

## WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

## ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

**Berichte des Elektrotechn. Instit. Kaiser Alexander III. in Petersburg 1906, Heft III. R. Trechcinski.** Elektrolytische Darstellung des Chloroforms. Obgleich nach Dony Hénault (Z. f. Elektroch. 7, 61 [1900]) bei der Elektrolyse alkoholischer Lösungen von Halogenverbindungen nur Jodprodukte leicht erhältlich sein sollen, weil die Entladungspotentiale des Chlors und Broms (aber nicht des Jods) höher liegen als das des Sauerstoffs, ist es dem Verf. gelungen, Chloroform und Bromoform durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlor- und Bromcalcium in Gegenwart von Alkohol darzustellen. Der Elektrolyt zur Darstellung des Chloroforms (eine etwa 50 prozentige Lösung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit etwa 1%  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ ) befand sich in einem Becherglase (oder Akkumulatorengefäß bei grösseren Versuchen), in welches ein kleineres Glas umgestülpt eingesetzt war. In das letztere mündeten Platinelektroden (ohne Diaphragma) und ein Glasrohr, durch welches der entstehende Chloroformdampf abgeleitet und in Alkohol absorbiert wurde. Wenn, wie Verf. annimmt, das abgeladene Chlor auf Alkohol in gleicher Weise wie der Chlorkalk einwirkt, dann werden von den acht ausgeschiedenen Äquivalenten Chlor nur drei zur Chloroformbildung verwandt, somit kann eine Ampèrestunde theoretisch nicht 1,484 g, sondern nur 0,5567 g  $\text{CHCl}_3$  erzeugen. Von den die Ausbeute beeinflussenden Faktoren sind studiert worden: die Konzentration des Chlorcalciums, die Konzentration des Alkohols, die relative Konzentration beider, Stromdichte und Temperatur. Unterhalb 2,2 Volt entsteht kein Chloroform, sonst ist kein Einfluss der Spannung beobachtet worden. Bei kürzeren Versuchen (zwei Stunden bei 1 Amp.) wurden die besten Ausbeuten (bis 54% der theoretischen) bei Anwendung von 40 bis 70 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf 100 ccm Wasser und 1 bis 2% Alkohol erzielt. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 50 und 73°. Die günstigste Stromdichte ist 8 Amp/qdm. Die Ausbeute stieg bis 84% bei wiederholtem Stromdurchgang durch den schon benutzten Elektrolyten nach weiterem Zusatz von Alkohol, und noch mehr (bis 99%) bei längerer ununterbrochener (16 Amp.-Stunden) Elektrolyse. Die Versuche wurden zunächst mit chemisch reinem Chlorcalcium ausgeführt. Bei technisch reinem Material schied sich ein brauner Niederschlag aus, und es entstand zunächst kein Chloroform; aber nach Durchschickung von 12 Amp. innerhalb 6 Stunden und Abfiltrieren des Niederschlags sind bei 5 Amp., 2,77 Amp/qdm Stromdichte, etwa 6 Volt und 55 bis 60° mit 11,4 Amp.-Stunden 5,65 g Chloroform, d. h. 89% der theoretischen Ausbeute dargestellt worden. Statt Chlorcalcium kann auch eine konzentrierte Lösung von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}$  genommen werden; die Versuchsbedingungen sind: 1 bis 2 Volumprozent Alkohol, 15 Amp/qdm Stromdichte, 70 bis 80° und 3 bis 7 Volt Spannung. M. Sack.

ib. R. Trechcinski. Elektrolytische Darstellung des Bromoforms. Dieselbe ist analog der Chloroformdarstellung. Im Gegensatz zur letzteren ist aber hier eine Ausbeute über 50% nicht erzielt worden. Dies hat den Grund darin, dass die Ausbeute mit der Temperatur wächst (z. B. bei 73 bis 75° 5,3%, bei 89 bis 92° 25,5%, bei 95 bis 97° 43,3%); bei 95° fängt aber der Elektrolyt zu sieden an, weshalb weitere Temperatursteigerung schwierig wird. Die wachsende Stromdichte beeinflusst die Ausbeute im günstigen Sinne. Die grösste Ausbeute (49,6%) wurde bei Anwendung von 165 g Bromcalcium auf 100 g Wasser, 83 bis 92°, 24 Amp/qdm und 4,5 ccm Alkoholgehalt erzielt. Wenn man die Produkte an beiden Elektroden

isoliert auffängt, kann man Bromoform an beiden Polen erhalten. Für gewöhnlich entsteht es an der Kathode, bei Alkalizusatz dagegen im Anodenraum. Verf. erklärt es auf die Weise, dass das entstehende Bromal nach der Kathode diffundiert, wo es durch Alkali zu Bromoform umgesetzt wird. Bei Anwesenheit von Alkali im Anodenraume findet diese Umsetzung schon im letzteren statt. M. Sack.

ib. R. Trechcinski. Niederspannungsanlagen in elektrochemischen Laboratorien. Verf. kritisiert das in Laboratorien vielfach übliche System der Parallelschaltung und empfiehlt statt dessen die sogen. Centralleitung, die darin besteht, dass von der Stromquelle zu jedem Arbeitsplatz eine besondere Leitung führt, wodurch das Ohmsche Gefälle an der Hauptleitung von einem Platz zum anderen vermieden wird. Bei gewöhnlicher Parallelschaltung müssen die Kabel entsprechend dick genommen werden, um den Einfluss, den die Aus- und Einschaltung des Stromes an einem Arbeitsplatz auf den Strom des anderen ausübt, möglichst gering zu machen. Ganz ihn auszuschalten, ist doch nicht möglich, und der Metallverbrauch für Leitungen ist gross. Einige Unbequemlichkeiten des Central-Leitungssystems werden durch die Unabhängigkeit der Arbeitsplätze voneinander und die dadurch bedingte Konstanz des Stromes reichlich aufgewogen. An einem Beispiel werden die Systeme miteinander verglichen. Wo konstanter Strom fortgesetzt verlangt wird, empfiehlt Verf. zwei Batterien oder zwei Dynamomaschinen, und besonders die Anlage des elektrochemischen Laboratoriums des Petersburger Elektrotechnischen Instituts. Dieselbe enthält zwei Batterien zu 6 und 12 Volt, die nach dem Dreileitungssystem so geschaltet sind, dass an jedem Platze Kombinationen von 6, 12 und 18 Volt Spannung möglich sind. Zuletzt werden einige Winke für die Ladung der Akkumulatoren und Spannungsregulierung der Dynamomaschinen gegeben. M. Sack.

**Proc. Royal Society London 78, Serie A, 264—271, 5/11.** Henry E. Armstrong. Der Ursprung der osmotischen Wirkungen. Der Verfasser, der von jeher ein Gegner der Dissociationstheorie war, sucht sie auch in dieser Abhandlung durch eine bessere zu ersetzen. Er gibt zu, dass die Theorie der elektrolytischen Dissociation zwar nicht unzulässig (inadmissible) ist, aber er hält sie für sehr unwahrscheinlich; ausserdem reicht sie nur zur Erklärung einer beschränkten Gruppe von Vorgängen aus. Viel allgemeiner ist die Theorie, dass jeder Reaktion nicht eine Dissociation, sondern eine Association vorhergeht (cf. Proc. Royal Society London 73, 537 [1904]). Jede Theorie der Lösungen muss folgenden beiden Fundamentaltatsachen Rechnung tragen: 1. dass Nichtelektrolyte in äquimolekularen Lösungen einen gleichen Einfluss auf das Lösungsmittel ausüben, 2. dass Elektrolyte eine grössere Wirkung ausüben. Ersteres kann durch eine Veränderung des Lösungsmittels allein erklärt werden. Dieses ist stets mehr oder weniger associiert. Die gelösten Molekeln rufen proportional ihrer Anzahl eine Dissociation des komplexen Lösungsmittelaggregates — also der Molekeln  $(\text{H}_2\text{O})_n$  — hervor. Das Maass für diese Störung des Gleichgewichtes ist der sogenannte osmotische Druck. Die abgespaltenen Lösungsmittelmolekeln oder „Monaden“ üben eine Anziehungskraft auf die Monaden des reinen Lösungsmittels aus und veranlassen dieses, durch die halbdurchlässige Wand einzuströmen. Bei Elektrolyten kommt noch eine Zusatzkraft zwischen ihnen und den Lösungsmitteln hinzu. Die Additivität vieler Eigenschaften der Elektrolytlösungen

kann nicht als Beweis für die Ionentheorie angesehen werden, da auch in vielen organischen Verbindungen eine Additivität vorhanden ist. Eine grosse Schwierigkeit für die Ionentheorie besteht in der Tatsache, dass  $HgCl_2$  im Gegensatz zu  $KCl$  und  $CaCl_2$  nicht dissoziiert sein soll, während festes  $HgCl_2$  durch Erwärmung leicht gespalten werden kann. Nimmt man das  $Cl$  als dreiwertig an, so wird der Unterschied zwischen den Lösungen des  $HgCl_2$  einerseits und der anderen Chloride andererseits erklärt, dem

$HgCl_2$  kann man dann die Formel  $Hg < \begin{smallmatrix} Cl \\ || \\ Cl \end{smallmatrix}$  zu-

schreiben, während  $KCl$  und  $CaCl_2$  die Formeln  $K-Cl=$  und  $Ca < \begin{smallmatrix} Cl \\ || \\ Cl \end{smallmatrix}$ , also freie Valenzen besitzen. Daher üben die letzteren eine grössere Attraktionskraft auf die Wassermolekeln aus.

Jeder, der mit der Dissociationstheorie umzugehen versteht, wird sich ein Urteil darüber bilden, ob sie durch die Annahmen des Verfassers ersetzt werden kann. Dem Ref. erscheint es jedoch äusserst gewagt, ja sogar unzulässig, diesen den Namen einer „Theorie“ beizulegen, solange nicht der mindeste Versuch gemacht ist, ihre Folgerungen quantitativ an der Erfahrung zu prüfen. Sackur.

## TECHNISCHES REPERTORIUM.

### AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

J. H. Reid. Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen elektrolytischer Energie mittels brennbarer Gase (Brennstoffelement). D. R.-Pat. Nr. 181814, Kl. 21b, Gruppe 14. Patentiert vom 26. 2. 03 ab, ausgegeben am 21. 1. 07. Die Patentschrift beschreibt ein Element, von welchem der Er-

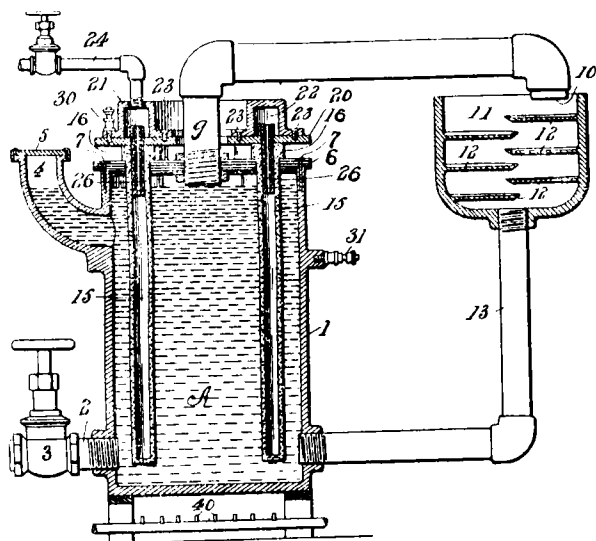


Fig. 27.

finder angibt, dass es sich zur Elektrizitätserzeugung im grossen eigne. Fig. 27 zeigt einen senkrechten Schnitt durch das Element, Fig. 28 eine Aufsicht, zur Hälfte im Querschnitt. Das eiserne Gehäuse 1 trägt links einen Ablaufstutzen 2 mit Ventil 3 und oben einen Ansatz 4 zum Füllen und Beobachten, durch die abnehmbare Platte 5 verschlossen. Das ganze Element trägt einen Deckel 6 aus einem Material, das  $220^{\circ} C.$  verträgt (am einfachsten Schiefer); er ist mit Schrauben 7 auf das Gehäuse aufgeschraubt. Aus der Mitte des Deckels entspringt ein Rohr 9, welches zu dem offenen Trichter 11 mit Verteilungsplatten 12 führt; von dort aus führt das Rohr 13 wieder nach dem unteren Ende des Elementes zurück. Um das Rohr 9 herum sind die eigentlichen Elektrodenröhren 15 im Kreise angeordnet, aus poröser Kohle, unten geschlossen. Sie werden durch den Wulst 16, der auf dem Deckel 6 aufliegt, gehalten. Ferner tragen sie eine Flansche 20, und auf dieser ist luftdicht eine ringförmige Kappe 21 mit Hilfe der Schrauben 23 befestigt. Der so entstehende Hohlring 22 ist durch das Rohr 24 mit einer Vorrichtung verbunden, durch die das zu verbrennende Gas in

den Hohlring 22 und somit auch in die Elektroden 15 eingedrückt wird. Um die Dichtung zwischen der Flansche und den Wulst der Elektrode zu vervollständigen, sind noch kleine Röhren 26 aus Asbest oder dergl. eingesetzt. 30 und 31 sind die Stromableitungen, letztere am Gehäuse selbst, das als die eine Elektrode dient. Das Element ist fast ganz mit Flüssigkeit A (konzentriertere Alkalihydratlösung) gefüllt, die mittels der Brenner 40 auf  $220^{\circ}$  gehalten wird. Wenn der sauerstoffreiche Elektrolyt diese Temperatur angenommen hat, so wird das brennbare Gas in die Elektrodenröhren gedrückt. Dann soll der Elektrolyt sofort an zu schäumen beginnen, und der Schwamm mit samt etwas Flüssigkeit soll selbsttätig durch die Röhren 9 in den Trichter 11 laufen, wo er mit Sauerstoff angereichert wird und von wo aus er in das Element zurückfliesst. Irgend welche

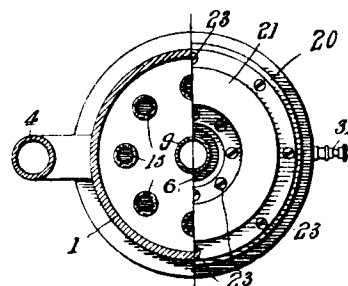


Fig. 28.

Zahlen über Spannung, erreichbare Stromstärke u.s.w. gibt die Erfindung vorsichtigerweise nicht an. Es ist auch wohl vorauszusehen, dass die Verbrennung zu einem grossen Teil unmittelbar an den Kohlenröhren erfolgt und dass dieser Teil der chemischen Energie jedenfalls für den Zweck der Stromerzeugung verloren geht. H. D. Siemens & Halske, Akt.-Ges. in Berlin. Einrichtung zur Erhöhung der Wirksamkeit von Leclanché-Elementen mit Salmiak im Elektrolyten. D. R.-Pat. Nr. 181778, Kl. 21b, Gruppe 13. Patentiert vom 19. 4. 05 ab, ausgegeben am 21. 1. 07 ab. Die meisten Elemente benutzen Röhren zum Entfernen der in ihnen entstehenden Gase, beim Leclanché-Typus zum Entfernen des  $NH_3$ , welches dadurch natürlich dem Element verloren geht. Die Erfindung besteht nun darin, dass im Element ein Raum zum Sammeln des Gases frei bleibt und dass das Element vollständig luftdicht verschlossen ist. Fig. 29 zeigt das Element. a ist die Kohlelektrode, b der Depolarisator, c die Elektrolytmasse und d die Zinkelektrode; darüber befindet sich ein freier Raum h, der durch alkalibeständiges