin auf Wunsch — und achtet auf die angegebenen Besonderheiten des Elementes, so wird man damit gut und sehr angenehm arbeiten können. Auch die Lebensdauer ist eine lange. Meine Batterie war vier Jahre dauernd im Betrieb und zeigt nur eine geringe Abnahme der Cupronplatten, eben infolge der geringen Löslichkeit, aber sonst keinen Schaden. Sie würde noch viele Jahre Dienste thun können.

Fig. 187.

(Eingegangen: 29. Januar.)

REPERTORIUM.

DAS DISSOCIATIONSGESETZ DER STARKEN ELEKTROLYTE

nach den Arbeiten von *Jahn*, Ostwalds Zeitschrift, **27**, 354 (1898); **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900) und *Arrhenius*, *ibid.* **36**, 28 (1901).

Von O. Sackur.

In der stattlichen Reihe der experimentellen Bestätigungen der elektrolytischen Dissociationstheorie wurde es als eine der störendsten Lücken angesehen, dass es nicht gelungen war, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, einen Spezialfall des thermodynamisch begründeten Massenwirkungsgesetzes, zu bestätigen. Diese Lücke suchte Jahn für verdünnte Lösungen auszufüllen. Sein Gedankengang ist folgender.

Ist c' die Ionenkonzentration eines binären Elektrolyten, u, v die Beweglichkeiten, λ das Leitvermögen, m die Ueberführungszahl für das Kation, ϵ die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle, so ist nach Kohlrausch

$$\lambda = \epsilon c'(u + v),$$

und nach Hittorf

$$m = \frac{u}{u + v},$$

mithin

$$m\lambda = \epsilon c'u.$$

Für eine Lösung mit anderer Konzentration ist entsprechend

$$m_n \lambda_n = \epsilon c'_n u_n.$$

Nun ist in verdünnten Lösungen, wie die Erfahrung bestätigt hat, die Ueberführungszahl von der Konzentration unabhängig, $m = m_n$, mithin

$$(I) \quad \frac{\lambda}{\lambda_n} = \frac{c'u}{c'_n u_n}.$$