

Wirkung zeigt, und daß bei Anwesenheit von Substanzen, deren Reduktionsprodukte das Platin angreifen, eine Zerstörung des Tiegels eintritt. Diesem Nachweis galten die folgenden Versuche.

1. ca. 4 g Eisenoxyd wurden in dem offenen Platintiegel im elektrischen Ofen ausgeglüht, dann der Deckel aufgeschweißt und der Tiegel im äußeren Kegel des Bunsenbrenners unter fortgesetztem Evakuieren geglüht. Nach 5 Stunden wurde bemerkt, daß der Tiegel das Vakuum nicht mehr hielt, er war also schon zerstört. Beim Öffnen zeigte es sich, daß er im Innern, besonders am Boden, kristallinisch geworden war. Das geglühte Eisenoxyd entwickelte beim Übergießen mit Salzsäure Wasserstoff, war also teilweise zu Metall reduziert worden.

2. Um zu versuchen, ob auch solche Substanzen, die schwer reduzierbar sind, und die man unbedenklich im Tiegel glühen würde, von dem diffundierenden Wasserstoff reduziert werden können, wurden in zwei weiteren Versuchen MgSO_4 und Na_2SO_4 in einem neuen Tiegel geglüht.

Das in gleicher Weise wie das Eisenoxyd 10 Stunden unter fortwährendem Evakuieren geglühte MgSO_4 entwickelte mit Salzsäure H_2S , war also teilweise zu Sulfid reduziert worden. Das Tiegelinnere war unbeschädigt, es ist ja auch nicht zu erwarten, daß das nicht schmelzende MgS den Tiegel angreifen sollte.

Das Natriumsulfat wurde in dem offenen Tiegel entwässert und geschmolzen und dann im geschlossenen Tiegel geglüht. Nach einer Versuchsdauer von 6 Stunden entwickelte es mit Salzsäure zwar keinen H_2S , aber SO_2 ; es war also nur Reduktion zum Sulfid eingetreten. Bei stärkerer Diffusion oder längerer Versuchsdauer erscheint auch eine Reduktion zu Sulfid möglich.

3. Um schließlich auch einen der Fälle zu berücksichtigen, die in der Praxis häufig vorkommen, und bei denen eine eintretende Reduktion zur Zerstörung des Tiegels führen muß, wurde der Tiegel mit geglühtem $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beschickt. Ein siebenstündiges Glühen im Bunsenbrenner ergab kein Resultat, beim Öffnen des Tiegels zeigte es sich, daß er nicht gelitten hatte. Vermutlich war die Temperatur zu niedrig. Das bestätigte sich, als das Erhitzen in einem kräftigen Teclubrenner vorgenommen wurde. Nach wenigen Stunden brach das Gasableitungsrohr an der Stelle durch, wo es nicht mehr mit der Flamme in Berührung kam. Die Bruchstelle zeigte das typische Aussehen des Phosphorbruchs; beim Öffnen des Tiegels zeigte es sich, daß sein Boden fast unverändert war, dagegen waren die Seitenwände nach oben zu immer stärker angegriffen, und der Deckel war vollständig kristallinisch geworden. Ein Stückchen des Rohres von der Bruchstelle wurde aufgelöst und auf Phosphor geprüft; mit Ammoniummolybdat wurde eine wenn auch geringe, so doch deutliche Fällung erhalten. Die besondere Art der Zerstörung in diesem Falle erklärt sich aus den Versuchsbedingungen. Der durch den diffundierenden Wasserstoff aus dem Phosphat entstehende Phosphor destilliert durch das fortwährende Absaugen an die kälteren Teile des Apparates und übt erst hier seine zerstörende Wirkung auf das Platin aus.

Die ausgeführten Versuche zeigen, daß einem Platingefäß auch das Glühen im oberen, gewöhnlich

als ungefährlich betrachteten Flammenraume gefährlich werden kann, dann nämlich, wenn die durch den diffundierenden Wasserstoff entstehenden Reduktionsprodukte den Tiegel angreifen. In solchen Fällen wird ein elektrisches Glühen dem in der Flamme vorzuziehen sein. Selbstverständlich sind die Versuchsergebnisse nicht so zu deuten, als wäre nun der Grund für alle sonst unerklärten Fälle gefunden, in denen ein Platingefäß brüchig wird; wohl aber enthalten sie den Hinweis auf ein Moment, das zumal bei langen fortgesetzten Glühungen oft mitspielen muß.

Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.

Von HERMANN J. REIFF-Wetzlar.

(Eingeg. d. 11./6. 1907.)

Bei der immer mehr in Aufnahme kommenden Destillation im hohen Vakuum ist es verständlich, daß die dazu notwendigen Apparate, Hochvakuum-pumpen¹⁾ und Meß- bzw. Kontrollapparate in den Formen, wie sie sich bei einzelnen Untersuchungen in der Praxis bewährt haben, in den Fachblättern zur Kenntnis der Interessenten gebracht werden.

Zur Kontrolle und Verfolgung des Ganges einer Vakuumdestillation ist es von großem Werte, den Druck, der im Destillationsapparate noch vorhandenen Luft, ebenso den Druck des Dampfes des Destillates, sowie den gesamten im Apparat herrschenden Druck zu kennen. Wie diese drei Größen während der Destillation in einfacher Weise und unter Verwendung eines keineswegs komplizierten Apparates gemessen werden können, habe ich seinerzeit gezeigt (cf. Chem. Zeitschr. 4, 426 [1905]).

Ein dem von mir damals beschriebenen Apparat ähnliches Instrument ist etwas später von den Herren A. W o h l und M. S. L o s a n i t s c h in den Berl. Berichten 38, 4149 (1905) beschrieben worden. Nach dieser Zeit hat Herr L. U b b e l o h d e an verschiedenen Stellen eine von ihm verwandte Apparatur beschrieben, z. B. in dieser Z. 19, 753 (1906); 20, 321 (1907).

Meine Priorität bzgl. der Verwendung einer gewöhnlichen Barometerprobe in Kombination mit der Kompressionsdruckmessung zum Zweck der Luft- und Dampfdruckbestimmung ist in der späteren Abhandlung anerkannt. Auf die von Herrn U b b e l o h d e für sich in Anspruch genommene Priorität betr. die Messungen mit der Kompressionsmethode allein ist zu bemerken, daß vom physikalischen Standpunkte aus diese Methode in bezug auf die Zuverlässigkeit ihrer Resultate stark anzuzweifeln ist.

Herr W o h l hat in der obengenannten Abhandlung auf den Vorteil seines Instrumentes hauptsächlich in der Richtung hingewiesen, daß dieses deshalb besonders reinlich und dicht sei, weil alle Verbindungen und alle Teile, mit denen das Hg in Berührung kommt, nur aus Glas bestehen.

¹⁾ Die bei meinen Untersuchungen angewandte und bewährte Pumpe werde ich demnächst beschreiben.

Dieser Vorzug ist in der Tat anzuerkennen, und bei einer neuen Versuchsanordnung, die ich zu treffen hatte, habe ich unter Berücksichtigung dieser Eigenschaft des Wohl'schen Apparates mich bemüht, meinen ursprünglichen Apparat nach dieser Richtung zu verbessern.

Er hat nunmehr die folgende Gestalt erhalten (cf. auch Phys. Zeitschr. 8, 124 [1907]).

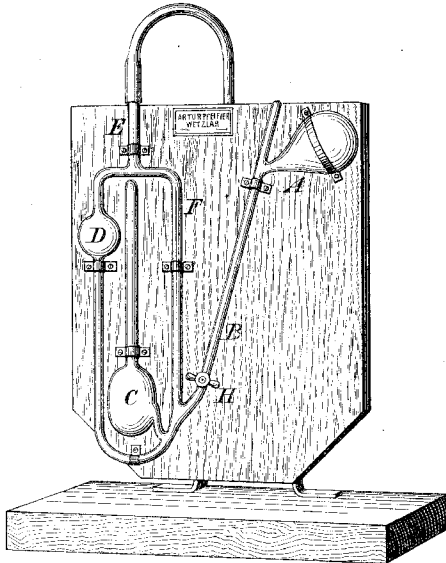


Fig. 1.

Ein Holzbrett ist in vertikaler Ebene aufgestellt und um eine horizontale, zu seiner eigenen Ebene senkrechte Achse drehbar. Auf dem Brett sind die in Fig. 1 sichtbaren Glasteile A, B, H, C, D, F, E montiert. A ist ein Quecksilbergefäß, das durch ein Rohr B mit Hahn H zu einem Kompressionsmeßsystem C, D, F führt. E am oberen Rande

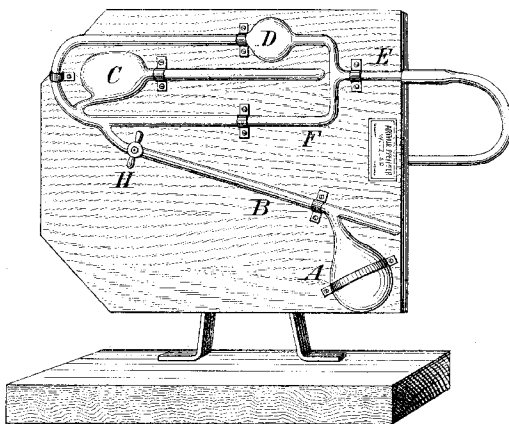


Fig. 2.

des Meßsystems dient zur Verbindung mit dem zu messenden Vakuum.

Vor Beginn der Messung wird das Instrument, wie Fig. 2 zeigt, um die oben erwähnte Achse in Horizontalstellung gedreht. Das Gefäß A ist mit dem Rohr B bis zum Hahn H mit Quecksilber gefüllt.

Wird nunmehr in dieser Horizontalstellung (Fig. 2) bei E die Verbindung mit dem Destillations-

gefäß — etwa durch einen Gummischlauch — hergestellt und evakuiert, so wird selbstverständlich das ganze Meßsystem mit entleert, und in demselben befinden sich nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes die zu messenden Luftreste, sowie der Dampf des destillierten Körpers. Dieser letztere ist zweifellos gesättigt, denn er findet sich ja auch in flüssigem Zustande im Apparat. Wenn wir nun — bei geöffnetem Hahn H — aus der Horizontallage der Fig. 2 in die Vertikallage der Fig. 1 drehen, so wird das Quecksilber aus A und B nach dem Meßsystem strömen, und die Messung kann nunmehr in bekannter Weise vorgenommen werden.

Speziell für Dampf- und Luftdruckmessungen kann man — Fig. 3 — noch ein weiteres, vollkommen mit Hg gefülltes Rohr G an dem Instrument anbringen; dasselbe wird dann bis b mit Hg gefüllt. Auf dieses in Fig. 3 skizzierte Meßsystem beziehen sich die unten angegebenen Messungen.

Die Niveaudifferenz des Hg in G und F gibt den absoluten Druck, der im Apparat herrscht, an. Die Niveaudifferenz in F bzw. G und der Capillare C gibt den Druck an, unter welchem die im Meßsystem C abgesperrte Luft ein an der Capillarteilung ablesbares Volumen besitzt.

Über die Messungen mit diesem Instrument seien folgende Angaben gemacht, wobei ich zunächst Zahlenbeispiele wählen will. Es sei an der Capillare C ein ablesbarer Volumenteil $= \frac{1}{100}$ des abgesperrten Gesamtvolumens (Kugel + Capillare), dann sind in Tabelle 1 (S. 1897) die Ablesungen an Capillare, sowie an F und G angegeben, wenn der Druck im Apparat sehr klein ist, und nur permanente Gase (atmosph. Luft usw.) vorhanden sind. Die Tabelle ist erhalten, indem mittels des Hahnes H das Quecksilber aus A zeitweise abgesperrt wird, um verschiedene Kompressionsverhältnisse im Meßsystem zu bewirken.

Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß bei dem gewählten Beispiel in der Röhre G und in F das Quecksilber gleich hoch stehen wird, da der geringe absolute Druck (0,3 mm Hg) in einer gewöhnlichen Barometerprobe, wie F G eine darstellt, eine zur Messung brauchbare Niveaudifferenz nicht hervorbringt.

Ist — wiederum unter Voraussetzung der Anwesenheit ausschließlich permanenter Gase — im Apparat ein Druck von 4 mm Hg vorhanden, so gibt Tabelle 2 die bei verschiedenen Kompressionsverhältnissen abgelesenen Werte an. Man sieht, daß die Niveaudifferenz des Quecksilbers in der Röhre G und in der Capillare C ohne weiteres einen Druck von 4 mm berechnen läßt. Wollte man aus der Niveaudifferenz zwischen F und der Capillare diesen Druck berechnen, so erhielte man ein falsches Resultat, denn die Höhe des Hg in F gibt nicht allein den Druck an, unter dem die Volumenverminderung in

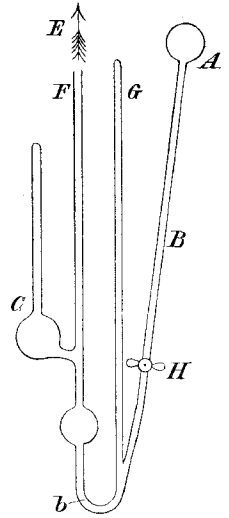


Fig. 3.

der Capillare stattgefunden hat. Es ist vielmehr noch zur Quecksilbersäule in F der — erst zu messende — Druck im Apparat (in unserm Beispiel 4 mm) hinzuzufügen.

Es ermöglicht zwar der Quecksilberstand im Rohr G unter den Voraussetzungen unseres vorliegenden Beispiels, ohne weiteres schon die Druckmessung aus dem Capillarvolumen; wir wollen aber dennoch aus der Höhe des Hg in F, also aus der zweiten Spalte der Tabelle 2 diesen Druck berechnen. Es muß nämlich nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz sein, wenn wir den zu messenden Druck mit X bezeichnen:

$$\begin{aligned} 5(76 + x) &= 10(36 + x) \\ 380 + 5x &= 360 + 10x \\ 20 &= 5x \\ 4 &= x \end{aligned}$$

oder allgemein, wenn die Tabelle III gilt:

$$\begin{aligned} v(p + x) &= v'(p' + x) \\ vp + vx &= v'p' + v'x \\ \frac{vp - v'p'}{v' - v} &= x. \end{aligned}$$

Auf diese Weise finden wir wiederum aus den Ablesungen an F und C den Druck von 4 mm. Unter Berücksichtigung dieses über dem Quecksilber in F wirksamen Druckes bemerken wir, daß in der Tat der Druck des Hg in F + Luftdruck und der des Hg in G gleich ist, was ja der Fall sein muß.

Tabelle IV zeigt, wie die Ablesungen an B, C, F und G sich gestalten, wenn in dem Instrument außer dem Partialdruck der Luft von 4 mm noch der Druck eines gesättigten Dampfes von 2 mm herrscht.

Der dann vorhandene Gesamtdruck im Apparat wird 6 mm betragen. Wir bemerken in der Tat zwischen dem Hg in G und dem in F eine Niveaudifferenz von 6 mm, die wir ohne weiteres ablesen können.

Über dem Quecksilber in G ist nur der Druck des Quecksilberdampfes, ebenso wie über F und in der Capillare. Dieser Quecksilberdampfdruck hebt sich also bei den Niveaudifferenzen in der Capillare, in F und in G heraus. In der Capillare herrscht außer dem Luftdruck, der dem Boyle-Mariotteschen Gesetz folgt, der Dampfdruck 2 mm, — immer unter Voraussetzung des gesättigten Dampfes — derselbe Dampfdruck wirkt aber auch in F über dem Hg. Die Niveaudifferenz zwischen der Capillare und F ist also von diesem Dampfdruck unabhängig.

Auf die vorhin skizzierte Art können wir nun aus zwei Ablesungen der Spalten α und β den Luftdruck finden. Er ist nach der allgemeinen Tabelle III:

$$x = \frac{vp - v'p'}{v' - v}.$$

Im vorliegenden Beispiel 4 mm. Durch Differenzbildung dieses Betrages und der Ablesung zwischen F und G (6 mm) finden wir nunmehr den Dampfdruck $6 - 4 = 2$.

Allgemein ergeben sich also aus der Tabelle III die Daten, deren Kenntnis bei der Vakuumdestillation wünschenswert ist, in folgender Weise:

Partialdruck der Luft = x. Absoluter Druck im Apparat = D, Druck des gesättigten Dampfes = d.

- 1) $x = \frac{vp - v'p'}{v' - v}$ (Partialdruck der Luft)
- 2) $D = P - p = P' - p' = \text{usw.}$ (Gesamtdruck)
- 3) $d = D - x$ (Partialdruck des Dampfes des Destillats).

So weit wird man den beschriebenen Apparat zu Messungen verwenden können, wenn diesen Messungen eine gewisse Sicherheit zukommen soll. Es ist nämlich möglich, dadurch, daß man mit Hilfe des Hahnes H verschiedene Kompressionsverhältnisse herstellt, eine Tabelle aus vielen Ablesungen zu bilden. In dieser Tabelle müssen dann die Daten der einzelnen Spalten durch das Boyle-Mariottesche Gesetz verbunden werden können. Ist dies der Fall, so sind die Messungen brauchbar und richtig. Die Erfüllung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes durch die Daten der Tabelle ist die einzige Kontrolle, ob Temperaturveränderungen, welche bei der Volumen- und Druckmessung der Gase

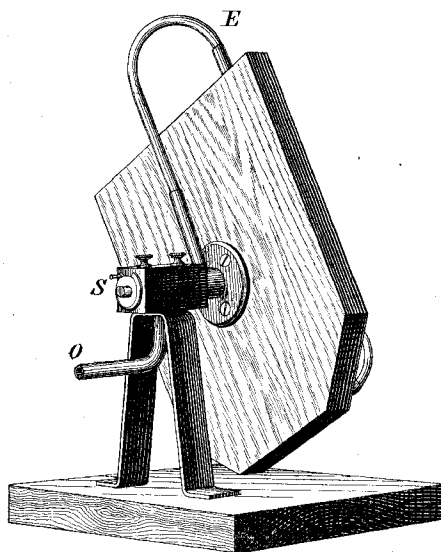


Fig. 4.

bekanntlich eine außerordentlich wichtige Rolle spielen, zwischen den einzelnen Messungen stattgefunden haben. Um solche Temperatureinflüsse zu eliminieren, müssen an sich schon die Messungen ziemlich langsam aufeinanderfolgen, denn infolge der Kompression in der Capillare erhöht sich selbstverständlich die Temperatur der dort vorhandenen Luft. Bei der Dilatation in der Capillare wird nicht nur ein Temperaturabfall durch Ausdehnung stattfinden, sondern es wird auch Verdampfungswärme des kondensiert gewesenen Dampfes absorbiert werden. Jedenfalls bedarf es einer gewissen Zeit bis normale Temperaturverhältnisse herrschen. Diese Zeit ist von so verschiedenen Umständen abhängig bei jeder einzelnen Messung, daß nur durch die Boyle-Mariottesche Kontrolle einige Sicherheit in die Ablesung gebracht werden kann.

Aus diesen Gründen wird man die von Herrn Ubbelohde (cf. oben) angegebene Meßmethode,

für welche er für sich die Priorität beansprucht, in der Praxis nicht verwenden können²⁾.

Fig. 4 zeigt endlich das beschriebene Instrument, wie es durch einen Hahnschliff S, ein Rohr ES und ein Ansatzrohr O so montiert werden kann, daß die anzuschließenden Verbindungen (Glasrohr usw.) die Drehung des Instrumentes nicht mitmachen müssen.

Gebaut wurde das Instrument von der Firma Arthur Pfeiffer, Wetzlar, welche auf dasselbe gesetzlichen Schutz besitzt.

| I | | | II | | | III | | | IV | | |
|----------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|----------------|----------------|----------|---------|----------|
| α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ | α | β | γ |
| 30 | 1 | 1 | 80 | 1 | 5 | v | p | P | 80 | 1 | 7 |
| 15 | 2 | 2 | 40 | 6 | 10 | v' | p' | P' | 40 | 6 | 12 |
| 10 | 3 | 3 | 25 | 12 | 16 | v'' | p'' | P'' | 25 | 12 | 18 |
| 6 | 5 | 5 | 20 | 16 | 20 | . | . | . | 20 | 16 | 22 |
| 5 | 6 | 6 | 16 | 21 | 25 | . | . | . | 16 | 21 | 27 |
| 3 | 10 | 10 | 10 | 36 | 40 | . | . | . | 10 | 36 | 42 |
| | | | 5 | 76 | 80 | v^n | p ⁿ | P ⁿ | 5 | 76 | 82 |

Anm.: In den Tabellen sind unter α die Volumenteile in der Capillare C, β die Niveaudifferenz des Hg in Capillare C und Rohr F in mm, γ die Niveaudifferenz des Hg in Capillare C und Rohr G in mm aufgeführt.

²⁾ In bezug auf die anderen von Herrn Ubbelohde l. c. beschriebenen Apparate usw. verweise ich auf die folgenden Literaturstellen: Zur Hg-Pumpe cf. Frick, phys. Technik (Braunschweig 1905) I, 2, S. 939; die Hg-Pumpe nach Bodenburg (D. R. G. M.), wobei wohl die letztere den Vorzug verdient. Zum Vakuummeter ist die Literatur oben zitiert. Zu den Hg-Dichtungen cf. Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht 17, Heft 3 (1904), sowie Frick, II, 1, S. 593. Die Barometerprobe mit wiederherstellbarer Leere von Herrn Ubbelohde wird in der beschriebenen Weise nur funktionieren, falls in das Vakuum etwas Luft geraten ist; ist dagegen, wie dies in der Praxis der Fall zu sein pflegt, unreines Hg hereingekommen, so ist der Dampf der verunreinigenden Substanz auf die angegebene Weise niemals zu entfernen; hier hilft in der Tat nur Entleeren, Reinigen und Auskochen der Barometerprobe.

Über schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden.

Von FRANCIS C. FRARY.

(Eingeg. d. 18./7. 1907.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich zwei Formen von Apparaten beschrieben, welche bei den elektroanalytischen Schnellmethoden den Elektromotor und die rotierenden Elektroden entbehrlieh machen. Der Zweck dieser Mitteilung ist die Beschreibung verbesserter Ausführungen dieser Apparate²⁾.

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 13, 308.

²⁾ D. R. G. M. Die Alleinherstellung und der Verkauf der Apparate erfolgt durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin N, Scharnhorststr. 22, denen ich auch die zwei Zeichnungen verdanke.

In dem ersten Apparat wird das (Fig. 1) Solenoid jetzt aus 1,5 mm starkem Kupferdraht angefertigt und auf einen 11 cm hohen Kupferzylinder von 6 cm Durchmesser gewickelt. Die Zahl der Windungen beträgt ungefähr 500. Die zwei Enden der Spule sind aus Eisenblech. Ein hohler Eisenzylinder, 4 cm tief, steht in dem unteren Teile des Kupferzylinders. Ein zylindrischer Schutz aus 2 mm starkem Eisen umgibt das Solenoid und hat den Zweck, einerseits die Isolierung gegen Abreibung zu schützen, und andererseits den magnetischen Linien eine kurze Bahn darzubieten. Auf diese Weise wird die ganze magnetisierende Kraft des Solenoids in seinem Kerne konzentriert, und zwar oberhalb des inneren eisernen Zylinders.

Dieser Apparat dient zur Elektrolyse mit einer zylindrischen Kathode aus Platinblech, bzw. Platin-, Kupfer-, Silber- oder Nickeldrahtnetz. Die Draht-

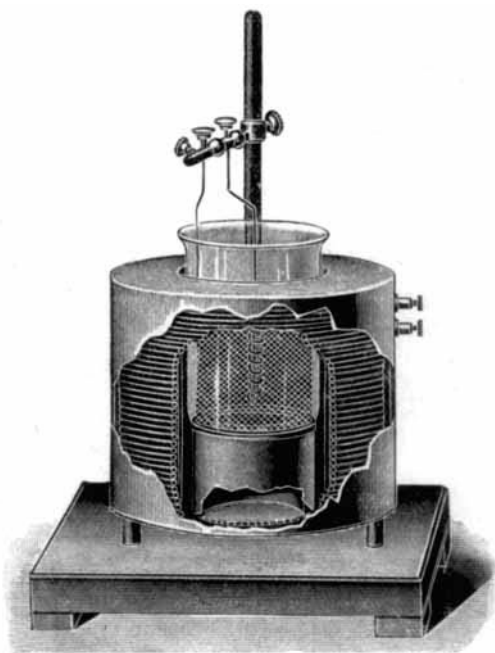


Fig. 1.

netzelektrode ist gewöhnlich vorzuziehen und so groß zu wählen, daß sie dicht an der Wand des Becherglases anliegt. Ein Becherglas von 125—150 ccm Inhalt enthält die Kathode, die Anode und den Elektrolyten und ruht auf dem eisernen Zylinder in dem Kerne des Solenoids. Ich verwende eine spiralförmige Anode, wie sie in der Abbildung dargestellt ist. Für den Fall der Bestimmung bzw. Trennung der Metalle durch bestimmte Potentiale nach Sand³⁾ kann man die Spirale breiter machen, um den erwünschten kleinen Widerstand der Flüssigkeit zu erzielen. Der Elektrolyt reicht meist nur bis an den oberen Rand der Kathode.

Man schaltet gewöhnlich die Elektrolyse und die Spule hintereinander, so daß derselbe Strom durch beide fließt. Der Widerstand der Spule beträgt ca. 1 Ohm, dieselbe kann ohne Gefahr mit einem Strom von 5 Amp. längere Zeit hindurch be-

³⁾ J. chem. soc. 91, 373 (1907).