sein auf dem so ausserordentlich schwierigen und gewaltigen Gebiete des chemischen Wissens. Die Industrie hat jedenfalls kein Bedürfnis für eine solche weitere Organisation, und ich glaube, es ist im allgemeinen allseitigen Interesse, dass dieser Vorschlag nicht zur Durchführung gelangt, auch nicht einmal für Bayern; denn haben wir erst einmal die Organisationen in Bayern, dann ist die Gefahr, dass sie auch auf die anderen deutschen Staaten sich ausdehnen.

Ich schliesse hier mit der nochmaligen Bitte an den Herrn Kultusminister, diesen Fragen der Errichtung von ordentlichen Professuren für anorganische Chemie an den Universitäten, der Wiedereinführung des Unterrichts für die technische Chemie mit allem Ernste näher zu treten, auch mit dem Bewusstsein — was, wie ich weiss, auch bei ihm vorhanden ist —, dass uns auch auf diesem Gebiete „gar viel zu thun noch übrig bleibt“.

Hierzu bemerkt der Regierungskommissar, Herr Ministerialdirektor Dr. Althoff:

Meine Herren, die Unterrichtsverwaltung kann dem Herrn Vorredner für das rege wissenschaftliche Interesse, welches er in seiner Rede, wie in früheren Jahren, so auch jetzt wieder bekundet hat, nur sehr dankbar sein; ebenso auch für die Anregungen, die er in seiner Rede gegeben hat. Es sind das sehr wichtige Fragen, wichtig nicht bloss für die Wissenschaft, sondern auch für die Industrieen, die von ihm behandelt

sind. Die Unterrichtsverwaltung ist mit dem Herrn Vorredner ganz darin einverstanden, dass etwas Erhebliches zur Förderung sowohl der anorganischen wie der technischen Chemie auf unseren Universitäten geschehen muss. (Bravo!) Ob wir darin gerade so weit gehen müssen, wie der Herr Vorredner das vorgeschlagen hat, mit der Errichtung von ordentlichen Professuren, von Instituten und technischen Lektoraten, das muss weiterer Erwägung überlassen bleiben. Aber der Herr Vorredner kann versichert sein, dass diese Dinge auf das ernsteste und eifrigste in Erwägung gezogen werden, und dass wir nicht eher ruhen werden, als bis auf diesem Gebiete Erfolge erzielt sind.

Dann hat der Herr Vorredner noch erwähnt, dass in anderen deutschen Ländern die Frage angeregt worden sei, ob man nicht chemische Techniker ohne Hochschulbildung ausbilden solle. Meine Herren, diese Frage ist für Preussen noch von keiner Seite aufgeworfen worden; sie würde zunächst nicht zum Ressort des Kultusministeriums, sondern zu dem des Handelsministeriums gehören. Aber auch dort ist, soviel uns bekannt, eine solche Frage noch in keiner Weise zur Erwägung gezogen worden. Ich glaube also, dass der Herr Vorredner in dieser Beziehung einstweilen ruhig und unbesorgt der weiteren Entwicklung oder vielmehr Nichtentwicklung der Dinge in Preussen entgegensehen kann. (Bravo!)

VERSUCHE MIT KOHLENELEKTRODEN.

Von Dr. Julius Zellner.

ie Verwendung der künstlichen Kohle als Anodenmaterial für die elektrochemische Industrie ist sowohl wegen der verhältnismässigen Billigkeit als auch wegen der vielseitigen Anwendbarkeit dieses Materials in steter Zunahme begriffen, und das begreiflicherweise gesteigerte Interesse für derartige Produkte hat in letzter Zeit sowohl in rein technischen wie in wissenschaftlichen Mitteilungen¹⁾ teilweise seinen Ausdruck gefunden. Ich glaube deshalb, dass die folgenden Zeilen,

welche eine Reihe von Versuchen über die Haltbarkeit der Kohlen in verschiedenen Elektrolyten enthalten, deshalb von einigem Interesse sein dürften, weil bisher genauere zahlenmässige Angaben über die Qualität der im Handel befindlichen Elektrodenkohlen meines Wissens nicht bekannt gemacht wurden.

Zunächst möchte ich, anknüpfend an die Mitteilungen Winteler's (l. c.) bemerken, dass das spezifische Gewicht einer Kohle kein unmittelbares Maass für ihre Güte ist. Man darf nie vergessen, dass die künstliche Kohle kein reiner Kohlenstoff ist, sondern stets, wenn sie auch sehr stark geblüht ist, bis zu einem gewissen

1) Dr. Lessing, *Elektrochemische Zeitschr.* 1897; Winteler, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1898; Dr. Peters, *Angewandte Elektrochemie*, II. Bd., S. 188ff.

Grade die Eigenschaften des Rohmaterials besitzt, aus dem sie hergestellt ist. Zu diesen Eigenschaften gehört aber auch das spezifische Gewicht, und wenn dasselbe auch mit der Zunahme der Temperatur, bei welcher die Kohle gebrannt ist, steigt, so ist doch dieser Zunahme praktisch eine Grenze gesetzt, und es ist daher wohl möglich, dass eine Kunstkohle mit kleinerer Dichte bessere Dienste leistet, wenn nur auf die Erzielung eines dichten Gefüges bei der Fabrikation die nötige Sorgfalt verwendet wurde.

So zeigt z. B. die nach den Patenten von Girard und Street ¹⁾ angeblich im Lichtbogen gebrannte Kohle (Marke E. G. der société le Carbone, Paris) bei einem spezifischen Gewicht von nahezu 2 g pro ccm eine bedeutend grössere Abnutzung in den elektrolytischen Bädern als andere Kohlen mit geringerer Dichte, und in noch höherem Grade ist dies bei Elektroden aus gesägtem Ceylongraphit der Fall, welche einen sehr raschen Verfall zeigen, wobei der Graphit — nebenbei bemerkt — in eine eigentümliche, sehr voluminöse Modifikation übergeht.

Einen besseren Anhaltspunkt für die Beurteilung der Güte eines Kohlenkörpers giebt die Bestimmung der Porosität. Man bestimmt zunächst das wahre spezifische Gewicht der Kohle in gepulvertem Zustand, wobei man das Auskochen des Wassers nicht unterlassen darf (*a*), sodann das mittlere spezifische Gewicht eines grösseren Stückes durch Wägung und Volumbestimmung (*b*). Die letztere wird bei unregelmässigen Stücken hinlänglich genau, wenn man die zu untersuchenden Stücke auf einige hundert Grad erhitzt, dann in kaltes Wasser taucht, um die Poren möglichst vollständig mit Wasser zu füllen, und nach dem Erkalten durch Einsenken in ein graduiertes Gefäss das Volumen misst. Bequemer ist es, wenn das zu messende Stück eine einfache geometrische Gestalt hat, deren Volum man berechnen kann.

Die Differenz der so gefundenen spezifischen Gewichte in Prozenten des wahren spezifischen Gewichtes ausgedrückt, also der Wert $\frac{100(a-b)}{a}$, ist in der folgenden Tabelle I als Porosität angegeben.

Tabelle I.

Marke	Wahres spezifisches Gewicht bei 20 Grad	Porosität
Gesägte Retortenkohle	1,89	8,5
Gebr. Siemens, Lichtkohle A. . .	1,587	8,2
„ „ „ T. . .	1,698	14,0
C. "Conradty, Kronenkohle (1895)	1,553	12,3
„ „ „ Lichtkohle ohne Marke (1895)	1,880	22,0
Fuchs, Nürnberg, Lichtkohle (1896)	1,556	5,0
Schmelzer, Nürnberg, Lichtkohle (1890)	1,741	14,6
Hardtmuth, Marke Kohinoor (1896)	1,702	13,5
„ „ „ U (1895)	1,607	18,6
Le Carbone, Lichtkohle	1,586	6,7
„ „ „ Marke E. G. . . .	1,979	8,6
Rudolphs, Stockholm, Elektrode (1898)	1,810	11,0
Rudolphs, glasharte Kohle (1898)	1,780	4,5

Kohlen mit kleiner Porosität sind natürlich für elektrolytische Zwecke am brauchbarsten, da sie den sich entwickelnden Gasen in ihrem Inneren wenig Raum gewähren; nun erfolgt der Zerfall der Kohlen, wie Winteler bemerkt, wesentlich durch die mechanische Wirkung der absorbierten Gase, und ich möchte daher der Verwendung der Holzkohle, für welche in letzter Zeit von gewisser Seite so lebhafte Propaganda gemacht wird, abgesehen von ihrem hohen Leitungswiderstand (siehe Tabelle II), keine günstige Prognose stellen.

Im Zusammenhang mit dem spezifischen Gewicht und der Porosität der Kohle steht ihr Leitungsvermögen für die Elektrizität. Die Rohkohlen haben mit Ausnahme des Graphits und der Retortenkohle sehr hohe spezifische Widerstände (über 2000 Ohm). Die Leitungswiderstände werden bei den gebräuchlichen Apparaten leicht zu gross gefunden, es lassen sich nur bei längeren Stücken übereinstimmende Resultate erzielen, während bei kurzen und dicken Stücken der wechselnde Uebergangswiderstand grosse Fehler verursacht. Aus diesem Grunde, und wegen der grossen Schwankungen, welche sich bei Kohlen gleicher Marke in der Beschaffenheit derselben ergeben, sind die folgenden Zahlen (Tabelle II) nur als beiläufige Mittelwerte zu betrachten.

Natürlich ist ein geringer Leitungswiderstand der Kohle ein Vorzug, jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, dass der Verbrauch der Kohle an ihrer Oberfläche im allgemeinen kein gleichmässiger ist, sondern von dem Verhältnis

¹⁾ D. R. - P. Nr. 78926 und 85335.

Tabelle II.

Marke	Spezifischer Widerstand in Ohm (ca. 20 Grad C.)	Marke	Spezifischer Widerstand in Ohm (ca. 20 Grad C.)
Natürl. Graphit (Ceylon) . . .	2—8	C. Conradty, Lichtkohle	68
Retortenkohle . . .	50—80	Gebr. Siemens, Lichtkohle A . . .	70
Rudolphs Elektrode	40	Gebr. Siemens, Lichtkohle T . . .	55
Rudolphs glasharte Kohle	73	Le Carbone, Lichtkohle	58
Rudolphs Dynamobürste	38	Le Carbone, Elektrode	40
Hardtmuth, Marke Kohinoor	57	Le Carbone, Dynamobürste Marke	
Hardtmuths Elektrode	96	CO	20—30
Elektrode aus Holzkohle	150		

ihres Widerstandes zu dem des Bades abhängt.

Ist z. B. bei einer cylindrischen Kohle der Widerstand der Kohle im Vergleich zu dem des Bades gross, so geht die Hauptmenge des Stromes nahe unter der Oberfläche durch den Elektrolyten, und die Folge davon ist ein rascherer Verbrauch der Kohle in ihren oberen Partien, welcher ein Abbrechen und frühzeitiges Unbrauchbarwerden des Kohlenkörpers verursacht. Im entgegengesetzten Fall wird die Kohle in der Weise konsumiert, dass die Stromdichte und damit der Verbrauch von der Ober-

fläche gegen die Tiefe zunimmt und die Kohle das Aussehen eines mit der Spitze nach unten gekehrten Kegels annimmt, der rasch an Länge einbüsst, wodurch die Stromdichte und damit auch der Kohleverbrauch gesteigert wird. Bei einem mittleren Verhältnis endlich behält die Kohle ihre geometrische Form und wird gleichmässig konsumiert. Ein Beispiel möge dies erläutern. Es wurden französische Homogenkohlen verschiedener Dimensionen verwendet. In allen drei Fällen war die Versuchsdauer 5 Stunden, die eingetauchte Oberfläche 99 qcm, die Stromstärke 3,5 Ampère, die Spannung 6 Volt, der Elektrolyt fünfprozentige Schwefelsäure.

	I	II	III
Widerstand der Kohle in Ohm	0,153	0,059	0,031
Durchmesser der Kohle in Millimetern . . .	12,9	18,5	24
Widerstand des Bades in Ohm	0,338	0,338	0,68
Volumabnahme während des Versuches in Kubikcentimetern	3,86	3,69	3,70

Wie man sieht, wird die Kohle II unter sonst gleichen Umständen am längsten aushalten, weil sie gleichmässig konsumiert wird. Es ist wahrscheinlich, dass auf diesen Umstand bei der

Fig. 455.

Wahl der Dimensionen der Kohlen nicht immer genügend Rücksicht genommen wird, weil öfters in den Alkaliwerken über den Umstand geklagt wird, dass die Kohlen unmittelbar unter der Oberfläche rasch zerfressen werden.

Der Verbrauch einer guten Kohle ist nahezu der Zeit proportional, vorausgesetzt, dass Spannung, Stromstärke und Konzentration, Zusammensetzung und Temperatur des Bades nicht allzu grosse Veränderungen erfahren, was namentlich bei bewegten Elektrolyten der Fall ist; erst wenn die Kohle schon bedeutend an Grösse abgenommen hat, wird der Verbrauch grösser.

So wurde z. B. ein Versuch mit Elektroden der Firma Rylander & Rudolphi (Stockholm) in folgender Art gemacht: Stromstärke 13,5 Amp., Spannung 8 Volt, Elektrolyt fünfprozentige Schwefelsäure, Durchmesser der Kohle 19,8 mm, eingetauchte Länge 98 mm. Als Kathoden dienten, wie in allen folgenden Versuchsreihen, Platinbleche, Diaphragmen wurden nicht angewendet.

Tabelle III.

Zeit Stunde	Gesamt- verlust in g	Strom- dichte pro qcm	Wirksame Ober- fläche in qcm	Verbrauch der Kohle in g pro qcm Ober- fläche	Verhält- nis des Ver- brauchs	Verhält- nis der Strom- dichten
1.	4,129	0,447	30,16	0,136	1	1
2.	4,062	0,466	28,95	0,140	1,02	1,03
3.	4,110	0,529	25,48	0,161	1,16	1,17
4.	4,190	0,576	23,40	0,179	1,29	1,29
5.	4,290	0,627	21,52	0,199	1,46	1,40
6.	4,685	0,718	18,80	0,249	1,81	1,60

Die Bestimmung des Verlustes geschah in diesen wie in allen folgenden Fällen so, dass die Kohlen vor Beginn des Versuches stark getrocknet, dann gewogen und vor jeder ferneren Wägung in fliessendem, destilliertem Wasser abgspült, dann ausgekocht und hierauf bei hoher Temperatur getrocknet wurden.

Aus obiger Tabelle ersieht man auch, dass der Verbrauch der Kohle innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichte proportional ist. Mit Rücksicht darauf habe ich in einigen der folgenden Tabellen etliche Umrechnungen vorgenommen, welchen jedoch nur annähernde Gültigkeit zukommt.

Der Verbrauch der Kohle in verschiedenen Elektrolyten ist ausserordentlich verschieden, auch das Verhältnis zwischen dem unlöslichen Abfall¹⁾

1) Dieser Abfall bildet ein lästiges Produkt der Alkaliwerke und hat meines Wissens noch keine passende Verwertung gefunden.

und dem im Bad gelösten oder als Gas entweichenden Anteil ist sehr variabel, wie man aus folgender Versuchsreihe ersehen kann, welche mit Platten aus geschliffener Retortenkohle (Querschnitt 50·10 mm) ausgeführt wurde. Die Platten tauchten ungefähr 7 cm in den Elektrolyten ein.

Tabelle IV.

Bad	Stromstärke Ampère	Spannung Volt	Strom- dichte pro 1 qcm	Einge- tauchte Ober- fläche in qcm	Verlust pro 1 qcm und Stunde	Unlös- licher Abfall in Pro- zenten des Ver- lustes	In Lösung und vergast
5% HNO_3	3,5	5	0,037	96	0,0302	82	18
5% H_2SO_4	3,5	5	0,035	100	0,0160	76,7	23,3
5% $NaHSO_4$	2,5	5	0,027	91	0,0123	63	27
5% $NaCl$	3,5	5,5	0,038	91	0,0047	32	68
5% KOH	3,5	5	0,039	89	0,0032	20	80

Einige Zehntelprocente des Abfalls scheiden sich an der Kathode als schwarzer Ueberzug ab¹⁾. Im alkalischen oder neutralen Bad verliert also die Kohle weit weniger an Gewicht als in saurem, wofür Winteler (l. c.) eine Erklärung giebt, und ein bedeutend grösserer Anteil des Abfalles geht in Form organischer Verbindungen²⁾ in Lösung. Uebrigens lassen sich aus dem in saurer Lösung entstehenden schwarzen Schlamme mit Alkali beträchtliche Mengen organischer Substanz extrahieren.

Ich gebe nunmehr einige Zusammenstellungen über das Verhalten verschiedener Kohlensorten in einigen Elektrolyten. Zunächst habe ich verdünnte und konzentrierte Kochsalzlösung in Betracht gezogen, deren Prüfung ja nahe lag. Die Resultate waren diese:

1. Gesättigte $NaCl$ -Lösung, Spannung 6 Volt, Stromstärke 2,7 Amp.; verwendet wurden Stäbe von 12 mm Durchmesser und 15 cm Länge. Versuchsdauer 41 Stunden.

Tabelle Va.

Marke	Einge- tauchte Ober- fläche qcm	Strom- dichte pro 1 qcm	Ver- brauch pro Stunde und qcm	Gewicht vor dem Ver- such (g)	Ge- samt- verlust (g)	An- mer- kung
Gbr. Siemens, Marke T	27,5	0,098	0,0018	25,507	2,111	ohne Riss
Hardtmuth, „Kohinoor“	28,9	0,093	0,0012	25,326	1,448	etwas porös viele tiefe
Hardtmuth, „HH“	27,7	0,097	0,00102	23,316	1,167	Risse u. Gruben
Hardtmuth, U*	28,2	0,096	0,00075	28,467	0,877	einige Risse

1) Vergl. Coehn, Zeitschrift f. Elektrochemie 1897.

2) F. Vogel, Ztschr. f. angew. Chemie 1897; vergl. Peters, Ang. Elektrochem., II. Bd., I. Abt., S. 149 u. III. Bd.

2. 5% $NaCl$ -Lösung, Spannung 11 Volt, Stromstärke 3,25 Ampère, Stäbe von 12 mm Durchmesser und 15,4 cm Länge, Versuchsdauer 9 Stunden.

Tabelle Vb.

Marke	Einge- tauchte Ober- fläche qcm	Strom- dichte pro 1 qcm	Ver- brauch pro Stunde und qcm	Gewicht vor dem Ver- such (g)	Ge- samt- verlust (g)	An- mer- kung
Gbr. Siemens, Marke A	33,7	0,096	0,0091	24,650	2,744	warzig
Gbr. Siemens, Marke T	32,0	0,101	0,0168	26,125	4,840	rauh
Hardtmuth, „U*“	34,5	0,094	0,0165	28,793	5,130	warzig
Hardtmuth, „Kohinoor“	34,2	0,095	0,0161	25,436	4,983	glatt

3. 1% $NaCl$ -Lösung, Stromstärke 5 Ampère, Spannung 20 Volt, Kohlenkörper: Platten vom beiläufigen Querschnitt 10×30 mm, Versuchsdauer 10 Stunden.

Tabelle Vc.

Marke	Einge- tauchte Ober- fläche qcm	Strom- dichte pro 1 qcm	Ver- brauch pro Stunde und qcm	Gewicht vor dem Ver- such (g)	Ge- samt- verlust (g)	An- mer- kung
Le Carbone Marke E. G.	24,3	0,2057	0,0450	26,032	10,950	rauh, dicht
Rudolphs glash. Kohle	27,64	0,1808	0,0277	35,102	7,680	gefurcht
Gesägte Re- tortenkohle	27,84	0,1795	0,0466	38,795	12,795	dicht rauh

Rechnet man die Rubrik 3 auf die obige Stromdichte von circa 0,1 Ampère pro Quadratcentimeter um, so erhält man: Le Carbone 0,0218, Rudolphs 0,0153, Retortenkohle 0,0259.

In so verdünnten Lösungen zerfallen also die besten Kohlen weit schneller als selbst minderwertige Kohlen in konzentrierten; dies wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass die durch den grösser werdenden Leitungswiderstand notwendig werdende grössere Spannung und dadurch im Bade erzeugte höhere Temperatur die Zerstörung der Kohle wesentlich befördert. Ich will zum Beweise dessen die folgende Versuchsreihe angeben, welche mit Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration ausgeführt wurde. Die Kohlen waren Hardtmuthsche Stäbe von 11 mm Durchmesser, circa 8 cm eingetaucht, die Menge des Bades betrug stets 475 ccm, die Gefässe waren gleichgestaltete Bechergläser von circa 8 cm Durchmesser, die Stromstärke war 3,75 Ampère. Versuchsdauer eine Stunde.

Tabelle VI.

Einge- tauchte Ober- fläche	Gesamt- verlust	Proz.- Gehalt der Säure	Strom- dichte pro 1 qcm	Ver- brauch pro Stunde und 1 qcm	Tem- peratur des Bades	Verbrauch auf gleiche Stromdichte 0,1 Amp. pro 1 qcm be- rechnet
30,3	3,127	5	0,123	0,1032	51	0,0839
30,3	1,800	13	0,123	0,0605	38	0,0491
32,03	1,826	27	0,117	0,0570	34	0,0487
30,3	1,666	32	0,123	0,0550	33	0,0447
30,3	1,873	36	0,123	0,061	36	0,0496
32,71	2,728	49	0,115	0,0834	42	0,0725

Die Schwefelsäure hat bei 30,4% Gehalt an Monohydrat ein Maximum der Leitfähigkeit. Demselben entspricht auch ein Minimum an Kohleverbrauch.

In Tabelle VII gebe ich eine grössere Zusammenstellung über das Verhalten verschiedener Kohlsorten in fünfprozentiger Schwefelsäure und 5% Kalilauge. Die fünfprozentige Schwefel-

Tabelle VII.

5% H_2SO_4 , Spannung 5 Volt, Badtemperatur 50 bis 53° C.

Marke	Dimen- sionen der Kohlen- körper	Einge- tauchte Oberfläche in qcm	Stromstärke in Ampère	Stromdichte pro qcm	Gewichtsverlust pro qcm und Stunde	Verbrauch pro qcm und Stunde be- rechnet für die Strom- dichte 0,1 Ampère pro 1 qcm
Gebrüder Siemens, Marke A	11 mm Durchm., 15,5 cm Länge	38,9	3,5	0,0898	0,05166	0,0575
Gebrüder Siemens, Marke T	11 mm Durchm., 15,4 cm Länge	38,94	4	0,102	0,0859	0,0842
Hardt- muth, „Kohi- noor“	11 mm Durchm., 15,5 cm Länge	38,94	3,75	0,096	0,0650	0,0677
Hardt- muth, Marke U*	11,4 mm Durchm., 15,5 cm Länge	40,7	3,5	0,086	0,0865	0,100
Hardt- muth, Elektrode	20,2 mm Durchm., 50,8 cm Länge	35,4	11,25	0,317	0,1330	0,0420
Rudolphs, Elektrode	20,2 mm Durchm., 13,4 cm Länge	35,0	11,25	0,321	0,1050	0,0327
Rudolphs, glasharte Kohle	Platte, Querschn. 27 × 9 mm	38,4	4	0,104	0,0230	0,0221
Rudolphs, Dynamobürste	13,7 × 34,6 × 60,7 mm	33,12	3,5	0,1056	0,0492	0,0465
Le Car- bone, Dy- namo- bürste Marke ∞	Platte 13,7 × 35 × 60 mm	33,24	3,5	0,1052	0,0275	0,0261
Gesägte Retorten- kohle	Prisma 50 × 10 × 100 mm	100	3,5	0,035	0,0160	0,0457
Gesägter Ceylon- graphit	Prisma 13 × 28 × 90 mm	64,45	7,5	0,1124	0,179	0,159

säure scheint mir deshalb ein recht geeigneter Elektrolyt zu sein, weil weder durch Verdampfung noch durch Zersetzung erhebliche Konzentrationsänderungen eintreten, wenn man nur für Ersatz des verdampfenden Wassers sorgt, und weil ferner die Abnutzung der Kohle eine genügend grosse ist, um sie auch bei kürzerer Beobachtungsdauer leicht gewichtsmässig verfolgen zu können.

Die Zahlen der letzten Rubrik sind, wie auch in der folgenden Tabelle VIII, unmittelbar miteinander vergleichbar.

5 % Kalilauge, Spannung 6 Volt.

Tabelle VIII.

Marke	Dimensionen der Kohlenkörper	Eingetauchte Oberfläche in qcm	Stromstärke in Ampère	Stromdichte in qcm	Gewichtsverlust pro qcm und Stunde	Verbrauch pro qcm und Stunde berechnet für die Stromdichte 0,1 Ampère pro 1 qcm
Siemens, Marke A	12 mm Durchm., 14,3 cm Länge	32,1	3	0,093	0,0097	0,0104
Siemens, Marke T	12 mm Durchm., 15,8 cm Länge	31,3	3	0,096	0,0120	0,0125
Französ. Lichtkohle	12,2 mm Durchm., 15,9 cm Länge	31,8	3	0,094	0,0168	0,0178
Hardtmuth, „Kohlnoor“	11,5 mm Durchm., 15,8 cm Länge	29,9	3	0,100	0,0250	0,0250
Rudolphs, Elektrode	19,1 mm Durchm., 15,0 cm Länge	31,74	3,25	0,102	0,0066	0,0065
Le Carbone, Elektrode E. G.	Platte 20×7 mm Querschnitt	50	3	0,060	0,0082	0,0136
Hardtmuth, Elektrode	Prisma 20×20×62 mm	53	3	0,0559	0,00559	0,0100
Gesägte Retortenkohle	Platte 50×10 mm Querschnitt	89	3,5	0,039	0,0032	0,0082

Aus den vorangehenden Tabellen ersieht man, was man an Kohlenkörper für Anforderungen hinsichtlich ihrer Haltbarkeit stellen kann, und vielleicht geben sie auch den Fabrikanten Anhaltspunkte zur Vergleichung ihrer eigenen Produkte mit den hier angeführten, welche ich ohne Auswahl, wie ich sie zufällig erhielt, prüfte und oben zusammenstellte. Aus dem Material, welches ich untersuchte, ergibt sich, dass die gesägte Retortenkohle, welche meist für das haltbarste Kohlenmaterial gilt, von verschiedenen Fabrikaten an Güte übertroffen wird, namentlich von der glasharten, schwedischen Kohle und

der französischen Marke ∞ (s. o.). Ich habe die letztgenannten Produkte auch in andern Elektrolyten (Natriumbisulfat, Salpetersäure) geprüft und gefunden, dass sie die gesägte Retortenkohle zwei- bis fünfmal an Haltbarkeit übertreffen.

Sowohl die gesägte Retortenkohle als auch gute, widerstandsfähige, gepresste Kohlen lassen sich nur sehr schwer in grösseren Dimensionen herstellen. Die mehrfach erwähnte société le Carbone hat daher eine Anordnung getroffen, die Kohlenplatten durch Mutterschrauben aus Hartgummi miteinander zu grösseren Kohlenkörpern zu verbinden. Ich glaube jedoch, dass diese Anordnung wegen ihrer Kompliziertheit sich nicht empfehlen wird und bin der Ansicht, dass es vorteilhaft wäre, die Bäder so zu konstruieren, dass die Anwendung zahlreicherer kleiner Elektroden an Stelle weniger grosser ermöglicht wird, weil man dadurch eine weit leichtere Manipulation bei der Auswechslung der Kohlen und zugleich bei gleichem Kohlenvolum eine grössere Oberfläche erzielen würde.

Zum Schlusse möchte ich nun kurz die Ergebnisse meiner Versuche zusammenfassen:

1. Die Güte einer Kohle hängt nicht von ihrem spezifischen Gewicht ab, sondern bloss von ihrer Struktur, d. h. von dem Widerstand, den die einzelnen Teilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase entgegenzusetzen; geringe Porosität ist im allgemeinen günstig, bietet aber auch kein unmittelbares Maass für die Haltbarkeit.

2. Neutrale oder alkalische Elektrolyten begünstigen die Haltbarkeit der Elektroden, Sauerstoffentwicklung in saurer Lösung wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnismässig wenig an.

3. Der Verbrauch eines Kohlenkörpers hängt innerhalb gewisser Grenzen nur von der Spannung und Stärke des Stromes ab, d. h. er ist unabhängig von der Gestalt und der wirksamen Oberfläche der Elektrode, oder anders gesagt: Stromdichte und Kohlenverbrauch sind — gleichen Elektrolyten vorausgesetzt — einander proportional.

4. Die Kohlenkörper dauern um so länger aus, je grösser das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Spannung und die Temperatur des Bades ist.

5. Richtiges Verhältnis zwischen dem Widerstand der Kohle und dem des Bades verlängert die Lebensdauer der Kohlen.

Diese Bedingungen werden sich wohl nie gleichzeitig realisieren lassen, immerhin wird es

aber bei der Anlage derartiger elektrochemischer Einrichtungen vorteilhaft und möglich sein, dieselben in höherem Grade zu berücksichtigen, als dies vielleicht bisher der Fall war.

Bielitz, am 8. März 1899.

DIE ELEKTROSYNTHESE GEMISCHTER AZOKÖRPER ¹⁾.

Von *Walther Löb*.

chon vor längerer Zeit konnten Kendall²⁾, Elbs³⁾ und Häussermann⁴⁾ die reichliche Bildung von Azobenzol bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung konstatieren. Ferner machte ich⁵⁾ vor mehreren Jahren Mitteilung über die Darstellung von *m*- und *p*-Azobenzoësäure aus den entsprechenden Nitrokörpern. Sodann hatten Kauffmann und Hof⁶⁾ bei der elektrolytischen Reduktion des *m*-Nitrobenzaldehydes den *m*-Azobenzylalkohol in geringer Menge neben *m*-Azobenzoësäure erhalten.

In der letzten Zeit wurde weiterhin durch Elbs und Kopp⁷⁾, Elbs und Schwarz⁸⁾, sowie durch Rohde⁹⁾ die Reduktion zur Azophase bei höheren Stromdichten durchgeführt, sowie die maassgebenden Bedingungen zu günstigster Reduktion ermittelt.

Unter den Azokörpern nehmen eine besonders hervorragende Stellung diejenigen ein, deren Komponenten nicht gleichartig, sondern verschieden sind, die gemischten Azokörper. Zu ihnen gehört der grösste Teil der wichtigen Azofarbstoffe, welche nach dem bekannten Verfahren von Griess nicht durch Reduktion von Nitrokörpern, sondern durch Diazotierung der Amine und Kuppelung der Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen dargestellt werden. Diese Methode ist nach zweierlei Richtungen hin begrenzt; zunächst besitzen nur die beiden

zuletzt erwähnten Körperklassen das Vermögen, sich zu Azoverbindungen mit den Diazokörpern zu vereinigen, ferner tritt die Kuppelung nur in Para- oder Ortho-Stellung zu den substituierenden Amido- oder Phenolgruppen ein.

Ein Verfahren, welches von dieser Beschränkung frei ist, ist für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen durch Kondensation und Oxydation von Nitrokörpern und Aminen unter dem Einfluss festen Aetzalkalis vor einiger Zeit¹⁾ ausgearbeitet worden; jedoch ist für seine Anwendbarkeit eine grosse Beständigkeit der in Reaktion tretenden Komponenten Bedingung.

Es erschien mir deshalb aussichtsreich, zu versuchen, ob die direkte Elektrosynthese gemischter Azokörper angängig ist, und zwar durch Reduktionen in alkalischer Lösung.

Den Ausgangspunkt meiner dahin zielenden Versuche bot die folgende Beobachtung.

Der *m*-Nitrobenzaldehyd liefert bei der Behandlung mit Alkalien ein Molekül *m*-Nitrobenzylalkohol und ein Molekül *m*-Nitrobenzoësäure. Es mussten sich demnach bei glatter elektrolytischer Reduktion in gleichen Teilen *m*-Azobenzylalkohol und *m*-Azobenzoësäure bilden. Die Ausbeute an ersterem ist aber immer verschwindend klein, die an Säure sehr gross, ein Verhalten, welches Kauffmann und Hof aus der Unbeständigkeit des *m*-Nitrobenzylalkohols in Alkalien zu erklären suchen. Der Alkohol zerfällt nämlich beim Kochen mit Alkalien nach der Gleichung:

1) Einen kurzen Ueberblick über die Ergebnisse dieser Arbeit gab ich bereits auf der Leipziger Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, April 1898; s. auch Chem. Ber. XXXI, S. 2201.

2) D. R.-P. Nr. 21181.

3) Journ. prakt. Chem. 43, 39.

4) Chemiker-Ztg. 17, 129, 209.

5) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, S. 532.

6) Chemiker-Ztg. Nr. 20, 1896.

7) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, S. 108.

8) ibid. S. 113.

9) ibid. S. 322.

1) D. R.-P. Nr. 52839.