

Automatische Quecksilber-Luftpumpe.

Von
F. Friedrichs.

Bei dieser, der Boltwood'schen Construction ähnlichen Luftpumpe ist das Prinzip verfolgt, etwas möglichst Einfaches und Billiges für den Laboratoriumsgebrauch zu schaffen. Die einzelnen Theile sind beufs leichter Reinigung mit gutem Kautschuk-schlauch zusammengesteckt, die Kautschukstopfen befinden sich unter Quecksilberverschluss. Die innere Weite der Öffnungen ist so gewählt, dass nicht mehr Quecksilber bez. Luft durchgehen kann, wie zu einer guten Wirkung der Pumpe erforderlich ist.

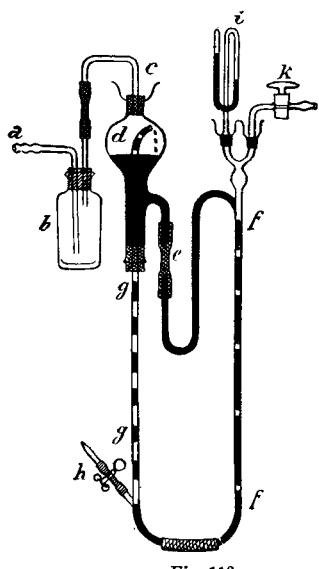


Fig. 113.

Das gewöhnliche Quecksilbermanometer, welches auf dem Fallrohr angebracht ist, gibt allerdings keinen ganz zuverlässigen Anhaltpunkt für die Höhe des Vacuums, ist aber zur leichteren Controle der Wirkungsweise der Pumpe sehr dienlich. Die Sicherheitsflasche *b* (Fig. 113) verhindert ein Eindringen von Wasser aus der Saugpumpe. Wenn bei *a* eine gut wirkende Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, arbeitet der Apparat ohne Aufsicht und liefert mit sehr wenig Quecksilber in kürzester Zeit ein hohes Vacuum. Zwei Handgriffe genügen, um die Pumpe in Gang zu setzen oder abzustellen¹⁾.

¹⁾ Diese Pumpe wird auf polirtem Brett zum Anhängen oder auf ein Gestell montirt angefertigt von der Firma Greiner & Friedrichs, Stützterbach i. Thür.

Elektrochemie.

Die Fortschritte der wissenschaftlichen Elektrochemie im Jahre 1898.

Leitfähigkeit und Dissociation.
K. Hopfgartner: Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten (Z. physik. 25, 115). Verf. kommt in seiner eingehenden Experimentaluntersuchung zu dem Resultat, dass die Annahme von der Unveränderlichkeit der Überführungszahlen in Gemischen bis zu mässigen Concentrationen begründet ist.

E. Cohen: Experimentaluntersuchungen über die Dissociation gelöster Körper in Wasser-Alkohol-Gemischen (Z. physik. 25, 1). Aus der ziemlich ausgedehnten Untersuchung folgt: Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässriger Lösungen lässt sich aus der äquivalenten wässrigen Lösung berechnen durch Multiplication mit einem constanten Factor, der nur von dem Alkoholgehalt abhängig ist. Daraus würde zu folgern sein, dass der Dissociationsgrad für äquivalente wässrige und alkoholisch-wässrige Lösungen gleich sein müsste, ein Resultat, welches wegen der doch beträchtlichen Differenz der Dielektricitätsconstanten von Wasser und Äethylalkohol kaum wahrscheinlich erscheint. Die auf Grund der Abweichungen der wässrigen Lösungen von Neutralsalzen, sowie stark dissociirten Säuren und Basen vom Verdünnungsgesetze aufgeworfene Frage, ob hier die elektrische Leitfähigkeit überhaupt ein richtiges Maass zur Beurtheilung der elektrolytischen Dissociation in Lösungen sei, muss demnach auch auf alkoholisch-wässrige Lösungen ausgedehnt werden.

R. Schaller: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100° (Z. physik. 25, 497). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen nimmt ähnlich wie die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur schnell zu; dagegen nimmt der Dissociationsgrad ab. Aus diesen beiden Einflüssen ergeben sich sehr interessante Verhältnisse. So zeigen die Versuche Schaller's, dass bei concentrirten Lösungen der Einfluss der grösseren Wanderungsgeschwindigkeit ausgeglichen und sogar überwunden werden kann durch den gleichzeitigen Rückgang der Dissociation. Die Leitfähigkeit erreicht alsdann bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum.

W. Bein: Zur Bestimmung der Überführung bei der Elektrolyse verdünnter wässriger Salzlösungen (Z. physik. 27, 1). Umfangreiche, mit zahlreichen Tabellen versehene Arbeit, deren Resultate sich nicht in wenigen Worten wiedergeben lassen. Von besonderem Interesse sind die eingehenden Betrachtungen über die Ausbreitung der an den Elektroden entstehenden Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung.

Über Stromleitung in gemischten Salzlösungen hat H. Hoffmeister gearbeitet (Z. physik. 27, 344). H. Jahn knüpft an die Resultate dieser Arbeit noch einige theoretische Erörterungen (a. a. O. 27, 354).

J. C. H. Kramers: Über die Leitfähigkeit von Kaliumnitrat (Arch. Néerland. des Sciences exactes et nat. 1, 455). Leitfähigkeitsbestimmungen von Kaliumnitratlösungen in allen

Concentrationen von 5 Proc. an bis zum Anhydrid und bei allen zulässigen Temperaturen. Durch eine Curventafel, welche die Isothermen der Leitfähigkeit enthält, wird die Gesammtheit der Resultate in übersichtlicher Weise veranschaulicht.

J. G. Max Gregor u. E. H. Archibald: Berechnung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen, die zwei Elektrolyte ohne gemeinsames Ion enthalten (Phil. Mag. 45, 151). Die Leitfähigkeiten werden nach einer theoretisch abgeleiteten Formel unter Zuhilfenahme experimenteller Daten für die Ionenconcentrationen berechnet.

A. Bogajawensky und G. Tammann: Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen (Z. physik. 27, 457). Umfangreiche Experimentalarbeit.

Besondere Beachtung verdienen zwei Arbeiten von F. Kohlrausch: F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst: Grundlagen für die Werthe der Leitvermögen von Elektrolyten (Ann. Phys. 64, 417). Die Physikalisch-technische Reichsanstalt hatte es übernommen, einen Theil der bisherigen Leitfähigkeitsmessungen auf die folgende neue Maasseinheit umzurechnen. Einheit der Leitfähigkeit besitzt ein Körper, von welchem ein Würfel von 1 cm Seitenlänge den Widerstand von 1 Ohm hat (vgl. Z. Elektr. 4, 36). Als Normalflüssigkeiten für die Aichung von Widerstandsgefäßern werden vorgeschlagen: Bestleitende Schwefelsäure $k_{18} = 0,7398$, $s_{18} = 1,223$ und Magnesiumsulfatlösung $k_{18} = 0,04923$, $s_{18} = 1,190$. Beide Lösungen sind leicht und genau nach dem spec. Gewicht herzustellen.

F. Kohlrausch: Die Beweglichkeit elektrischer Ionen in verdünnten wässrigen Lösungen bis zu $\frac{1}{10}$ normaler Concentration bei 18° (Ann. Phys. 66, 785). Im Anschluss an die obigen Untersuchungen ist Kohlrausch zur Feststellung sehr bemerkenswerther Regelmässigkeiten über die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Concentration gelangt. Die Ionenbeweglichkeiten in allen 1×1 werthigen Salzen fallen mit steigender Concentration alle in gleichem Maasse ab und es verhalten sich hierin Anionen und Kationen gleich.

(Nur OH^- u. H^+ , die ja auch sonst in jeder Beziehung eine Sonderstellung einnehmen, zeigen einen grösseren Abfall der Wanderungsgeschwindigkeit.) Ähnliches gilt auch von den Ionen von 1×2 werthigen oder 2×2 werthigen Elektrolyten, doch ist hier die Übereinstimmung mit der Erfahrung weniger glänzend; auch fehlt es hier noch an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial. Der Satz von der unabhangigen Wanderung der Ionen führt nirgends zu Differenzen, welche über die Beobachtungsfehler und Extrapolationsunsicherheit hinausgehen.

Für die Bestimmung von Leitfähigkeiten in anderen Lösungsmitteln als Wasser ist die Arbeit von M. J. Schröder: Leitfähigkeit von Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak (J. Russ. Phys. Chem. Ges. 30, 333) bemerkenswerth. Die Leitfähigkeiten sind etwas grösser als die gleich concentrirter wässriger Lösungen.

Elektrische Energie. F. Dolezalek: Chemische Theorie des Blei-Accumulators (Dissert. Göttingen 1898, Ann. Phys. 65, 894) zeigt, dass von den für den Accumulator aufgestellten Theorien nur die Theorie der Superoxydionen von Liebenow aufrecht zu erhalten ist, weil nur diese mit den Resultaten einer „hypothesenfreien“ Anwendung der Thermodynamik auf die Vorgänge im Bleiaccumulator“ im Einklang steht. Nach den Ableitungen des Verfassers, welche mit zahlreichen Messungen in bester Übereinstimmung stehen, ist der Accumulator als ein streng reversibles Element zu betrachten.

A. A. Cohen u. J. M. Donaldson (Electrician 41, 674 u. 710) haben die Ladung von Accumulatoren bei constantem Potential verglichen mit der Ladung bei constanter Stromstärke, mit specieller Berücksichtigung des Nutzeffekts. Untersucht wurde eine Tudorzelle von 140 Ampèrestunden Capacität bei 14 Ampère Entladungsstrom. Als Resultate ergaben sich folgende Mittelwerthe.

Ladungsmethode	Ladezeit in Min.	entnommene Ampère- stunden	entnommene Wattstund.	Nutzeffect für In- tensität Proc.	Nutzeffect für Energie Proc.
const. Stromstärke	206	65,25	123	95,5	81,0
- Potentialdiff.	82	86,0	136	93,5	70,5

Hiernach geht das Laden bei constanter Potentialdifferenz bedeutend schneller von statthen und gestattet mehr Energie in der Zelle aufzuspeichern als das Laden bei constanter Stromstärke. Die Spannung bei der Entladung soll nach Laden mit constanter Potentialdifferenz gleichmässiger bleiben. In Bezug auf den Nutzeffect ist jedoch zu bemerken, dass dieser beim Laden mit constanter Potentialdifferenz sich bedeutend kleiner stellt.

Die folgenden Arbeiten bedürfen nur einer einfachen Erwähnung, da dieselben von lediglich theoretischem Interesse sind.

C. Knüpffer: Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft (Z. physik. 26, 254); vgl. auch den gleichnamigen Vortrag von Bredig: Z. Elektr. 4, 544).

Peters: Über die Rolle der complexen Salze bei Oxydations- und Reductionsketten (Z. physik. 26, 193).

K. Schaum: Über Energie-Umwandlung im galvanischen Element (Sitzungsber. d. Ges. zur Förderung der gesamten Naturwissenschaften No. 7, 137).

Die Dissertation von W. Duane: Über electrolytische Thernoketten (Diss. Berlin 1898; Ann. Phys. 65, 374) liefert durch die ausgezeichnete Übereinstimmung, welche sich zwischen Theorie und Erfahrung zeigt, einen schlagenden Beweis für die Nernst'sche Theorie. Weitere Bestätigungen für die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung sind zu finden in den Arbeiten von W. Palmaer „Über die Wirkungsart der Tropfelektroden“ (Z. f. physik Ch. 25, 265) und von W. Nernst und E. Bose, Ein experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie (Z. Elektroch. 5, 233).

A. Schoeller: Zur Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle (Z. Elektroch. 5, 259) hat die Spannungen verschieden concentrirter Amalgame von Baryum oder Natrium gegen eine Calomelelektrode gemessen, und die Übereinstimmung der Versuche mit der Theorie zeigt, dass die Lösungstension des abgeschiedenen Metalls wirklich der Concentration desselben im Amalgam proportional ist.

W. Hittorf: Das elektromotorische Verhalten des Chroms (Z. physik. 25, 729 oder Ann. Phys. 65, 320). An der Hand von zahlreichen Versuchen, welche mit Chrom ausgeführt wurden, das nach dem Goldschmidt'schen Verfahren durch Reduction mit Aluminium hergestellt war, zeigt der Verfasser, welche vielseitigen und äusserst interessanten Verhältnisse Chrom als Elektrode zeigen kann. Beispielsweise kann Chrom als Anode je nach Temperatur und Lösungsmittel bei demselben Elektrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen geben. Auch finden wir hier wie beim Eisen einen inaktiven Zustand (Passivität), welcher hier jedoch einen wesentlich anderen Charakter zeigt als beim Eisen. Wegen Einzelheiten muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden.

Dem Bedürfnisse der Technik, Schwefelmetalle direct, d. h. ohne vorherige Röstung, als Anoden zu verwenden, entspringt eine Arbeit von J. Bernfeld: Studien über Schwefelmetallelektroden (Z. physik. 25, 46). Qualitativ ergaben sich die folgenden Resultate: Ist das Schwefelmetall Anode, so löst sich das Metall auf und es bleibt bei kleinen Stromdichten der Schwefel ungelöst zurück, während er bei höheren Stromdichten zu Schwefelsäure oxydiert wird. Ist das Schwefelmetall Kathode, so entsteht in saurer Lösung Schwefelwasserstoff, in alkalischer Lösung das entsprechende Schwefelalkali, während das Metall zurückbleibt.

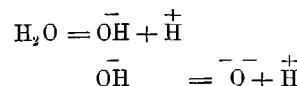
Zu den Elektroden erster und zweiter Art (umkehrbar bez. eines Kations oder eines Anions) hat R. Luther (Z. phys. 27, 364) noch „Elektroden dritter Art“ gefügt, welche die Eigenschaft haben, bezüglich eines wasserzersetzenden Metalls reversibel zu sein.

Pb überschüttet mit Pb SO₄ und Ca SO₄ in einer Calciumsalzlösung ist eine bezüglich des Calciums umkehrbare Elektrode.

Über Ammoniumamalgam handelt eine grössere Arbeit von Pocklington (Electrician 1898 41, 457), doch sieht sich Ostwald (Z. Elektr. 5, 188) veranlasst, die Priorität der Resultate und die umfassendere Behandlung desselben Stoffes für Leblanc (Z. phys. 5, 467) zu reklamieren.

Polarisation und Elektrolyse. Über die Versuche von Glaser, an welche anschliessend Nernst am 24. Mai 1897 vor der deutschen chemischen Gesellschaft seinen Vortrag „Über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen“ hielt (Ber. 30, 1547), ist nunmehr ein eingehender Bericht in der Dissertation Glaser's erschienen: Studien über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen; Diss. Göttingen; Z. Elektroch. 4, 355, 373. Der erste Theil der Arbeit betrifft Messungen an der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, die im Wesentlichen

die Messungen Smale's bestätigen. Ein zweiter Theil behandelt die Zersetzung des Wassers. Wasser zeigt zwei anodische Zersetzungspunkte: 1,08 Volt (Umkehrung der Gaskette, reversible Wasserzerersetzung) und 1,67 Volt (deutlich sichtbare Wasserzerersetzung, Zersetzungspunkt von Leblanc, Helmholtz). Eine theoretische Erklärung finden die Erscheinungen in der Annahme einer stufenweisen Dissociation des Wassers:



Der Zersetzungspunkt von 1,08 Volt erweist sich

als den O-Ionen zugehörig, während der von 1,67

den OH-Ionen zukommt. Der dritte Theil der Arbeit betrifft die Zersetzung der gelösten Stoffe und zeigt, dass jedem Ion bei gegebener Concentration auch ein bestimmter Zersetzungspunkt zukommt. Es ergibt sich, dass weder der frühere einseitige Standpunkt der secundären Wasserzerersetzung noch der der unbedingt primären Zersetzung nach Leblanc richtig ist, sondern dass die Wasserzerersetzung, wenn sie auch principiell primär und daher auch reversibel erfolgen kann, doch bei einigermassen dichten Strömen vorwiegend secundär erfolgt.

An den Vortrag von Nernst und an die Arbeit von Glaser schliesst sich eine weitere, die Zersetzung wässriger Lösungen betreffende Arbeit von E. Böse: Studien über Zersetzungsspannungen (Diss. Göttingen, Z. Elektroch. 5, 153) an. Bei der experimentellen Ausführung ist, wie bei den Versuchen von Glaser die Superposition der anodischen und kathodischen Vorgänge vermieden durch Anwendung einer sehr grossen und einer sehr kleinen Elektrode, sodass man anodische und kathodische Vorgänge gesondert untersuchen kann. Verfasser führt seine Messungen mit einer continuirlich ansteigenden Spannung aus und bestätigt die Versuche von Glaser über die

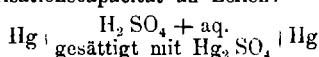
Abscheidung der O-Ionen.

Die Untersuchung der Abscheidung von Metallen und Metalloiden (besonders Ag, Hg, Cu, Br.) aus verschiedenen concentrirten Lösungen ergibt eigenthümliche Abweichungen der Zersetzungskurven von der theoretischen Form. Der Verfasser erklärt dieselben durch Concentrationsverschiebungen in der Nähe der kleinen Elektrode. Genaue Messungen werden an sauren Silbernitratlösungen vorgenommen, welche bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen untersucht werden. Es zeigte sich, dass für sehr verdünnte Lösungen die Änderung der Zersetzungsspannung pro Zehnerpotenz Concentrationsänderung sehr genau dem theoretischen Wert entspricht.

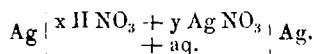
Schliesslich wird eine Reihe organischer Säuren auf ihre anodischen Zersetzungspunkte hin untersucht und es stellte sich heraus, dass jedem Ion der Säure ein eigener Zersetzungspunkt zukommt, d. h. dass eine Säure in der Regel so viel anodische Zersetzungspunkte ergibt, wie sie als Ion abspaltbare Wasserstoffatome besitzt.

E. Neumann: „Polarisationskapazität umkehrbarer Elektroden“, (im Auszuge

Elektroch. 5, 85). Experimentelle Prüfung einer von Warburg gegebenen theoretischen Berechnung der Polarisationscapacität an Zellen:



und



F. Braun: Über Lichtemission an einigen Elektroden in Elektrolyten (Ann. Phys. 65, 361). Verfasser berichtet über Lichterscheinungen an Elektroden aus Al (Mg, Zn) in geeigneten Elektrolyten. Die Vorgänge stehen allem Anschein nach in nahem Zusammenhang mit der besonders beim Aluminium beobachteten Erscheinung der Ventilwirkung. Eine systematische Untersuchung ist im Gange.

Fleming: Die elektrolytische Corrosion von Wasser- und Gasleitungen durch die Rückleitungssströme der elektrischen Bahnen, (Vortrag, gehalten vor der British Assoc. in Bristol, Electrician 41, 689). Verfasser schildert auf Grund von eingehenden Versuchen die Schäden, welche Gas- und Wasserleitungen durch die Nachbarschaft von elektrischen Bahnen mit nicht isolirter Schienentrückleitung erleiden können. Es ist nachgewiesen, dass auch bei Einhaltung der amtlichen 1,5 V., welche eine solche Röhre positiv gegen die Schiene zeigen darf, die Gefahr nicht vermieden ist.

Über Metallniederschläge und die Erscheinungen, welche an solchen durch Absorption elektrolytisch abgeschiedener Gase eintreten, handelt eine Arbeit von F. Winteler (Z. Elektroch. 4, 338).

Das Studium der Herstellung anorganischer und organischer Präparate mit Hülfe der Elektrolyse ist lebhaft im Gange. Auf anorganischem Gebiete steht die Elektrolyse im Vordergrund des Interesses.

F. Förster: Über die Darstellung der Überchlorsäure und ihrer Salze mit Hilfe der Elektrolyse (Z. Elektroch. 4, 386). Verfasser zeigt, dass in einer NaClO_3 -Lösung sich mit sehr guter Stromausbeute Perchlorat herstellen lässt. In alkalischer Lösung ist die Ausbeute bei weitem nicht so gut, weshalb eine unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden nicht thunlich erscheint, da die als Zwischenkörper auftretenden Chlorate nur in alkalischer Lösung mit Erfolg elektrolytisch gewonnen werden können.

H. Bischoff und F. Förster: Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Chlorcalcium lösungen (Z. Elektroch. 4, 464) finden die bessere Stromausbeute bei der Darstellung des chlorsauren Calciums als des Kalisalzes begründet in der Bildung eines Diaphragmas von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ an der Kathode, wodurch die Reductionswirkung an der Kathode in sehr engen Grenzen gehalten wird. Da $\text{Ba}(\text{OH})_2$ leicht löslich ist, so verhält sich in dieser Beziehung Baryumchlorid den Alkalichloriden analog.

F. Oettel: Elektrolyse der Chlorcalciumlösungen (Z. Elektroch. 5, 1) bestätigt im Wesentlichen die Resultate von Bischoff und Förster.

Eine weitere Arbeit von F. Förster und O. Günther: Elektrolyse von Zinkchlorid-

lösung und die Natur des Zinkschwammes. (Z. Elektroch. 5, 16) zeigt, dass die Bildung des Zinkschwammes durch die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff veranlasst wird.

Emil Bose.

Apparate.

Rührvorrichtung für Abdampfapparate. Nach H. J. E. Hennebutte (D.R.P. No. 101 920) steht auf dem Boden des Bottichs A (Fig. 114) ein Dreifuss, der eine bewegliche Glocke H trägt, deren Abstand vom Bottichboden mittels einer Stellschraube h geregelt werden kann. Diese Umrühdglocke hat seitlich ein Tauchrohr i, dessen Länge etwas geringer ist als die der Glocke selbst.

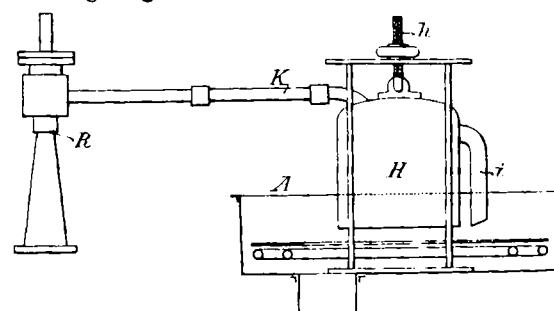


Fig. 114.

Oben geht von der Glocke ein Stutzen K ab, der durch einen kabelartig umhüllten Kautschukschlauch mit einem Ejektor R in Verbindung steht. Wenn man mittels eines in den Ejektor R eingelassenen Dampfstromes in dem Glockenkörper Luftleere erzeugt, so sucht sich die Glocke, welche nur einige Centimeter tief in die sirupartige Flüssigkeit eintaucht, mit Flüssigkeit zu füllen, da aber ihr Tauchrohr i nicht ganz bis zum unteren Glockenrande herabreicht, so tritt, sobald der Flüssigkeitsspiegel im Bottich entsprechend gesunken ist, Luft in die Glocke, worauf die Flüssigkeit infolge ihres Gewichtes plötzlich wieder herabfällt. Die Saugwirkung wird so geregelt, dass die Wechsel im Ansaugen und Ausstoßen mit einer Schnelligkeit auf einander folgen, die genügt, ein unaufhörliches Umrühren der Masse, d. h. eine Reihe von Wellenbewegungen zu erzeugen, die eine rasche Trennung des Wasserdampfes von der Flüssigkeit herbeiführen. Die Vorrichtung soll besonders zum Abdampfen von glycerinhaltigen Seifen-siedereiläugen und anderen dicken Flüssigkeiten verwendet werden.

Der Vacuumdestillirapparat von H. Stitz (D.R.P. No. 102 527) besteht aus einem Behälter a (Fig. 115) mit Rohr b, welches einerseits als Heizrohr für die zu verarbeitende Flüssigkeit, andererseits aber auch als