

Referate.

Elektrochemie.

E. Cohen und W. Commelin. Die elektromotorische Kraft der Daniellschen Ketten. (Z. f. Elektroch. 9, 431.)

Nach Versuchen von Chaudier soll die elektromotorische Kraft des Daniellschen Elementes mit der Konzentration der Zinksulfatlösung erst steigen, dann ein Maximum erreichen, um schließlich wieder abzunehmen. Da dies im Widerspruch mit der Formel von Nernst steht, haben die Verf. diese Versuche wiederholt und festgestellt, daß sie unrichtig sind. Die elektromotorische Kraft nimmt vielmehr mit Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlösung stetig ab, und ein Widerspruch mit der Theorie Nernsts besteht nicht. Dr—

K. Elbs und Ed. Stohr. Notiz über die Verwendung von Bleianoden in Sodalösung. (Z. f. Elektroch. 9, 531.)

Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen, wobei eine Bleianode in Sodalösung verwandt wird, hat sich bisweilen der Übelstand gezeigt, daß sich der Widerstand im Anodenraum stark erhöhte. Die Ursache wurde in einem Chlorgehalt der benutzten Soda gefunden. Dieser bewirkt auf der Anode einen schlecht leitenden Überzug von Chlorblei, Bleicarbonat und Bleisuperoxyd. Dringen während der Elektrolyse in größerer Menge Essigsäureanionen in den Anodenraum, so wird die Soda bald neutralisiert, und dann wirkt die Anode als Lösungselektrode, und der Bleisuperoxydüberzug blättert ab. Auch in diesem Fall steigt der Badwiderstand stark an. Um also diese Störungen zu vermeiden, muß man erstens chlorefreie Soda verwenden und zweitens soviel Anodenflüssigkeit nehmen, daß auf je eine zuzuführende Amp.-Stunde mindestens 15 ccm kalt gesättigte Sodalösung kommen. Dr—

L. Jonas. Ueber den Thalliumakkumulator. (Z. f. Elektroch. 9, 523.)

Der Thalliumakkumulator hat zwar keine praktische Bedeutung, weil das Metall zu teuer, die elektromotorische Kraft zu klein und die Kapazität nicht größer als die eines Bleiakkumulators ist, bietet jedoch theoretisches Interesse, weil er nur aus einem Metall und Wasser besteht. Wird eine Lösung von TlOH elektrolysiert, so scheidet sich an der Kathode Tl und an der Anode Oxyd ab. Letzteres erwies sich als wasserfrei und enthielt nicht ganz soviel Sauerstoff, als der Formel Tl_2O_3 entspricht; es ergab sich vielmehr die Zusammensetzung $3 \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Tl}_2\text{O}_4$, was auch mit dem zu seiner Abscheidung notwendigen Strom übereinstimmte. Die elektromotorische Kraft des Elements $\text{Tl} | \text{TlOH-Lösung} | \text{Thalliumoxyd}$ wurde je nach der Konzentration an TlOH (und an zugesetztem NaOH) zu 0,56—0,64 Volt gefunden. Dr—

G. Bodländer und K. Köppen. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. I. Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelsäureanhydrid bei Anwesenheit von Platin. (Z. f. Elektrochem. 9, 559.)

Die zahlreichen Beobachtungen, die bisher über den technisch so wichtigen Schwefelsäurekontaktprozeß angestellt worden sind, haben sich fast ausschließlich mit den Gleichgewichtsverhältnissen der Reaktion beschäftigt, aber die Reaktionsgeschwindigkeit außer acht gelassen. Die Verf. haben es unternommen, den Prozeß von diesem Gesichtspunkt aus zu studieren, und es sollte untersucht werden, ob die bisher in anderen Fällen bestätigte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten sich auf vorliegenden Fall anwenden läßt, wie sich die Geschwindigkeit mit der Temperatur ändert, und wie Überschüsse von Sauerstoff und Gegenwart von Stickstoff die Reaktion bei den verschiedenen Temperaturen beeinflussen. Die Versuche wurden in einem mit Manometer verbundenen evakuierbaren Glasrohr ausgeführt, das durch Dämpfe von Anilin, Naphtalin, Diphenylamin oder Anthracen leicht auf konstante Temperaturen erhitzt werden konnte, und dessen ganzer Innenraum mit dem Katalysator in möglichst gleichmäßiger Verteilung gefüllt war. An der Druckabnahme konnte der Fortgang der Reaktion: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ leicht verfolgt werden. Hierbei zeigte es sich zunächst, daß platinierter Asbest als Katalysator nicht verwendbar war, weil das entstehende SO_3 zum Teil den Asbest zersetzte und sich damit vereinigte. Auch auf einer Quarzunterlage niedergeschlagener Platinmohr gab keine übereinstimmenden Resultate. Solche wurden erst erhalten, als man als Kontaksubstanz ein vielfach zusammengerolltes blankes Platindrahtnetz benutzte, welches das ganze Rohr ausfüllte. Platiniert man das Netz, so verläuft die Reaktion für die Messungen zu schnell. Die Versuche ergaben, daß, wenn man sowohl nach der Formel für Reaktionen zweiter Ordnung als auch nach der für solche dritter Ordnung die Geschwindigkeitskonstanten berechnete, nur die letzteren eine gute Konstanz aufwiesen (besonders bei den Versuchen bei höherer Temperatur), während die ersteren von Anfang bis zum Schluß stark, bis fast auf ein Drittel ihres Wertes, sanken. Hiernach wäre die Reaktion als eine solche dritter Ordnung aufzufassen. Die Temperaturerhöhung bewirkte eine starke Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit: 10° Erhöhung steigerte sie auf das 1,4- bis 1,5-fache. Bei Verdünnung der Gasmasse durch Stickstoff zeigte sich gleichfalls eine gute Konstanz des K_3 -Wertes; jedoch änderte sich dieser Wert von Fall zu Fall, je nach dem Grade der Verdünnung, sehr stark, was der Theorie zufolge nicht sein dürfte. Die Verdünnung mit Stickstoff erwies sich von keinem Einfluß auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit, da sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen Anhydrid, in Prozenten ausgedrückt, bildeten; dagegen war die absolute Oxydationsgeschwindigkeit dem Druck des Sauerstoffs proportional. Hiernach müßte eine Reaktion erster Ordnung vorliegen. Aus diesen Widersprüchen schließen die Verf., daß die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit auf diesen Fall überhaupt nicht anwendbar sei. Ganz ähnliche zur Theorie nicht stimmende

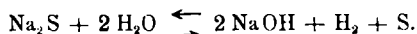
Ergebnisse wurden erzielt, als Überschüsse von SO_2 oder O verwandt wurden: auch hier erwiesen sich zwar die K_2 -Werte als ziemlich konstant, aber diese Konstanten waren nicht identisch mit denen, die sich bei gleicher Temperatur für das theoretische Gemisch ergeben hatten. Dr—

M. G. Levi. Beitrag zur elektrolytischen Darstellung der Persulfate. (Z. f. Elektroch. 9, 427.)

Bei der Darstellung der Persulfate nach Müller und Friedberger durch Elektrolyse neutral gehaltener Kalium- oder Ammoniumsulfatlösungen unter Zusatz von etwas Kaliumchromat (s. diese Zeitschr. 1902, S. 787) ist es nicht nötig, die Temperatur sehr tief zu halten, da man noch bei 30° fast ebenso gute Ausbeuten erhält wie in der Kälte. Erst von etwa 40° ab beginnt die Ausbeute erheblich zu sinken. Das Kathodenmaterial ist von geringem Einfluß; immerhin ist ein Unterschied bemerkbar: Kohlenkathoden geben die beste, solche aus Blei die schlechteste Ausbeute, Platin und Nickel liegen in der Mitte. Dr—

A. Brochet und G. Ranson. Ueber die Elektrolyse der Alkalisulfide. (Z. f. Elektroch. 9, 509.)

Alkalisulfide liefern in verdünnten Lösungen bei der Elektrolyse anodisch Thiosulfat und Sulfat, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist. Arbeitet man jedoch mit konzentrierten Lösungen bei 50 bis 60° , so scheidet sich an der Anode nur Schwefel ab, der von dem überschüssigen Sulfid zu Polysulfid gelöst wird, und an der Kathode bildet sich Alkali und Wasserstoff. Bei Versuchen ohne Diaphragma wird das Polysulfid an der Kathode wieder zu Sulfid reduziert, und es tritt ein stationärer Zustand ein:

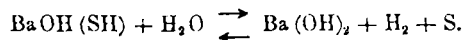


Wendet man jedoch ein Diaphragma an, so kann diese Reaktion nicht stattfinden, und bei wachsender Konzentration der Polysulfide werden auch diese zersetzt, es wird Schwefel abgeschieden, und Oxydationsprodukte bilden sich. Hierbei treten regelmäßige Stromschwankungen auf, die der Bildung und Wiederauflösung eines dünnen Schwefelhäutchens ihre Entstehung verdanken. Die Schwingungen sind um so stärker, je größer die Stromdichte ist. Man vermeidet diese Störungen, wenn man den Elektrolyten gut umrührt (vgl. auch diese Zeitschr. 1901, S. 834). Dr—

A. Brochet und G. Ranson. Ueber die Elektrolyse der Erdalkalisulfide. (Z. f. Elektroch. 9, 531.)

Die Elektrolyse der Erdalkalisulfide verläuft im allgemeinen ebenso wie die der Alkalisulfide (siehe vorstehendes Referat). Für die Versuche wurde Baryumsulfid benutzt. In konzentrierter Lösung und in der Wärme (60 – 65°) scheidet sich an der Anode Schwefel ab, der zu Polysulfid gelöst wird, an der Kathode entsteht Baryt und Wasserstoff. Ist kein Diaphragma vorhanden, so reduziert der Wasserstoff das Polysulfid unter Bildung von H_2S , der mit dem Baryt wieder Baryumsulfid

zurückbildet, so daß man auch hier die zwei entgegengesetzten Reaktionen hat:



Arbeitet man mit Diaphragma, so ist die Reaktion von rechts nach links ausgeschlossen, und der Baryt häuft sich in der Lösung an, und zwar bemerkenswerterweise hauptsächlich im Anodenraum, was nicht durch einfache Diffusion erklärt werden kann. Beim Abkühlen krystallisiert er dann aus der Lösung aus, während die leicht löslichen Polysulfide gelöst bleiben. Die Verf. glauben, daß sich auf diese Tatsachen eine einfache und billige Methode zur Darstellung des Baryumhydroxyds gründen lasse. Dr—

P. Denso. Beiträge zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung. (Z. f. Elektroch. 9, 463.)

Da in normaler Lösung die Zersetzungsspannung des Kupfersulfats 1,48 Volt, die der Sulfate von Zink, Cadmium und Nickel 2,54, 2,24 und 2,09 Volt beträgt, so kann man das Kupfer bequem von den anderen Metallen trennen, wenn man die elektromotorische Kraft von 2 Volt, wie sie ein Bleisammler liefert, dazu verwendet. Das Kupfer fällt dabei auf einer Platinnetzkatode als schön festhaftender Niederschlag aus. Die Zeit der Ausfällung kann erheblich abgekürzt werden, wenn man für gute Rührung der Elektrolyten und Platinierung der Anode sorgt und den Widerstand in der Zelle durch Säurezusatz verringert. Cadmium kann ebenfalls aus saurer Lösung quantitativ gefällt werden, wenn man mit dem Säuregehalt nicht über doppelt normal geht und eine höhere Spannung (2,6 Volt) anwendet. Zink wird aus saurer Lösung nicht gefällt. Es gelingt daher, aus einem Gemisch der Sulfate von Cu, Cd und Zn zuerst alles Cu, dann alles Cd hintereinander vollkommen abzuscheiden. Nickel wird dagegen nur in sehr schwach saurer Lösung gefällt; will man es daher vom Cu trennen, so fällt man dies erst sauer unter Verwendung eines Akkumulators, neutralisiert dann mit Soda und fällt dann mit zwei Akkumulatoren unter Beifügung eines Vorschaltwiderstandes das Nickel. Dr—

M. Mugdan. Ueber das Rosten des Eisens und seine Passivität. (Z. f. Elektroch. 9, 442.)

Damit Eisen Rostbildung zeige, ist die Gegenwart von Sauerstoff und Wasser erforderlich. Reines Wasser wird durch Eisen bei Luftabschluß in der Kälte mit einer praktisch unmerklichen Geschwindigkeit zersetzt, die erst bei höherer Temperatur meßbare Werte annimmt. Charakteristisch für das Rosten ist, daß der Angriff nicht gleichmäßig über die ganze Eisenfläche erfolgt, sondern von einer „Infektionsstelle“ aus beginnt und von da aus weiter frißt. Die Vermutung, daß hierbei ein elektrochemischer Vorgang mitspielt, indem kurzgeschlossene Lokalelemente entstehen, wurde durch den Versuch nicht gestützt, weil sich die Leitfähigkeit der mit dem Eisen in Berührung befindlichen Lösung als nicht im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit des Rostens erwies. Die Rostbildungsgeschwindigkeit war in sehr ver-

wickelter Weise abhängig von etwa vorhandenen Salzen. Während sie in reinem Wasser ziemlich langsam ist, ist sie größer in Lösungen von KNO_3 , am größten in Lösungen von KCl , KBr , K_2SO_4 und KClO_4 . Auffallend verlangsamt, fast ganz unterdrückt wird sie durch KClO_3 , KBrO_3 , KJO_3 , Acetate, Oxalate, Cyanide und durch Alkalilauge. Gußeisen zeigt stets größere Neigung zum Rosten als reines Metall. Potentialmessungen in den verschiedenen Lösungen ergaben, daß das Eisen in Lösungen, worin es schnell rostet, ein unedles, und in solchen, worin es sich lange unverändert erhält, ein edles Potential aufweist. Das ganze merkwürdige Verhalten ist auf die Passivität des Eisens zurückzuführen, und gleich diesem fehlt ihm bis jetzt noch eine befriedigende theoretische Erklärung. Der passive Zustand, wie ihn das Eisen in den angeführten Lösungen zeigt, ist weit weniger ausgeprägt als der, den das Metall in konzentrierter Salpetersäure annimmt. Je nach der Wahl der Lösung beobachtet man ein verschiedenes Potential, und jedem Elektrolyten scheint ein bestimmter Passivitätsgrad eigentümlich zu sein. — Außer der Autoxydation zeigen sich auch noch andere Reaktionen des Eisens von seinem Passivitätsgrade abhängig. So z. B. schlägt Eisen selbst bei wochenlanger Einwirkung aus Kupferacetatlösung oder Fehling'scher Lösung kein Kupfer nieder, tut dies aber in kurzer Zeit, wenn man als Beschleuniger NaCl oder Na_2SO_4 zusetzt; dagegen bleibt ein Zusatz von KNO_3 oder KClO_3 wirkungslos. Aus Silbernitratlösung wird kein Silber abgeschieden (auch nicht bei Zusatz von KNO_3 , KClO_3 , Acetat etc.), sofort aber, wenn man NaCl zusetzt, obwohl dadurch zunächst unlösliches AgCl gefällt wird. Auf eine Suspension von reinem, frisch gefälltem AgCl reagiert Eisen nicht, wohl aber nach Zusatz von NaCl . Auch der technisch wichtige Umstand, daß Schwefelsäure hoher Konzentration Eisen nicht angreift, ist jedenfalls auf eine Passivierung oder Veredelung des Metalles zurückzuführen, wie man durch Potentialmessungen wahrscheinlich machen kann. — Auch bei einer ganzen Reihe anderer Metalle sind ähnliche merk-

würdige Passivierungserscheinungen beobachtet worden. Dr—

K. Elbs und A. Wogrinz. Die elektrolytische Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon. (Z. f. Elektroch. 9, 428.)

m-Nitroacetophenon läßt sich elektrochemisch in wässrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat glatt zu m-Azoacetophenon reduzieren; Versuche, beim m-Azoxycetophenon stehen zu bleiben, lieferten leicht trennbare Gemenge von diesem mit der Azoverbindung. In saurer Lösung wird leicht m-Aminoacetophenon erhalten. m-Nitrobenzophenon kann man je nach Wunsch mit guter Ausbeute in die Azoxy-, die Azo- oder die Aminoverbindung überführen. Eine Beteiligung der Carbonylgruppe war bei allen diesen Reduktionen nicht nachzuweisen. Dr—

K. Elbs und R. Kremann. Die elektrochemische Reduktion einiger Stilbenabkömmlinge. (Z. f. Elektroch. 9, 416.)

Die Annahme, daß der beim Erwärmen von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge entstehende bekannte Farbstoff, das Sonnengelb, im wesentlichen aus Azoxystilbendisulfosäure besteht, konnte durch elektrochemische Reduktion als richtig erwiesen werden. In alkalischer Lösung und bei Verwendung einer Nickeldrahtnetzkatode entsteht hierbei zunächst p-Azostilbendisulfosäure und dann bei energischerer Behandlung, indem die Kohlenstoffdoppelbindung gesprengt wird, p-Hydrazotoluoldisulfosäure, die sich an der Luft sehr leicht zur p-Azotoluoldisulfosäure oxydiert. In saurer Lösung bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür (nach dem D.R.P. 116 942) reduziert, liefert die letztere in guter Ausbeute p-Toluidinsulfosäure. Wird das Sonnengelb direkt in saurer Lösung der elektrochemischen Reduktion unterworfen, so bleibt die Kohlenstoffbindung zum großen Teil bestehen, und es wird p-Diaminostilbendisulfosäure gebildet; daneben entsteht auch hier p-Toluidinsulfosäure. p-Dinitrostilben gibt bei der Reduktion in alkalischer Lösung p-Azoxystilben, in saurer Lösung p-Diaminostilben. Dr—

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydridherstellung. (No. 142855. Vom 8. Oktober 1901 ab. Verein Chemischer Fabriken in Mannheim in Mannheim.) Vorliegende Erfindung betrifft einen Kontaktapparat für die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, bei welchem platinisierte Gewebe als Kontaktmasse zur Verwendung gelangen. Es handelt sich um eine bestimmte Anordnung solcher Gewebe zu einzelnen Elementen, mit deren Hilfe einestheils eine innigere und gleichmäßigere Berührung der Gase mit dem Platin erzielt, andererseits aber der Ersatz eines erschöpften Kontaktelementes durch ein neues ohne Betriebsstörung ermöglicht wird.

Patentansprüche: 1. Kontaktapparat mit platinisierten, in Rahmen gespannten Geweben als Kontaksubstanz für die Schwefelsäureanhydridherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß diese Gewebe in beliebiger Anzahl unter Zwischenlegung von weitmaschigen Drahtgeweben und dünnen schmiedeeisernen Rahmen untereinander abgedichtet zwischen zwei Gußrahmen zu einem Kontaktelement so eingespannt sind, daß eine gleichmäßige Durchlässigkeit der Gewebe für die Gase gewährleistet ist. 2. Die Auflage der durch Anspruch 1 gekennzeichneten einzelnen Kontaktelemente auf glatt gehobelte Auflageflächen derart, daß den durchgehenden Gasen ein anderer Weg als durch die Kontaktnetze verschlossen ist. 3. Die Anordnung der durch Anspruch 1 gekennzeichneten Kontaktelemente derart, daß sie auf ihren glatt gehobelten