

und Sumpfgas; das Volumen des ölbildenden Gases war beträchtlicher als das des Sumpfgases. Unter der Voraussetzung, daß ein Theil des Aethers sich zu Wasser und zu ölbildendem Gas zersetze ( $C_8H_{10}O_2 = 2 C_4H_4 + 2 HO$ ), ein anderer Theil zu Aldehyd und Aethyl-Wasserstoff, und daß der Aethyl-Wasserstoff sich zu ölbildendem Gas und Sumpfgas zersetze — hätte man die Erklärung für den Ursprung der Producte, welche Liebig bei der Zersetzung des Aethers durch starke Hitze erhielt; und die Zersetzung des Aethers wäre dann mit der des 10fach gechlorten Substitutionsproducts desselben und mit der des Aethers des Benzoësäure-Alkohols vergleichbar.

Die Zersetzbarkeit des Aethers des Benzoësäure-Alkohols verhinderte mich, die Dampfdichte desselben zu bestimmen; ich werde später die für denselben angenommene Formel  $C_{28}H_{14}O_2$  durch die Synthese, nach Williamson's Verfahren, zu bestätigen suchen und die von mir für Toluol gehaltene Flüssigkeit analysiren.

### Galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht\*);

von *H. Buff*.

Eisenchloridlösung ist, so weit bekannt, als flüssiger Leiter zur Bildung von galvanischen Ketten bisher noch nicht

\*) Die Anwendung des Eisenchlorids, welches aus käuflichem Colcothar und Salzsäure so leicht und wohlfeil dargestellt werden kann, schien mir nach einigen Versuchen, die ich damit anstellte, die Salpetersäure in der Säule ersetzen zu können. Ich ersuchte meinen Freund, Hrn. Professor Dr. Buff, diesen Gegenstand näher untersuchen zu wollen, was er mit großer Bereitwilligkeit und der ihm eigenen Gründlichkeit gethan hat. Das Eisenchlorid wird zurückgeführt in Eisenchlorür, welches als desinficirendes Mittel und für andere Zwecke kaum minder werthvoll als der Eisenvitriol ist. J. L.

benutzt worden. Gleichwohl berechnete die Leichtigkeit, womit dieser zu sehr billigem Preise darstellbare Körper die Oxydation des Wasserstoffs und der electropositiven Metalle befördert, zu der Vermuthung, dass derselbe als Bestandtheil einer constanten electrischen Kette in sehr vortheilhafter Weise sich müsse verwerthen lassen. Einige gelegentliche Erfahrungen, welche Liebig gemacht hat, schienen diese Vermuthung zu bestätigen. Sie gaben die Veranlassung zu der folgenden Untersuchung, welche zum Zweck hatte, die Anwendbarkeit des Eisenchlorids zu galvanischen Combinationen einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Die ersten Versuche mit einem sehr reinen, fast neutralen Eisenchlorid, das ich der Gefälligkeit meines Collegen Will verdankte, entsprachen nicht der Erwartung, die man sich gebildet hatte. Ein gewöhnliches Kohlen-Zinkpaar war dahin abgeändert worden, dass man die Salpetersäure wegließ und durch Chloridlösung von Syrupconsistenz ersetzte. Um den Strom des so veränderten Electromotors zu messen, diente eine Tangentenbussole, deren einfacher Ring 200 Millimeter Durchmesser hatte. Ein Stromregulator war eingeschlossen, um Ströme von verschiedener Stärke erhalten zu können. Auch die schwächsten, welche noch eine sichtbare Einwirkung auf die Nadel hervorzubringen vermochten, zeigten keine Beständigkeit. Zugleich bedeckte sich die Kohle mit metallischem Eisen, vermengt mit Eisenoxyd.

Metallisches Eisen in Eisenchloridlösung getaucht, verwandelt dieselbe bekanntlich in Chlorür, indem es sich selbst auflöst. Diefes geschah auch mit dem an der Kohle abgesetzten Eisen, wenn man es einige Zeit in der Lösung stehen liefs. Während des Vorgangs der electrischen Zersetzung fehlte hierzu offenbar die nöthige Zeit, die Kohle polarisirte sich mit dem Eisen und so konnte kein beständiger Strom zu Stande kommen.

Als die neutrale, gesättigte Chloridlösung der electrischen Zersetzung zwischen Platinstreifen unterworfen wurde, erhielt man an dem positiven Pole nur Chlor. Am negativen Pole erschien Eisen in harten krystallinischen Blättchen, begleitet von einer sehr spärlichen Entwicklung von Wasserstoffgas. Letztere verschwand an Platinplatten von größerer Ausdehnung.

Ein geringer Zusatz von Salzsäure zu der Lösung verhinderte vollständig das Auftreten von metallischem Eisen, selbst bei sehr bedeutender Stärke des durchgeleiteten Stroms. Wasserstoffgas blieb nur dann noch wahrnehmbar, wenn der negative Pol der bewegten Electricität eine verhältnißmäßig sehr kleine Oberfläche bot. Dagegen vermehrte sich die Wasserstoffentwicklung, sobald die Lösung durch Zusatz von Wasser stark verdünnt wurde.

In der concentrirten, salzsäurehaltigen Lösung wird, wie es scheint, das Eisenchlorid selbst nicht electrolysirt. Seine Gegenwart dient nur dazu, dem aus der Salzsäure abgeschiedenen Wasserstoff neues Chlor zuzuführen. So lange dieß mit hinlänglicher Schnelligkeit geschehen kann, wird kein Wasserstoffgas sichtbar, die negative Polfläche wird nicht polarisirt.

Gestützt auf diese Erfahrungen wurde dem Eisenchlorid in der nach der früheren Weise zusammengesetzten galvanischen Kette etwas Salzsäure zugesetzt, auf 100 Volumtheile Chloridlösung 4 bis 5 concentrirte Salzsäure. Es bedarf von der letzteren nur wenig, weil sie sich während des Vorgangs der Electrolyse immer wieder erneuert.

Die so eingerichtete Kette erzeugte einen Strom von befriedigender Beständigkeit, so lange die Ablenkung der Nadel nicht mehr als  $14^{\circ}$  betrug. Ströme von  $18^{\circ}$  zeigten, wenn man die Kette geschlossen liefs, schon nach kurzer Zeit eine geringe Abnahme. Bei noch stärkeren Strömen bis

zu 30 und 40° nahm die Unbeständigkeit stufenweise, wenn auch sehr langsam, zu. Offenbar fehlte es mehr und mehr an Zeit, um den an der Kohle sich ausscheidenden Wasserstoff eben so schnell, als er auftreten konnte, wieder in Salzsäure zu verwandeln; denn liefs man die Kette eine kurze Zeit geöffnet, so stellte sich die anfängliche Stromstärke regelmäfsig wieder her. Die Ablenkung von 14° blieb ganz unverändert, selbst als man die Kette länger als zwei Stunden geschlossen erhielt.

Ein Strom, der die Nadel um 45° abgelenkt hätte, würde erfahrungsmäfsig in 31 Secunden 1 Milligramm Wasserstoff ausgeschieden haben. Dieselbe Menge erfordert demnach bei 14° Ablenkung 124 Secunden. Die Beständigkeit des untersuchten electromotorischen Paares erstreckte sich also nur auf solche Ströme, deren chemisch zersetzende Kraft 1 Mgrm. Wasserstoff in 124 Secunden nicht übersteigt.

Begreiflicher Weise gilt dies nur für die gewählten Abmessungen des Paares. Es waren die gewöhnlichen: Kohlen-cylinder von 5,7 Centimeter innerer Weite bei 13,5 Cent. Höhe, wovon jedoch nur 8,5 Cent. mit der Chloridlösung in Berührung kamen. Der Zinkeylinder von 9 Cent. Höhe und 4 Cent. Durchmesser tauchte in Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew., deren Thonzelle die cylindrische Höhlung der Kohle fast ausfüllte. Bei gröfserem Umfange des Electromotors, hauptsächlich bei vergrößerter Berührungsfläche der Kohle mit der Flüssigkeit würde man, wie sich von selbst versteht, beständige Ströme von gröfserer Stärke erhalten können.

Ein noch günstigeres Resultat stellte sich heraus, als die Schwefelsäure in der Thonzelle mit concentrirter Kochsalzlösung vertauscht wurde. Die Beständigkeit erstreckte sich jetzt bis auf 22° Ablenkung (1 Mgrm. Wasserstoff in 77 Secunden), und das Zurückweichen der Nadel bei den höheren

Ablenkungen war geringer als im vorbergehenden Falle. Uebrigens zeigte sich an dem Kohlencylinder weder Eisenabsatz noch Gasentwicklung; selbst dann nicht, als die Kette durch einen kurzen dicken Kupferdraht unmittelbar geschlossen wurde. Ein feiner Platindraht erhielt sich in dauerndem Glühen.

Mit andern galvanischen Ketten verglichen steht die Eisenchloridkette, was Kraft und Beständigkeit anbelangt, unter der Bunsen'schen, übertrifft aber die Daniell'sche. Ohne die erstere ersetzen zu können, dürfte sie doch in den meisten Fällen der letzteren vorzuziehen seyn. Eine Daniell'sche Kette von gleicher Oberflächengröße zeigte eine gleich gute Beständigkeit nicht über 12° Ablenkung hinaus. Dabei trat in der letzteren eine allmälige Vermischung der Flüssigkeiten durch Endosmose weit schneller ein und war von größeren Nachtheilen begleitet, als in der Eisenchloridkette. Denn das Zink in der Kupfervitriolkette bedeckt sich nach und nach mit Kupfer und verliert dadurch einen Theil seiner erregenden Kraft, während das in die Thonzelle der Chloridkette allmählig eindringende Eisenchlorid wohl auch zur Auflösung des Zinks beiträgt, aber keinen Niederschlag von Eisen auf der Oberfläche des Zinkcylinders herbeiführt, folglich die Wirksamkeit desselben unverändert läßt.

Um die electromotorische Kraft der Eisenchloridkette zu messen, habe ich eine Methode angewendet, welche sich mit großer Leichtigkeit ausführen läßt, ohne darum weniger scharf zu seyn. Sie gründet sich auf den aus dem Ohm'schen Gesetze unmittelbar hervorgehenden Satz: daß, wenn in electrischen Ketten, die mit ein und demselben sehr großen Leitungswiderstande behaftet sind, Aenderungen dieses Widerstandes auftreten, von solcher Kleinheit, daß sie auf die Stromstärken keinen merklichen Einfluß äußern können,

dafs dann diese Stromstärken den electromotorischen Kräften, welche sie erzeugen, unmittelbar proportional sind.

In diesen Annalen (LXXXVI, 1) habe ich eine Tangentenbussole mit langem Multiplicatorgewinde beschrieben, dessen sehr feiner Kupferdraht einen Leitungswiderstand besitzt, der durch einen Neusilberdraht von 28000 Meter Länge bei 1,5 Millimeter Dicke gemessen wird. Mit diesem an sich schon sehr grofsen Widerstande wurden durch Anreihen langer und dünner Drähte noch andere in Verbindung gebracht, die das 2,9fache bis 3,1fache des ersteren betrug. Gegen diese Summe von Bewegungshindernissen ist der Leitungswiderstand eines constanten Elementes von gewöhnlicher Gröfse offenbar verschwindend, indem derselbe selten mehr als 1 bis 2 Meter Neusilberdraht ausmacht. Werden also verschiedene constante Elemente, alle von unbeträchtlichem Leitungswiderstande, nach einander durch jenen langen Draht und das damit verbundene Multiplicatorgewinde geschlossen, so darf man ohne Bedenken annehmen, dafs ihre electromotorischen Kräfte sich verhalten wie die Stärken der Ströme, welche sie in Bewegung setzen und durch welche die Nadel der Tangentenbussole abgelenkt wird.

In der oben citirten Abhandlung ist angegeben, unter welchen Bedingungen und innerhalb welcher Gränzen die Tangenten der Ablenkungsbögen als befriedigende Ausdrücke der Stromstärken genommen werden dürfen. Die so gefundenen Zahlenwerthe sind jedoch nur dann hinlänglich genau vergleichbar, wenn sie sich auf gleichzeitige oder doch nahe gleichzeitige Beobachtungen beziehen. Denn die Intensität der Kraft, durch welche die abgelenkte Galvanometernadel in ihre Ruhelage zurückgerufen wird, ist gewissen Schwankungen unterworfen, deren störender Einflufs die Gränzen der bei dieser Art Messungen erreichbaren Genauigkeit häufig überschreitet. Diese Schwankungen scheinen nur zum

geringeren Theile von den Aenderungen des Erdmagnetismus, so wie von der veränderlichen Elasticität des Coconfadens, an dem die Nadel hängt, zum größeren Theile dagegen von solchen magnetischen Einwirkungen abhängig zu seyn, die in einem Gebäude, das nicht eigens zum Zwecke magnetischer Untersuchungen errichtet ist, sich weder vermeiden noch ganz beherrschen lassen. Ich glaube, die von denselben abhängigen Störungen dadurch umgangen zu haben, daß ich alle Messungen electromotorischer Kräfte auf die Kraft eines constanten Elementes von besonderer Einrichtung bezog, das, wie in einer früheren Abhandlung (in diesen Annalen LXXXV, 1) bewiesen wurde, Monate hindurch eine absolute Beständigkeit behauptet.

Um den Nutzen dieses Verfahrens deutlicher zu zeigen, folgen hier zunächst einige Versuche, die, in der Absicht die Kraft der Bunsen'schen Kohlenkette mit derjenigen des vorher erwähnten constanten Elementes zu vergleichen, an vier verschiedenen Tagen im Laufe des Monats Februar 1853 ausgeführt worden sind.

Die Einwirkungen eines Zink-Kohlenelementes auf die Nadel sind mit  $\beta$ , diejenigen des constanten Elementes, dessen Kraft als Mafseinheit dienen sollte, mit  $\alpha$  bezeichnet. Jeder Werth von  $\alpha$  und  $\beta$  ist das Mittel von zweien durch denselben Strom bewirkten Ablenkungen, die eine östlich, die andere westlich vom Nullpunkte. Die in derselben Horizontalinie stehenden Zahlen beziehen sich auf Beobachtungen, welche in der Zeit unmittelbar auf einander folgten.

	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$K = \frac{\tan \beta}{\tan \alpha}$
1	64°,45	49°,05	64°,45	49°,03	1,8159
2	64,60	49,175	64,55	49,175	1,8175
3	64,20	48,75	64,25		1,8160
4	64,85	49,50	64,85	49,55	1,8175
					<hr/> 1,8167.

Der Kohlencylinder bei diesen vier Versuchen war immer derselbe geblieben, aber der Apparat jedesmal frisch zusammengesetzt worden. Die Kraft blieb, wie man sieht, unverändert. Aus dem unmittelbaren Ergebnisse der Ablenkungen hätte man gleichwohl auf kleine Schwankungen schließen können. Diese Schwankungen trafen aber gleichmäÙig die beiden constanten Paare und beruhten folglich auf äußeren Einflüssen.

Auf dieselbe Weise erhielt man für ein Daniell'sches Paar :

$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$K = \frac{\text{tg } \beta}{\text{tg } \alpha}$
49°,1	49°,7	49°,15	49°,65	1,0201

für ein anderes und bei verändertem Leitungswiderstande des langen Drahts :

50°,1	50°,975	50°,1	1,0316.
-------	---------	-------	---------

Die Untersuchung des Eisenchloridelementes (wenig Salzsäurezusatz, Schwefelsäure in der Thonzelle) führte zu folgenden Resultaten :

	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	K
1	50°,1	58°,3	50°,1	1,3538
2	50°,3	58°,5	50°,35	1,3536.

Als der Chloridlösung Salzsäure in größerer Menge zugesetzt wurde, sank die electromotorische Kraft des Elementes auf

$$K = 1,3250.$$

Endlich erhielt man bei Eisenchlorid mit wenig Salzsäure, Kochsalzlösung in der Thonzelle :

$$K = 1,3958.$$

Dieser constante galvanische Apparat steht also hinsichtlich seiner Wirksamkeit fast genau in der Mitte zwischen der constanten Kohlenkette und constanten Kupferkette. Vor der letzteren hat er den Vorzug größerer Kraft und Beständigkeit, während er mit ihr die Annehmlichkeit gemein hat, ohne belästigende Dünste auszuhauchen, in geschlossenen Räumen verwendet werden zu können.

---