

MODIFIZIERTER ÖTTELSCHER APPARAT ZUM SOFORTIGEN ABLESEN DER PROZENTZAHL DER ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION.

Von *Heinrich Leiser.*

(Elektrochemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.)



Wenn man eine grössere Zahl elektrolytischer Reduktionen gasanalytisch zu verfolgen hat, so wird es aus zwei Gründen von Interesse sein, die zugehörige Prozentzahl möglichst direkt hinschreiben zu können. Einmal nämlich wird sich damit aus einer grösseren Reihe von Messungen eine immerhin nicht unbedeutende Summe von Arbeitersparnis zusammenaddieren lassen, zum anderen liegt es auf der Hand, dass auch die Uebersicht über den Zusammenhang der einzelnen Daten um so mehr sich wird erleichtern lassen.

Beide Zwecke nun erreicht man, wenn man dafür sorgt, dass jedesmal aus dem Knallgasvoltameter sowohl ein konstantes als auch bequemes Vergleichsvolumen entnommen wird.

Wenn nämlich a das Bezugsvolumen des Voltameters, also $\frac{2}{3}a$ den Bestandteil desselben an Wasserstoff, b das gemessene Gasvolumen aus dem Kathodenraum, $\frac{2}{3}(a-b)$ den zur Reduktion verwandten Anteil bezeichnet, so ist die prozentuale Ausbeute

$$x = \frac{(\frac{2}{3}a - b) \cdot 100}{\frac{2}{3}a}.$$

Wenn daher $a = 75$ ccm gewählt wird, so ergibt sich durch Einsetzen in diese Gleichung, dass dieses das einfachste Volumen ist, denn dann braucht man nur b , das gemessene Quantum des Kathodengases, von 50 abzuziehen und mit 2 zu multiplizieren, um die prozentuale Ausbeute x sofort hinschreiben zu können.

Es handelt sich also jetzt nur noch darum, für die bei jeder Messung nötige Konstanz des Bezugsvolumens zu sorgen.

Zu diesem Zwecke wird der Oettelsche Apparat derart verändert, dass zwei T-förmige Glasrohre zu einer kreuzartigen Form (Fig. 408) eingespannt werden. Zu dem einen (rechten Seite 1) führt das Abzugsrohr des Kathodengases, das über dem unteren rechten Winkel (2) des T-Stückes unter ein mit Wasser gefülltes, birnenförmiges Gefäss (4) gelangt, in dem es hochperlt, und von wo es zur Messung durch ein (mit einem Quetschhahn abgeschlossenes) drittes T-Stück (5) in eine gewöhnliche Hemplsche Bürette (6) gedrückt werden kann. Ist die Ablesung beendet, so wird es bei geöffnetem Quetschhahn (7) des nach oben gerichteten Ansatzstückes aus dem Apparate entfernt und das T-Stück wieder vollständig mit Wasser gefüllt,

so dass eine neue Messung sofort vorgenommen werden kann. Die Einschaltung eines Sammelgefässes ist deshalb notwendig, weil in der porösen (Kathoden-)Tonzelle jeder Ueber- oder Unterdruck vermieden werden soll, um eine fehlerfreie Messung zu ermöglichen. Da jedoch das luftdicht mit einem Gummistopfen ver-

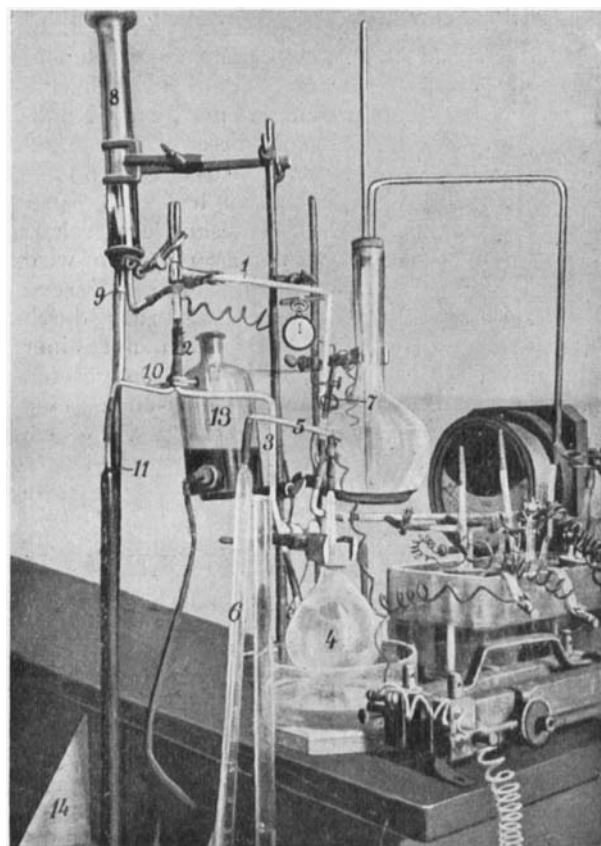


Fig. 408.

schlossene Knallgasvoltameter (8) gegen derartige Druckungleichheiten während der Fällung unempfindlich ist, so kann hier an den unteren Teil (10) des zweiten (linken) der beiden die Kreuzform bildenden T-Stücke die Glasbürette (11) direkt angeschlossen werden, während die Verbindung mit dem Knallgasentwickler von der linken Seite (9) hergestellt wird.

Für gewöhnlich entweichen nun die Gase durch die beiden oberen Ansatzstücke (12) in die Atmosphäre.

Sobald aber dieser Weg im Moment gleichzeitig mit einem Quetschhahn verschlossen wird, geht das Gas aus dem Voltameter in die Bürette, während das andere aus dem Kathodenraum

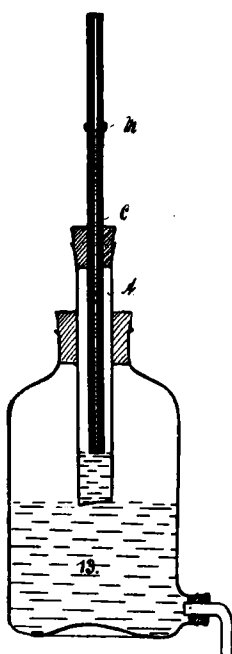


Fig. 409.

in dem Vorratsgefäss hochperlt. Wiederum können dann durch einen zweiten Quetschhahn im Moment gleichzeitig beide Zuführungswege (10 und 2) abgesperrt werden, so dass man also zwei vergleichbare Gasvolumina eingeschlossen hat.

Es handelt sich aber nach den im vorstehenden angestellten Erörterungen noch darum, diesen Abschluss dann vorzunehmen, wenn das Vergleichsvolumen aus dem Knallgasvoltameter eine bestimmte Grösse (75ccm) angenommen hat.

Um diesen Punkt scharf bestimmen zu können, wird das fest angeschlossene (linke) Büettenrohr durch einen Schlauch mit einer

Man muss nun diese Kapillare, die zur schärferen Einstellung (Fig. 409) in einem engeren Rohre *A* abgedichtet ist, so lange verschieben, bis die — zur besseren Ablesung angefarbte — Flüssigkeit in ihr auf gleicher Höhe mit dem Teilstrich 75,0 der Bürette (6 Fig. 408) steht, welchen Punkt man auf der Kapillare am besten mit einem Gummiringe *M* markiert, wenn die tubulierte Flasche ihren bestimmten Standpunkt — die Konsole links unten (siehe Fig. 408 [14]) — hat.

Die Einstellung erfolgt nun deshalb so scharf, weil geringe Unterschiede in dem Büettenrohr in der weissen hinterlegten Kapillare eine dem Quotienten der beiden Querschnitte proportionale Veränderung hervorrufen. In dem Augenblick, wo der gefärbte Kapillarfaden hochsteigt, die Marke *M* erreicht und gleichzeitig das Voltametergas auch unter Atmosphärendruck steht, wird der untere Quetschhahn (10 und 2 Fig. 408) der im Moment gleichzeitig Gasstrom aus Voltameter und Kathodenraum unterbricht, geschlossen und durch Öffnen des oberen Hahnes (12) die Verbindung der gasentwickelnden Zellen mit der Atmosphäre wieder hergestellt.

Ausser den Vorzügen der Arbeitersparnis beim Umrechnen auf Prozente und der besseren Uebersicht bietet der Apparat noch den Vorteil, dass keine Schlauchverbindung abgenommen werden braucht, und dass man sie daher mit Drahtligaturen aufs beste abdichten kann.

(Eingegangen: 23. September.)

ZUR ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER WOLFRAMSÄURE.

Von *Heinrich Leiser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.)



Die wenigen, bisher über die elektrolytische Reduktion der Wolframsalze in saurer Lösung veröffentlichten Arbeiten über die Zusammensetzung des Reduktionsproduktes¹⁾, das nur qualitativ an einer prachtvollen Blaufärbung erkannt wurde, keinen weiteren Aufschluss ergaben, wurden im Hinblick auf die Analogieverhältnisse bei der Molybdänsäure nach dieser Richtung hin ergänzende Versuche angestellt.

Elektrolysiert man eine Lösung eines normalen Wolframmates, so wird unter den verschiedensten Bedingungen der Konzentration, der Stromstärke u. s. w. zunächst keine Reduktion der Kathodenflüssigkeit erzielt, die sich schon in geringster Menge durch Farbenänderung erkennen liesse. Sie findet vielmehr wie

bei der Molybdänsäure erst dann statt, wenn man die alkalisch reagierende Lösung nicht nur neutralisiert, sondern auch noch darüber hinaus ansäuert, wobei man jedoch darauf achten muss, dass die entstehende Wolframsäure in Lösung bleibt.

Wird man das eine von den für diesen Zweck möglichen Hilfsmitteln, einen Zusatz von Phosphorsäure, vermeiden, weil anders eine komplexe Verbindung $H_3PO_4 \cdot 11WO_3$ mit undurchsichtigen Verhältnissen vorliegen würde, so wird man sich an das zweite halten müssen: das Ausfallen des Wolframtrioxyds durch vorsichtigen Zusatz von Säure in der Hitze zu verhindern; doch darf man dabei nicht unberücksichtigt lassen, dass man es jetzt nicht mehr mit der normalen Säure, sondern mit der Metawolframsäure zu tun hat.

Es wurde zunächst versucht, das blaue Reduktionsprodukt in fester Form zu erhalten.

¹⁾ John Eltzbacher, Diss. Berlin 1899; E. Schäfer, Diss. Berlin 1900.