DAS AMPÈREMANOMETER UND SEINE WEITERE ANWENDUNG IN DER ELEKTROCHEMIE¹⁾.

Von *André Job*, Rennes.

Die Herren G. Bredig und O. Hahn haben kürzlich in der Zeitschrift für Elektrochemie (vom 8. November 1900) ein Voltameter beschrieben, in dem die Entwicklung des Knallgases durch die Methode der „Kapillarröhre“ gemessen wird, welche W. Ostwald in seiner Arbeit über das Chrom (Zeitschr. f. phys. Chem., 5. Oktober 1900) beschrieben hat. Sie haben dem Apparat den Namen Ampèremanometer beigelegt.

Ein seltsames Zusammentreffen hat bewirkt, dass ich selbst schon vor einigen Monaten eine gleiche Messmethode gefunden und ein ganz analoges Voltameter konstruiert habe. Ich habe es am 7. Juni 1900 in einer französischen und am 12. Juni in einer deutschen Patentanmeldung beschrieben. Die erstere ist in Paris zwei Monate später veröffentlicht worden; das deutsche Patentamt hat über die zweite noch nicht entschieden.

Doch hat dieses Zusammentreffen, welches der Originalität der Erfindung der Herren Bredig und Hahn keinen Abbruch thut, nur ein historisches Interesse. Ich habe diese Notiz hauptsächlich deshalb eingesandt, um den ganzen Vorteil zu zeigen, den die Anwendung des Instrumentes gewähren kann, und dass die Form, die ich ihm gegeben habe, nicht nur als Ampèremeter dienen, sondern als ein neues Instrument zu elektrochemischen Untersuchungen gelten kann.

Zunächst muss bemerkt werden, dass der Apparat eine grössere Genauigkeit der Messung gestattet, als Bredig und Hahn angegeben haben. Dazu ist zunächst eine passende Auswahl der Kapillarröhre nötig. Das Ausströmen von Gasen aus Kapillarröhren ist von Graham studiert worden (Philos. transact. 1846 und 1849) und er hat gefunden, dass der Ueberdruck, welcher die Ausströmung regelt, sehr nahe proportional der Menge des ausgeströmten Gases ist, aber die Proportionalität wird in dem Maasse

schärfer, in dem das Verhältnis der Länge der Röhre zu ihrem Durchmesser grösser wird. Wenn man also dem Apparat eine Gradierungsskala geben will, geteilt in Teile gleicher Längen, so müsste man eine möglichst lange Kapillarröhre wählen, der man dann eine beliebige, bequeme Form geben kann.

Man kann, wie auch Bredig und Hahn bemerken, die Empfindlichkeit des Apparates durch Auswechseln der Kapillarröhre beliebig ändern. Aber in Wirklichkeit bietet das Auswechseln keine grossen Vorteile. Man muss auch die Schnelligkeit beachten, mit der der Apparat seinen Normaldruck erlangt, d. h. die Geschwindigkeit seiner Einstellung. Für einen bestimmten Apparat und für eine gegebene Stromstärke verändert sich diese Geschwindigkeit umgekehrt zum Widerstande der Ausströmungsröhre. *Ceteris paribus* vermindert man die Schnelligkeit der Einstellung, wenn man die Empfindlichkeit sehr vergrössert. Man muss also diese beiden Bedingungen im richtigen Verhältnis zu einander wählen, und dies lässt sich nur in einem dimensional festgelegten System erreichen.

Die Geschwindigkeit der Einstellung ist direkt abhängig von der Menge des entwickelten Knallgases, umgekehrt abhängig von der Grösse des Gefässes. Man muss also die Grösse des Gefässes auf ein Minimum beschränken. Das Minimum wird nur durch den Zweck bestimmt, zu welchem der Apparat gebraucht werden, und durch die grössten Stromstärken, denen er ausgesetzt werden soll. Man hat nur darauf zu achten, dass nicht etwa eine zu starke Gasentwicklung die Lösung so stark zum Aufschäumen bringt, dass mitgerissene Flüssigkeitsteilchen in die Kapillarröhre kommen. Nichts ist leichter, als dies zu vermeiden: man hat nur die Lösung mit einer dünnen Schicht Petroleum zu bedecken, wodurch das Aufschäumen verhindert wird. Man kann so ohne Nachteil das Niveau der Flüssigkeit im Gefäss möglichst hoch wählen, das

¹⁾ Nach eingesandtem Manuskript übersetzt von H. Danneel.

Schlangenrohr, welches Bredig und Hahn anwenden, vermeiden, und eine kurze und feine Kapillarröhre verwenden. Wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur der Flüssigkeit sich nicht erhöht, kann man die Elektrolyse während mehrerer Stunden fortsetzen, ohne dass sich die Kapillare verändert.

Die Einstellung des Apparates ist somit verbessert, es handelt sich nur noch um die Temperaturkorrektur. Bredig und Hahn haben die Temperaturkoeffizienten des feuchten Knallgases

zu 0,0056 bestimmt. Diese Bestimmung ermöglicht zwar eine Temperaturkorrektur, würde aber den Gebrauch von Tafeln erfordern und so Unbequemlichkeit mit sich bringen.

Die Korrektur lässt sich aber am Apparat selbst anbringen. Es genügt, das Ende der Hauptkapillare in eine weitere und kürzere Kapillare auslaufen zu lassen, in welcher eine bewegliche Platinnadel angebracht ist. Eine empirische Teilung bezeichnet die Stellungen der Nadel, welche bei verschiedenen Temperaturen denselben Drucken entsprechen.

Fig. 167.

Man hätte so also einen „voltamètre indicateur“, der für die meisten elektrochemischen Experimente-Untersuchungen genügende Genauigkeit besitzt.

Um absolute Genauigkeit zu erlangen, wäre noch eine Druckkorrektur anzubringen. Die Schnelligkeit des Ausströmens hängt nämlich vom Absolutwert des im Gefäß herrschenden Druckes ab. Für eine gegebene Temperatur und für eine gegebene Stromstärke verändern sich infolgedessen die Angaben des Manometers mit dem Barometerdruck. Ich habe gefunden, dass sie sich, und zwar in umgekehrtem Sinne, um etwa 1,5 % pro Centimeter Quecksilberdruck verändern. Ich habe vor, genaue Versuche über diese Abhängigkeit anzustellen.

Man sieht leicht, dass der neue Apparat für Laboratorien gute Dienste leisten kann, zumal er praktisch im Gebrauch und nicht teuer ist. Ich möchte aber hauptsächlich die Aufmerksam-

keit auf eine ganz neue Anwendung lenken, die ihn im wahrsten Sinne des Wortes zu einem „Apparat für elektrochemische Untersuchungen“ macht.

Die Bestimmung der entwickelten Gase ist oft sehr wichtig für das Studium elektrolytischer Reaktionen. Denn wenn in der Flüssigkeit in der Nachbarschaft der Anode eine Oxydation oder in der der Kathode eine Reduktion stattfindet, so vermindert sich die Menge Sauerstoff, resp. Wasserstoff dementsprechend; diese Verminderung ist ein Maass des Verlaufes des Vorganges. — Ein bekanntes Beispiel ist die Untersuchung Oettels über die Elektrolyse der Chloride, und die zahlreichen Anwendungen der von ihm angegebenen Untersuchungsmethode zeigen die allgemeine Anwendbarkeit. — Eine etwas modifizierte Form des Voltameter-Indicators, die nun beschrieben werden soll, ist ein für Versuche dieser Art sehr brauchbares Instrument.

Hat man z. B. bei der Untersuchung eines elektrolytischen Vorganges in jedem Augenblick die Gasausbeute an beiden Elektroden zu messen, so schaltet man in denselben Stromkreis zwei völlig gleiche Apparate, deren einer Natronlauge, der andere die zu untersuchende Lösung enthält. Der erste zeigt in jedem Augenblick die Menge Q Sauerstoff, welche der Strom pro Sekunde liefert, der andere dagegen nur die Menge q , welche der Oxydationsreaktion entgeht. Man findet so, dass die Geschwindigkeit der Reaktion durch $Q - q$ dargestellt wird, und dass die Stromausbeute an oxydierten Substanzen $\frac{Q - q}{Q}$ ist. Das Voltameter wird so ein Anzeiger des auf die elektrolytischen Oxydations-, bzw. Reduktionsreaktionen verwendeten Stromanteiles.

Der Aufbau des Instrumentes, wie er mir am praktischsten erscheint, ist folgender. Das Voltameter besteht aus einer Flasche, geschlossen durch einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht ein Metalldraht, der die eine Elektrode trägt. Die andere Elektrode befindet sich in einem Thon-Diaphragma v , geschlossen durch einen Kork und mit der Atmosphäre durch eine trichterförmige Röhre verbunden. Letztere Röhre ist gleichzeitig in dem Kork der Glasflasche und dem der Thonzelle befestigt und hält so die Thonzelle im

Inneren der Flasche fest. Durch die Röhre führt ein Metalldraht zur Elektrode. Das an der äusseren Elektrode entwickelte Gas entweicht durch ein T-Rohr, dessen einer Arm das Manometer, der andere die Ausströmungskapillare trägt (vergl. Fig. 167).

Lässt man Strom durch den Apparat fließen, so zeigt das Manometer sofort und in jedem Augenblick die Gasausbeute an der äusseren Elektrode an, und diese Angaben werden nicht durch das Steigen der Flüssigkeit in der Thonzelle oder in der Trichterröhre, noch auch durch die tumultuöse Bewegung der Gasblasen in ihr beeinflusst. Will man also eine elektrolytische

Oxydation verfolgen, so genügt es, die äussere Elektrode als Anode zu wählen, und die Bindung des Sauerstoffs wird in jedem Augenblick durch das Manometer genau angegeben.

Die elektrolytischen Reaktionen werden so in Druckänderung übersetzt, man kann sie sehen und einem Auditorium vorführen. Natürlich kann man auch durch Aufzeichnungen Kurven entwerfen, die den Verlauf der Reaktion wiedergeben.

Das neue Instrument dürfte also eine bemerkenswerte Vereinfachung für eine grosse Anzahl elektrochemischer Untersuchungen ermöglichen.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Nebenreaktionen bei der Elektrolyse.

A. Brochet. *Comptes rendus* 131, 616 — 618 (1900). Nebenreaktionen (*réactions accessoires*) nennt Verf. Reaktionen, welche Abweichungen vom Faradayschen Gesetz verursachen; als Beispiel (Verf. hält es für das einzig bisher bekannte) führt er die Thatsache an, dass bei der Elektrolyse des Hypochlorits mehr Hypochlorit zersetzt wird und zu Chlorat und Chlorid verwandelt, als der durchgeschickten Strommenge entspricht. Hypochlorit zersetzt sich nämlich leicht zu Chlorat und Chlorid auch ohne Strom, wenn die Lösung sauer oder chlorhaltig ist, besonders in konzentrierten Säuren. Das ist nun während der Elektrolyse an der Anode immer der Fall. Ref. sieht nicht ein, wo ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem Fall und den vielen anderen bekannten Fällen liegen soll, in denen die Elektrolyse Anlass zu chemischen sekundären Reaktionen giebt, die dem Faradayschen Gesetz nicht gehorchen, z. B. der Konvektionsströme, Diffusion der Elektrolysenprodukte von einer Elektrode zur anderen etc. etc.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Alkali und Chlor. Nachdem Hobart erst vor kurzem die Vorzüge eines Systems von Elektrolysierapparaten beschrieben hatte, in denen die Verbindung zwischen Anoden- und Kathodenraum über undurchlässige Scheidewände hinweg durch Kapillarkörper hergestellt wurde, erklärt er heute die Mercer-Zellen für die besten (*American Electrician* 1900, Band 12, Seite 539). Eine einzelne Zelle dieses Systems, sowie die Anordnung einer für Fabrikationszwecke bestimmten Batterie solcher Zellen findet sich in

den Fig. 168 bis 170 dargestellt. Die Zelle selbst besteht aus porösen Steinzeugbehältern von 460 mm Durchmesser und annähernd der gleichen Höhe, ohne Deckel, Wasserverschluss und anderes Zubehör einzurechnen. Die Gesamthöhe eines Apparates ist annähernd 900 mm.

Fig. 168.

Diese Behälter bilden gleichzeitig die Diaphragmen; sie enthalten die zu elektrolysierende Salzlösung und die Anoden. Um die äussere Metallfläche derselben ist zunächst eine Schicht Asbestpapier, dann ein etwa 300 mm breites durchlochtetes Eisenblech, welches durch eiserne Bänder gehalten wird, gewickelt. Das Eisenblech bildet die Kathode. Je fünf so vorbereiteter Zellen stellt man nun in eiserne Behälter, wie dies aus den Fig. 169 und 170 ersichtlich ist. Diese Bottiche wieder stehen, geschützt durch isolierende Unterlagen, auf gemauerten Pfeilern. Vergossen in bleierne Köpfe hängen, wie schon