

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 4.

Zum Borchers'schen Gaselement.

Von

H. H. Barnes jr. und E. Veesenmeyer.

Die Aufsehen erregenden Mittheilungen, welche Borchers bei Gelegenheit der vorjährigen Generalversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft über eine von ihm construirte Gaskette gemacht hat, haben uns zu einer Untersuchung der in dem Borchers'schen Element sich abspielenden Vorgänge veranlasst, über deren Ergebniss wir im Nachstehenden berichten.

Es ist dabei vorauszuschicken, dass bei den Versuchen die von Borchers angegebene Anordnung in allen wesentlichen Punkten beibehalten, und nur einzelne, durch die Art der Fragestellung bedingte Abänderungen vorgenommen wurden, die jedoch das Resultat unseres Erachtens nicht beeinflussen können.

An Stelle kupferner Gefässe kamen cylindrische Batteriegläser, als Diaphragmen gewöhnliche Thonzellen zur Verwendung; als Kathode diente eine Kohlenplatte, als Anode eine solche aus Kupfer von etwa 90 q^c wirksamer Oberfläche. Das die Rolle des Elektrolyten spielende Kupferchlorür wurde in salzsaurer (1 Th. Cu₂Cl₂; 5 Th. HCl conc.; 5 Th. H₂O) wie in ammoniakalischer (1 Th. Cu₂Cl₂; 5 Th. conc. Ammoniakflüssigkeit, 15 Th. H₂O) und ausserdem in Kochsalz-Lösung (1 Th. Cu₂Cl₂ in 30 Th. gesättigter Kochsalzlauge) von gewöhnlicher Temperatur angewandt, während als verbrennliches Gas Leuchtgas, als Verbrennungsmittel atmosphärische Luft der Batterie zugeführt wurden.

Um das Eindringen von Luft in den Anodenraum möglichst zu verhindern, und so der unbeabsichtigten Oxydation seines Inhalts vorzubeugen, wurde das Glas mit einem gut paraffinirten, mit den nöthigen Durchbohrungen für Thonzelle, Gaszu- und -ableitung u. s. w. versehenen Kork verschlossen. Weiterhin wurde die Vorsicht beobachtet, die Luft aus dem Anodenraum vor dem Einbringen der Flüssigkeit durch Leuchtgas zu verdrängen, so dass die Flüssigkeit zu Beginn unserer Versuche nur wenig gefärbt war. Der Kathodenraum (Thonzelle) wurde ebenfalls nach oben abgedichtet und mit

einem Gasabzugsrohr versehen, um das austretende Gas untersuchen zu können.

Dass die Gase, Leuchtgas wie Luft, vor ihrer Einführung in das Element durch Behandlung mit Natronhydrat von Kohlendioxyd befreit wurden, braucht kaum besonders erwähnt zu werden.

Zu den Strommessungen, bei welchen ein äusserer Widerstand von 60 Ohm eingeschaltet war, wurde ein empfindliches Spiegelgalvanometer und als Vergleichselement ein Daniell von 1,1 Volt benutzt.

Nachdem so das Ganze zusammengestellt war, wurden zunächst drei Messungen ausgeführt, und zwar:

1. ohne dass Luft in das, wie oben erwähnt, mit Gas erfüllte Element eingeleitet wurde;
2. während Luft in den Kathodenraum und zugleich Leuchtgas an der Anode zugeleitet wurden;
3. indem Luft allein in den Kathodenraum eingeführt wurde.

Die Resultate waren folgende:

Lösungsmittel	I. Ohne Luft	II. Luft und Leuchtgas	III. Luft allein
Salzsäure	0,012	0,08	0,497 Volt
Ammoniak	0,08	0,12	0,26 -
Kochsalzlauge	0,06	0,11	0,16 -

Die unter I angegebenen Zahlen sind Maximalwerthe; im Übrigen schwanken die Zahlen innerhalb gewisser Grenzen, indem die Geschwindigkeit der Gaszuführung von Einfluss auf den Werth derselben ist.

In Folge des Einleitens von Luft färbten sich die Lösungen im Kathodenraum dunkel; der Frage, welche Verbindung hierbei entsteht, sind wir jedoch nicht näher getreten, weil die Natur dieser Verbindung für den Effect der Batterie nicht weiter in Betracht kommt. Jedenfalls findet aber ein Diffundiren der oxydirten Flüssigkeit durch die poröse Zellwand hindurch nach dem Anodenraum statt, während die dort befindliche Flüssigkeit in der entgegengesetzten Richtung wandert.

Wenn es nun auch gelingen sollte, durch sehr sorgfältiges Abdichten das Eindringen von gasförmigem Sauerstoff in den Anodenraum vollständig zu verhindern, so erscheint

es doch unmöglich, die Wanderung der Sauerstoff in gebundener Form enthaltenden Lösung nach aussen zu verhindern. Dort aber muss die oxydirte Flüssigkeit, falls nicht vorher eine Reduction durch das in den Anodenraum eintretende Leuchtgas stattfinden, mit dem metallischen Kupfer in Berührung kommen. Dass aber dann das Kupfer reducirend wirkt, bez. angegriffen wird, ist ohne Weiteres einleuchtend.

In der That zeigten nun die Kupferplatten nach jedem Versuch eine sehr merkliche Gewichtsabnahme. Inwieweit dabei der Kupferverbrauch der Stromabgabe proportional war, liess sich nicht ermitteln; es ist aber nicht zweifelhaft, dass ein Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen stattfindet.

Nur einmal zeigte sich beim Liegenlassen einer Kupferplatte in einer concentrirteren Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (also nicht in einem Element) eine Gewichtszunahme der Kupferplatte, als deren Ursache sich aber nachträglich ein leicht entfernbarer Überzug, der aus einer salzartigen Verbindung bestand, erwies.

Schliesslich wurden noch, um einen klareren Einblick in die Vorgänge im Element zu gewinnen, die aus der Batterie austretenden Gase auf einen Gehalt an Kohlendioxyd untersucht, indem sie durch Kalkwasser geleitet wurden¹⁾. Die Gase erwiesen sich während der ganzen Versuchsdauer stets als vollkommen frei von Kohlendioxyd.

Auf Grund dieser Beobachtungen können wir mit aller Bestimmtheit behaupten, dass in der Batterie unter den angegebenen Bedingungen weder eine directe noch eine indirecte Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd stattfindet, wenn man saure oder Kochsalzlösung verwendet.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind unter Leitung des Prof. Haeussermann im chem.-technologischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Stuttgart ausgeführt worden.

Januar 1895.

¹⁾ Beim Arbeiten mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wurde der flüssige Inhalt der Batterie nach Beendigung des Versuchs in der Kälte mit Salzsäure übersättigt. Hierbei war keine Gasentwicklung zu bemerken, doch müssen wir es dahingestellt lassen, ob nicht doch Ammoniumcarbonat vorhanden war, indem geringe Mengen von Kohlendioxyd auf diesem Wege bei der grossen Flüssigkeitsmenge sich nicht nachweisen lassen.

Zur viscosimetrischen Butteruntersuchung.

Von

Dr. C. Killing.

Zu dem über die viscosimetrische Methode der Butteruntersuchung in den Heften 21 und 24, Jahrgang 1894, Gesagten möchte ich noch Einiges nachtragen, auf das ich durch die mittlerweile fortgesetzten Untersuchungen gekommen bin.

Seit der Veröffentlichung des letzten Aufsatzes habe ich eine grosse Reihe von Apparaten untersucht und dabei gefunden, dass zwei Apparate für Wasser von 20° dieselbe Auslaufzeit geben können, ohne solches auch für ein und dasselbe Fett zu thun. Es wird das überhaupt nur der Fall sein können bei Apparaten, deren Bauch, Ausflussöffnung u. s. w. überall absolut gleiche Dimensionen zeigen. Es kann also die Auslaufzeit von Wasser nicht als Maass dienen für Fette; dadurch fällt die Viscositätszahl, welche das Verhältniss der Auslaufzeiten von Fett zu Wasser angeben sollte, fort. Es thut das der Methode selbst keinen Abbruch, wohl aber der von mir vorgeschlagenen Schreibweise. Jeder Apparat wird nun vor seiner Versendung auf seine mittlere Auslaufzeit für Naturbutter sowie Margarine geprüft und demselben ein diesbezügliches Attest beigegeben, sodass hierdurch der Analytiker jeder weiteren Vorbereitung des Apparates überhoben ist.

Da man hin und wieder zur Verfälschung von Naturbutter auch Schweineschmalz genommen hat, so habe ich solches ebenfalls auf seine Auslaufzeit geprüft, ferner das neuerdings in den Handel gebrachte sogen. „Rollenfett“, das sich seiner äusseren Beschaffenheit nach noch eher als Schweineschmalz zur Butterverfälschung eignet, und endlich Rindstalg. Ich halte es für unwahrscheinlich, dass ein Fälscher, solange er Margarine zu seiner Verfügung hat, die Naturbutter mit jenen Materialien verfälscht, denn ein inniges Verkneten derselben ist, wenn sie nicht auf den ersten Blick erkannt sein sollen, sehr schwierig, und ein Zusammenschmelzen von Butterfett mit jenen Fetten und Wiederverbuttern der Mischung setzt schon Apparate und Maschinerien voraus, wie sie sonst nur in Margarinefabriken, welche sich mit Naturbutter nicht befassen, vorkommen.

An einem Apparat, der für Naturbutter eine mittlere Auslaufzeit von 3 Min. 43,5 Sec. und für Margarine eine solche von 4 Min. 19,0 Sec. ergab, beobachtete ich die folgenden Auslaufzeiten: