

aus Widerstandsmessungen den Grad der Entladung bestimmen könnte; sie wird durch diese Messungen dahin entschieden, dass eine Widerstandsbestimmung nicht verlässlicher ist als die Bestimmung der elektromotorischen Kraft, da die Zunahme in der ersten Phase auch nur ganz langsam erfolgt.

Allgemeine Bedingung für die Durchführbarkeit der Kondensatormethode ist ein scharfes Mini-

mum. Bei den hier angegebenen Versuchen war dies der Fall, da die untersuchten Zellen grosse Polarisationskapazität besitzen. Für Zellen mit geringer Polarisationskapazität bedarf letztere einer besonderen Kompensation mit Hilfe einer im entsprechenden Brückenweig eingeschalteten zweiten Polarisationskapazität, worüber eine zweite Abhandlung erscheinen soll.



DAS ELEKTROCHEMISCHE ÄQUIVALENT DES KOHLENSTOFFS.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von *Alfred Cohn*.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)



Es ist bekannt, dass Anoden aus Kohle in solchen Elektrolyten, welche Sauerstoff an der positiven Elektrode entwickeln, einer raschen Zerstörung unterworfen sind.

Durch eine Reihe von Arbeiten ist der Nachweis geführt worden, dass hierbei nicht nur eine Disaggregation — ein Zersprengen der Kohle durch elektrolytisch hineingepressten Sauerstoff erfolgt, sondern dass auch ein chemischer Angriff stattfindet.

Dieser Angriff ist scheinbar nicht den gleichen einfachen Gesetzen unterworfen, wie die Auflösung von Metallen durch den Strom. Die Zerstörung der Kohle scheint nicht allein von der hindurchgesandten Strommenge, sondern noch von einer Reihe anderer Faktoren abzuhängen. Insbesondere von der Konzentration des angewandten Elektrolyten. Ein Strom von 0,12 Amp. geht durch eine Reihe von sechs Zellen, welche, gegenüber Kathoden aus Platin, Anoden aus sorgfältig gereinigter, homogener Bogenlampenkohle — Länge 6 cm, Durchmesser 1 cm — enthalten. Die Zellen enthalten auf ein Volumen konz. H_2SO_4 der Reihe nach $a=1$, $b=10$, $c=20$, $d=50$, $e=100$, $f=500$ Volumina Wasser. Die Färbung des Elektrolyten ist nach etwa 10 Stunden genau abgestuft vom farblosen a bis zum tiefbraun gefärbten f . Zahlreiche Wiederholungen mit verschiedenen Konzentrationen führten zu dem gleichen Ergebnis: In konzentrierteren Lösungen tritt Zerfall ohne Bildung einer gefärbten Lösung ein, mit fortschreitender Verdünnung entsteht eine immer intensivere Färbung der Lösung.

Neben der Konzentration erscheint die Tem-

peratur des Elektrolyten von Einfluss. In der konzentriertesten Lösung geht mit steigender Temperatur der Zerfall der Kohle zurück und es tritt Färbung des Elektrolyten ein.

Es erschien hiernach wenig aussichtsvoll, die Beantwortung derjenigen Frage zu versuchen, welche man wohl als die Fundamentalfrage für eine Elektrochemie des Kohlenstoffs bezeichnen darf: Ist es möglich, Kohlenstoff in den Bereich des Faradayschen Gesetzes zu ziehen? Die Beantwortung dieser Frage wird gefordert, sei es, dass es sich darum handelt, die Auflösbarkeit der Kohle für die organische Chemie in rationeller Weise nutzbar zu machen, sei es, dass Versuche in der Richtung unternommen werden, diese Auflösung zur Elektrizitätsquelle zu machen. Die Fortsetzung meiner Arbeit über elektrolytische Auflösung und Abscheidung von Kohlenstoff*) verlangte zunächst ein Eingehen auf diese Frage. Es wurde also eine Reihe von Versuchen ausgeführt, das elektrochemische Äquivalent aus dem Gewichtsverlust einer Kohleanode zu bestimmen. Und zwar wurden für Konzentrationen und Temperatur solche Bedingungen gewählt, bei denen nur Auflösung der Kohle, kein Zerfall einzutreten schien. Dies war der Fall, wenn man eine Lösung gleicher Volumteile konz. H_2SO_4 und Wasser bei etwa 100° elektrolysierte. Die Kohlen wurden nach längerem Auskochen bei etwa 200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in geschlossenen Wägegläschen gewogen, darauf als Anoden in die Zellen gebracht und der gleiche Strom durch zwei Kupfervoltmeter geschickt. Die

*) Diese Zeitschrift 1896. S. 541.

entstandene gefärbte Lösung wurde im Innern der Kohlen so fest gehalten, dass das Auswaschen nach der Elektrolyse mehrere Tage erforderte. Die Grösse der Elektroden war wie oben angegeben.

Temperatur 15°.

| Zeit | Amp. ca. | <i>Cu</i> g | <i>C</i> ber. g | <i>C</i> gef. g | Äquivalent nach <i>C</i> gef. |
|---------------|-------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 23 St. 5 Min. | 0,15 | 4,0085 | 0,3800 | 0,4537 0,4476 | 3,5 3,5 |

Der berechnete Kohlenstoff-Verlust ergab sich, wenn man den wahrscheinlichsten Fall setzt, dass

das Äquivalent des Kohlenstoffs $\frac{12}{4} = 3$ ist. Die

gefundene Menge entspricht annähernd diesem Äquivalent. Dass sie etwas grösser war als die berechnete, konnte daher rühren, dass kleine Kohleteilchen abgefallen waren. Die folgenden Versuche bestätigen das.

Bei diesen handelte es sich darum, zu untersuchen, ob bei dem gänzlich verschiedenen Verhalten der Kohle-Anoden in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration, nicht doch der gelöste Teil des Kohlenstoffs stets der gleiche, dem Äquivalent entsprechende wäre. Zu dem Zweck wurde nach Beendigung der Elektrolyse die Flüssigkeit filtriert und der zerfallene Teil der Kohle von allen löslichen Bestandteilen befreit. Der hinterbleibende

Kohlenstoff wurde vom Filter gespült, getrocknet und sein Gewicht von dem Gewichtsverlust der Kohle-Anode abgezogen.

Temperatur 15°.

| Konzentration 1 H_2SO_4 auf | Versuchsdauer | Amp. ca. | <i>Cu</i> g | <i>C</i> ber. g | <i>C</i> gef. g | Äquivalent nach <i>C</i> gef. |
|----------------------------------|---------------|-------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 10 H_2O | 120 St. | 0,03 | 3,9287 | 0,3671 | 0,3458 | 2,8 |
| 10 „ | 36 „ | 0,12 | 4,1121 | 0,3891 | 0,3836 | 3,0 |
| 20 „ | 36 „ | 0,12 | 4,1121 | 0,3891 | 0,3478 | 2,7 |
| 50 „ | 36 „ | 0,12 | 4,1121 | 0,3891 | 0,3815 | 2,9 |
| 500 „ | 40 „ | 0,10 | 2,9117 | 0,2770 | 0,2797 | 3,0 |

Es ergibt sich hieraus das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs ($H = 1$)

$$C = 3.$$

Die beiden ersten Versuche der Tabelle weisen darauf, dass die gelöste Menge von der Stromdichte innerhalb der angegebenen Grenzen nicht abhängt. Der Vergleich mit den beiden vorher angeführten Versuchen weist auf die Unabhängigkeit von der Temperatur. Am meisten bemerkenswert ist die Unabhängigkeit von der Konzentration, indem in den konzentrierteren, nach Beendigung der Elektrolyse kaum gefärbten Elektrolyten dieselbe Menge in Lösung gegangen ist, wie in der tiefbraun gefärbten verdünntesten Lösung.

Ausführlichere Angaben sollen demnächst zur Mitteilung gelangen.



FORTSCHRITT DER ELEKTROMETALLURGIE IN DEN VEREINIGTEN STAATEN.

Von Titus Ulke für die Zeitschrift für Elektrochemie geschrieben.

I. Die elektrolytische Kupferraffination.

Der heutige Zustand und die grossartige Entwicklung dieser Industrie in den Vereinigten Staaten ist erstaunend, wenn man bedenkt, dass die elektrolytische Kupferraffination erst vor etwa 15 Jahren daselbst eingeführt wurde.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass abgesehen von der kleinen Scheideanstalt, die zwischen 1879 und 1880 zu Phoenixville, Pa., im Gange war, die erste Kupferhütte in den Vereinigten Staaten zu Newark von Herrn Balbach zu Anfang der achtziger Jahre in Betrieb gesetzt wurde. Später (1887) baute man die Baltimore Electrolytic Copper Works.

Nach dem Berichte des Herrn Keyser war die elektrolytische Kupferraffination in Baltimore nicht erfolgreich bis 1890, dann erhielt man aber so sehr günstige Resultate, dass die Baltimore Electric Refining Company im Jahre 1891 das grosse Hayden Werk dort errichtete. Im folgenden Jahre verdoppelte man die Grösse der Hütte. So entwickelten sich in wenigen Jahren die Baltimore Copper Works bis zu der heutigen enormen täglichen Kapazität von über 100 Tonnen Elektrolytkupfer. Die Anstalt raffiniert jetzt $\frac{2}{3}$ des sämtlichen Kupfers, welches die Anaconda Minen produzieren.

Im Jahre 1893 baute man die Raffinerie der