Baryumhydroxyd:

Spannung in Volt		Differenz	C		Differenz
gefunden	berechnet aus Nr. 8		gefunden	berechnet aus Nr. 8	
1. 1,9114	1,9129	+0,0015	0,6	0,53	-0,07
2. 1,9225	1,9248	-0,0007	1,6	1,7	+0,1
3. 1,9334	1,9343	+0,0009	3,5	3,2	-0,3
4. 1,9350	1,9365	+0,0015	4,2	3,7	-0,5
5. 1,9400	1,9399	-0,0001	5,5	5,7	+0,2
6. 1,9470	1,9483	+0,0013	11,00	9,9	-1,1
7. 1,9530	1,9521	-0,0009	15,00	16,2	+1,2
8. 1,9574	[1,9574]	—	23,3	[23,3]	—
9. 1,9611	1,9613	+0,0002	32,00	30,9	-1,1
10. 1,9628	1,9614	-0,0012	33,00	35,7	+2,7
11. 1,9618	1,9645	+0,0027	42,00	33,4	-8,6]

Natriumhydroxyd:

berechnet aus Nr. 5		Differenz	berechnet aus Nr. 5		Differenz
gefunden	berechnet aus Nr. 5		gefunden	berechnet aus Nr. 5	
1. 1,7925	1,7944	+0,0019	15,7	15,00	-0,7
2. 1,8145	1,8149	+0,0004	37,7	37,00	-0,7
3. 1,8135	1,8151	+0,0016	38,00	35,5	-2,5
4. 1,8246	1,8240	-0,0006	54,8	56,1	+1,3
5. 1,8300	[1,8300]	—	70,00	[70,—]	—
6. 1,8328	1,8325	-0,0003	77,7	78,5	+0,8
7. 1,8332	1,8342	+0,0010	83,3	79,8	-3,5

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist als eine sehr gute zu bezeichnen. Die auftretenden Differenzen sind auf Versuchsfehler zurückzuführen, namentlich, da sie bald positiv, bald negativ erscheinen. In der Tabelle des Baryumhydroxydes ist die Differenz bei Nr. 11 viel grösser wie bei den andern Werten. Es rührt dies daher, dass die Grenze der Löslichkeit des Baryums in Quecksilber bei 10^0 überschritten ist und sich demgemäss zwar eine grössere Konzentration ergibt, aber keine höhere Spannung wie bei Nr. 10, welch letztere also den Wert für die gesättigte Lösung darstellt. Die 33 ccm $\frac{1}{10}$ n. *HCl* entsprechen circa 0,23 % Baryum, eine Zahl, welche mit der von Dr. Kerp gefundenen und mir gütigst mitgeteilten, circa 0,24 %, übereinstimmt.

Aus der Thatsache, dass die experimentell ermittelten Werte der Spannungen für das Baryumamalgam mit den berechneten übereinstimmen, folgt, dass Baryum in Quecksilber als Atom gelöst ist.

ÜBER EINIGE FORMEN DER GEBRÄUCHLICHSTEN GALVANISCHEN ELEMENTE.

Von Emil Petersen.

Wiewohl die galvanischen Elemente als Stromquellen, wo es sich um etwas bedeutendere Arbeitsleistung handelt, immer mehr und mehr verdrängt werden, ist man doch noch an vielen Stellen und in besonderen Fällen zu dieser Quelle verwiesen. Bei der Vorbereitung einiger elektrochemischer Untersuchungen war ich in dieser Lage und hatte Gelegenheit, einige Beobachtungen, die gebräuchlichsten Elemente betreffend und einige Abänderungen derselben zu machen, die vielleicht auch anderen nützlich sein können.

Bekanntlich sind im Laufe der Zeit viele Variationen der gebräuchlichen Elemente vorgeschlagen und geprüft worden. Während man aber hier früher zum Teil auf eine empirische Zufälligkeit angewiesen war, bietet sich nun in der von Nernst¹⁾ entwickelten osmotischen Stromtheorie ein leitendes Prinzip dar, welches

wohl auch auf dieses Gebiet anwendbar ist. Wohl lassen sich die Gleichungen, die für die reversibeln Ketten entwickelt worden sind, hier nicht direkt benutzen; doch müssen die allgemeinen Prinzipien der Theorie für die Ursache der Stromerzeugung auch hier Geltung haben.

Ich habe für die verschiedenen, unten zu erwähnenden Kombinationen die elektromotorische Kraft mittels kleiner Elemente mit möglichst reinem Stoffe genau gemessen. Die Methode war die von Ostwald¹⁾ beschriebene, mit dem Lippmannschen Kapillarelektrometer. Bei der praktischen Prüfung von grösseren Elementen ist zur Messung der elektromotorischen Kraft während des Stromschlusses ein Voltmeter nach System Desprez-d'Arsonval benutzt. Dasselbe war in $\frac{1}{10}$ Volt geteilt und mit einem geeichten Präzisionsinstrumente verglichen.

Man kann wohl die gebräuchlichsten Arbeitselemente in zwei Hauptgruppen teilen: 1. „Bunsen-Elemente“ (in erweitertem Sinne), in

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie **4**, 129 ff. (1889).

¹⁾ Ibid. **5**, 471 (1890).

welchen die Kathode unangreifbar und von einem „depolarisierenden“ Oxydationsmittel umgeben ist; und 2. „Daniell-Elemente“, deren Wirksamkeit auf Lösung eines mehr und Ausfällung eines weniger positiven Metalles beruht. Vom Typus des „Bunsen-Elementes“ sind viele Variationen geprüft worden, doch stehen sie bekanntlich alle in Konstanz und Ausgiebigkeit hinter der ursprünglichen Form: Zink | verdünnte Schwefelsäure — konzentrierte Salpetersäure | Kohle zurück. Statt der Schwefelsäure in dieser kann man, um die lästige und meistens nicht hinreichende Amalgamierung der Zinkelektrode zu vermeiden, auch eine beliebige neutrale Salzlösung benutzen. Dadurch wird nur der innere Widerstand des Elementes geändert, während die elektromotorische Kraft unverändert bleibt, weil der Lösungsdruck des Zinkes und damit die Potentialdifferenz einer Flüssigkeit gegenüber, die keine Zinkionen vorher enthält, dieselben bleiben. Für Zink-Chlornatriumlösung in Kombination mit einer Kalomel-Normalelektrode fand ich in fünf Versuchen, in welchen die Chlornatriumlösung vom Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 5 variierte, was das Resultat nur wenig beeinflusst:

1,162 Volt,
1,158 „
1,159 „
1,148 „
1,163 „

Daraus ergibt sich durchschnittlich für die Potentialdifferenz $Zn | NaCl$ -Lösung: 0,598 Volt — der Theorie gemäss etwas grösser als einer normalen Zinksulfatlösung gegenüber, für welche Neumann¹⁾ 0,524 Volt fand. Mit denselben Apparaten, wie oben angewendet, fand ich für die Zinksulfatlösung 0,525 Volt.

Ersetzt man die Schwefelsäure im Bunsen-Elemente mit einer konzentrierten Kochsalzlösung, so wird auch der innere Widerstand eben so klein wie mit Schwefelsäure; eine Lösung von Chili-Salpeter (Verhältnis 4 : 5) macht ihn ein wenig grösser.

Viel schwieriger ist ein Ersatz für die Salpetersäure zu finden, um die mit dieser verbundene Entwicklung von übelriechenden und die Metallkontakte angreifenden Dämpfen zu vermeiden. Wohl bleibt die elektromotorische

Kraft mit anderen starken Oxydationsmitteln fast dieselbe oder wird noch höher; so fand ich für die folgenden Oxydationsmittel in Kombination mit der Zink-Chlornatriumelektrode (indem für jede Messung eine frische Kohlenelektrode benutzt wurde):

Mit Kaliumpermanganat (Verhältnis

1 : 16) 1,678 Volt,

mit Wasserstoffhyperoxyd (ca. einprozentiges, mit 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure vermischt) 1,699 „

mit Bleihyperoxyd (in verdünnter Schwefelsäure suspendiert) . . 1,991 „

mit Chlornatron (ohne überschüssiges Chlor) 2,021 „

Aber alle diese Kombinationen stehen in Konstanz und Ausgiebigkeit nicht nur hinter dem Salpetersäure-Element, sondern auch hinter dem Chromsäure-Element zurück.

Die Ursachen dazu dürften wesentlich zwei sein: erstens ist die „Depolarisation“ unvollständig, d. h. neben der Hauptreaktion findet Wasserstoffentwicklung bei der Kathode statt; zweitens bleiben (wie auch beim Chromsäure-Element) die Reaktionsprodukte in der Lösung, was zunehmend die Potentialdifferenz bei der Kathode herabsetzt. Dass dieses letztere beim Salpetersäure-Element nicht der Fall ist, muss als eine wesentliche Bedingung der vorzüglichen Konstanz dieses Elementes angenommen werden.

Um zu versuchen, die erstgenannte Ursache zu heben, ist es naheliegend, als Kathodenflüssigkeit eine Lösung zu wählen, die kein Sauerstoffsalz enthält, sondern entweder ein solches, wo das Kation fähig ist, niedrigere Valenz anzunehmen, unter entsprechender Abgabe positiver Elektrizität, oder umgekehrt ein solches, dessen Anion höhere Valenz annehmen und negative Elektrizität aufnehmen kann. Ich habe ein Element mit einem Salze beider Arten näher geprüft.

Wenn Eisenchlorid durch Zink zu Chlörür reduziert wird:

so geschieht dies, der Theorie gemäss, dadurch, dass ein positiv geladenes Zinkion in Lösung geht, während gleichzeitig zwei Ferriionen in Ferroionen übergehen, unter Abgabe derselben

1) Zeitschr. phys. Chem. 14, S. 229.

Menge positiver Elektrizität, und dieses scheint beim ersten Anblick keine Wasserstoffentwicklung veranlassen zu können. Die obenstehende Reaktion entspricht einer Wärmeentwicklung von 573 K.¹⁾.

Die Kombination: $Zn | NaCl\text{-Lösung} — FeCl_3\text{-Lösung} | Kohle$ ist schon von Buff²⁾ 1854 auf Veranlassung Liebig's untersucht worden. Ich habe — zum Teil ehe ich auf die Abhandlung von Buff aufmerksam war — das Element näher geprüft, und da meine Resultate etwas von den Angaben Buff's abweichen und ich auch die Untersuchung mehr erschöpfend durchgeführt habe, teile ich hier in aller Kürze die Hauptresultate mit.

Die elektromotorische Kraft wurde teils direkt bestimmt, teils, indem ich die einzelnen Potentialdifferenzen bei den Elektroden maass. Gefunden wurde:

Zn	$ NaCl\text{-Lösung} — FeCl_3\text{ 6aq-Lösung} $	$Kohle$
	$(1:5) \quad (2:1)$	
0,598 Volt	→	1,129 Volt
Gefunden 1,720 Volt,		
berechnet 1,727 „		

Ich habe Elemente mittlerer Grösse mit dieser Kombination vielfach zu verschiedenen Zwecken benutzt. Sie sind nicht konstant, aber übertreffen doch in dieser Beziehung z. B. das Leclanché-Element; wie dieses können sie beliebig lange ohne Stromentnahme stehen und sind dazu leichter zusammenzustellen. In der Praxis empfiehlt es sich, eine konzentrierte Eisenchlorid-Lösung (4:1) zu benutzen und diese mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. Chlornatriumlösung (1:4) zu vermischen. Solche Elemente können bei mässiger Stromentnahme — nicht über 1 Amp. — stundenlang konstant bleiben; bei weiterem Stromschluss sinkt die elektromotorische Kraft allmählich, steigt aber (wie beim Leclanché-Element) wieder, wenn das Element ohne Stromschluss steht. Der innere Widerstand eines Elementes mittlerer Grösse ist 0,3 bis 0,4 Ohm. Bei stärkerer Stromentnahme, bzw. Kurzschluss, bemerkt man eine deutliche Gasentwicklung bei der Kohlenelektrode, und in allen Fällen scheidet sich beim Gebrauche reichlich Eisenoxydhydrat

bei der Zinkanode ab. Dieses zeigt, dass der durch die obenstehende Gleichung ausgedrückte Prozess nur teilweise stattfindet, während zugleich wegen hydrolytischer Dissociation der folgende eintritt:

dazu kommt noch, dass das gebildete Eisenchlorür die Potentialdifferenz bei der Kathode herabsetzt.

Ist beim Gebrauch des Elementes die ganze Chloridmenge zu Chlorür reduziert — was leicht durch Titrierung mit Kaliumpermanganat festzustellen ist —, zeigt es nach einiger Zeit eine elektromotorische Kraft von ca. 0,5 Volt, die bei weiterem Stromschlusse ziemlich lange konstant bleibt. Verfolgt man die Wirksamkeit des Elementes in diesen Phasen, so zeigt sich folgendes. Die elektromotorische Kraft der Kombination:

Zn	$ NaCl\text{-Lösung} — FeCl_2\text{-Lösung} $	$Kohle$
	$(1:4) \quad (ca. 2-n.)$	

wurde zu 1,290 Volt gemessen, also bedeutend niedriger als mit dem Chlorid. Die Reaktion ist hier selbstverständlich:

was einer Wärmeentwicklung von 128,9 K. entspricht¹⁾. — Steht ein solches Element einige Zeit geschlossen, so zeigt sich die Kohlenelektrode mit einer grauen, glänzenden Schicht von elektrolytisch gefälltem Eisen überzogen: die Kohlenelektrode ist zu einer Eisenelektrode geworden. Die elektromotorische Kraft der Kombination:

Zn	$ NaCl\text{-Lösung} — FeCl_2\text{-Lösung} $	Fe
	$(1:4) \quad (2-n.)$	

wurde zu 0,537 Volt bestimmt; bei der Eisenelektrode geht hier der Potentialsprung, der durch Messung in Kombination mit der Kalomel-Normalelektrode zu 0,051 Volt gefunden wurde — vom Metall zur Lösung, also gegen den Strom des Elementes.

Das inkonstante und irreversible Element des Bunsen-Typus ist also hier zu einem konstanten und reversiblen Elemente des Daniell-Typus geworden. Ein Element mittlerer Grösse nach der letztgenannten Kombination zusammengestellt, mit einem schmiedeeisernen Hohlzylinder

1) J. Thomsen, Thermochem. Unters. III, S. 276 und 294.

2) Liebig's Annalen XVI, S. 117.

1) Thermochem. Unters., Bd. III, S. 283.

als Kathode, der von gesättigter Eisenchloridlösung (mit festen Krystallen ausgefüllt) umgeben war, zeigte beim Schluss durch das Ampèremeter dreimal 24 Stunden hindurch einen konstanten Strom von 1,20 Ampère.

Ist beim Gebrauch des Eisenchlorid-Elementes diese Phase erreicht, muss man bei Erneuerung der Kathodenflüssigkeit zugleich das Eisen (mittels verdünnter Salzsäure) von der Kohle entfernen. Die Potentialdifferenz $FeCl_3$ -Lösung | Fe , die von der Lösung zum Metall geht, wurde zu 0,273 Volt bestimmt, ist also kaum ein Viertel der Potentialdifferenz zwischen Eisenchloridlösung und Kohle.

Lässt man im Eisenchlorid-Element den porösen Thoncyliner weg, indem man z. B. eine Zinkplatte und eine Kohlenstange, durch ein Holzstück getrennt, zusammenbindet und diese in die Eisenchloridlösung senkt, so giebt das Voltmeter eine Spannung von 1,60 Volt an; durch eine Batterie solcher Elemente, die sehr leicht aufzubauen ist, kann man sich für kürzere Zeit hochgespannte Ströme verschaffen.

Ersetzt man im Eisenchlorid-Elemente die Zinkelektrode durch eine Eisenelektrode, so wird voraussichtlich die elektromotorische Kraft des Elementes um ca. $\frac{1}{2}$ Volt herabgesetzt, weil die Potentialdifferenz des Eisens dem Elektrolyt gegenüber um diese Grösse kleiner ist als die des Zinkes. Ich fand für

Lässt man auch hier den porösen Thoncyliner weg, entsteht die einfache Kombination:

Eisen—Eisenchloridlösung—Kohle.

Sie zeigt die elektromotorische Kraft von 0,90 Volt, die aber beim Stromschluss bald sinkt; mit einem Strome von ca. 1 Ampère war sie in 2 Stunden auf 0,70 Volt gesunken.

Um die kathodische Polarisation auszu-schliessen, wurde versucht, statt Eisenchlorid Ferridcyankalium in der Kathodenlösung anzuwenden. Dieses Salz ist nur elektrolytisch dissociiert, und sein Anion hat Fähigkeit, höhere Valenz anzunehmen und grössere negative Ladung aufzunehmen. Es ist also Beispiel eines Salzes der zweiten (S. 262) genannten Art.

Der Prozess wird anfangs der folgende sein (beispielsweise mit Chlorkalium in der Anodenlösung):

$Zn + 2KCl + 2K_3FeCy_6 = ZnCl_2 + 2K_4FeCy_6$.
Diesem entspricht eine Wärmeentwicklung von 1171 K.¹⁾

Hier ist nun zu beachten, dass das gebildete Ferrocyanalium auf den Prozess im Elemente, der anfangs ohne Zweifel rein nach der obenstehenden Gleichung verläuft, späterhin störend einwirkt und durch seine Anwesenheit an und für sich die elektromotorische Kraft des Elementes herabsetzt. Dies geht aus den untenstehenden Messungen hervor. Ich bestimmte die elektromotorische Kraft kleiner Elemente mit Zink in Chlornatriumlösung (1:4) und Kohle teils in reinen Lösungen von Ferridcyankalium oder von Ferrocyanalium, teils in Mischungen beider Lösungen in verschiedenen Verhältnissen; gefunden wurde:

Mit reinem Ferridcyankalium	1,438 Volt,
„ Ferridcyankalium und ganz wenig Ferrocyanalium	1,401 „
„ $\frac{3}{4}$ Vol Ferridcyankalium und $\frac{1}{4}$ Vol Ferrocyanalium	1,332 „
„ gleichem Vol der beiden Lösungen	1,323 „
„ $\frac{1}{4}$ Vol Ferridcyankalium und $\frac{3}{4}$ Vol Ferrocyanalium	1,292 „
„ reinem Ferrocyanalium	1,105 „

Beim Stromschluss von Elementen gewöhnlicher Grösse ist keine Spur von Gasentwicklung bei der Kathode zu entdecken, und thatsächlich ist auch die Konstanz relativ besser als die des Eisenchlorid-Elementes. Ströme, die nicht 1 Ampère überschreiten, können viele Stunden lang konstant bleiben. Setzt man den Stromschluss fort, bis fast alles Ferridcyankalium zu Ferrocyanalium reduziert ist, nimmt doch die elektromotorische Kraft bedeutend ab. In einer Batterie von sechs Elementen mittlerer Grösse, nacheinander geschaltet, verbrauchte 10 ccm der Kathodenlösung, nachdem die Batterie ungefähr die berechnete Anzahl Ampèrestunden

1) J. Thomsen, Thermochem. Unters., Bd. III, S. 235 und 276. — Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5), T. 5, S. 464. — Joannis, Ibid. (5), T. 26, S. 513 ff. — Mittels der bekannten Helmholtzschen Gleichung lässt sich berechnen — freilich unter der nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, dass die Elemente reversibel sind —, dass das Ferridcyankalium-Element mit Wärmeentwicklung, das Eisenchlorid-Element unter Wärmeabsorption arbeitet.

geleistet hatte, durch direkte Titrierung mit Kaliumpermanganat 18,0 ccm und nach Reduktion mit Natriumamalgam 18,4 ccm. Die elektromotorische Kraft der Batterie war anfangs 8,40 Volt, sank bald auf 8,00 Volt, wobei sie bei nicht allzu starker Stromentnahme stundenlang stehen blieb, und war schliesslich 5,40 Volt.

Der innere Widerstand ist für Elemente mittlerer Grösse nur ca. $\frac{1}{4}$ Ohm. Die Kathodenflüssigkeit lässt sich im Laboratorium durch Zuleitung von Chlor leicht erneuern, wodurch die Kosten beim Gebrauch des Elementes sehr herabgesetzt werden. Die Haltbarkeit beim Stehen ohne Stromschluss scheint sehr gross zu sein.

Vollkommen konstant sind bekanntlich nur die reversiblen Elemente des Daniell-Typus. Zur praktischen Arbeitsleistung kommt ja nur das Zink-Kupfer-Element in Betracht. In den gewöhnlichen Formen dieses ist der innere Widerstand für Elemente mittlerer Grösse bedeutend, etwa 2 bis 3 Ohm. Es ist aber unschwer, dieses zu verbessern, ohne die Grösse des Elementes zu erhöhen. Ich bediene mich seit längerem einer Batterie von Daniell-Elementen folgender Konstruktion: Im porösen Thoncyylinder steht ein Cylinder von einer dünnen Bleiplatte

geformt mit Durchbohrungen oben und unten für Cirkulation der Flüssigkeit. Unten ist der Bleicylinder von einem Netze von Kupferdraht geschlossen, indem er ausser als Elektrode zugleich als Behälter für die Kupfersulfatkrystalle dient. Der Zinkcyylinder ausser der Thonzelle ist von einer Lösung von Magnesiumchlorid (2:5) umgeben. Mit einer wirksamen Elektrodenfläche von 400 qcm und einem Abstand zwischen den Elektroden von 2 cm ist der innere Widerstand nur 0,4 bis 0,5 Ohm. Noch geringer wird er, wenn man statt Magnesiumchlorid eine Lösung von Chlornatrium (1:3) verwendet; es wird aber dadurch Auskrystallisieren von Natriumsulfat im Thoncyylinder veranlasst, wodurch die Haltbarkeit des letzteren noch verringert wird. Sie ist bekanntlich allezeit im Kupfer-Zink-Elemente gering; es empfiehlt sich daher, wenn eine Batterie längere Zeit nicht gebraucht wird, den Thoncyylinder herauszunehmen und zu entleeren, was bei der oben beschriebenen Konstruktion keine grosse Mühe macht; die Bleielektroden mit den Sulfatkrystallen werden in einer gesättigten Kupfersulfatlösung hingestellt, da sonst das ausgefällte Kupfer in der Luft bald mit einer Schicht von nichtleitendem basischem Karbonat überzogen wird.

Kopenhagen, November 1898.

REINIGUNG UND ENTFÄRBUNG

ZUCKERHALTIGER FLÜSSIGKEITEN DURCH OZON, DURCH DEN ELEKTRISCHEN STROM UND DURCH VEREINTE ANWENDUNG BEIDER.

Von *Franz Peters*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Seit ungefähr 1848¹⁾ hat man sich bemüht, den elektrischen Strom für die Reinigung und Entfärbung von Rübensäften nutzbar zu machen.

Von allen seitdem vorgeschlagenen Verfahren ist wohl zuerst das von H. Schollmeyer und C. Dammeyer²⁾ zu technischer Verwendung gelangt. Bei ihm wird der Diffusionsaft zwischen Zink- oder Aluminiumelektroden elektrolysiert. Es entstehen lösliche Metall-Alkaliverbindungen,

die ausscheidend auf die Verunreinigungen der Säfte, namentlich auf gelöste Eiweissstoffe oder sonstige organische Nichtzuckersubstanzen wirken.

Ozon allein zum Bleichen und Reinigen von Zuckersäften schlug meines Wissens zuerst E. Hagen¹⁾ vor. L. H. Despeissis²⁾ will durch seine Einwirkung die schon der Elektrolyse unterworfenen Säfte nachbehandeln, während Fahrig³⁾ es zur Vorbehandlung in Aussicht nimmt.

1) Englisches Patent Nr. 12335 vom 21. II. 1848 für W. H. Clement.

2) D. R. P. Nr. 76853 vom 24. II. 1892.

1) D. R. P. Nr. 18723 vom 30. 8. 1881.

2) Englisches Patent Nr. 4148 vom 28. 8. 1883.

3) Englisches Patent Nr. 3556 vom 1886.