

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 ^u	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-

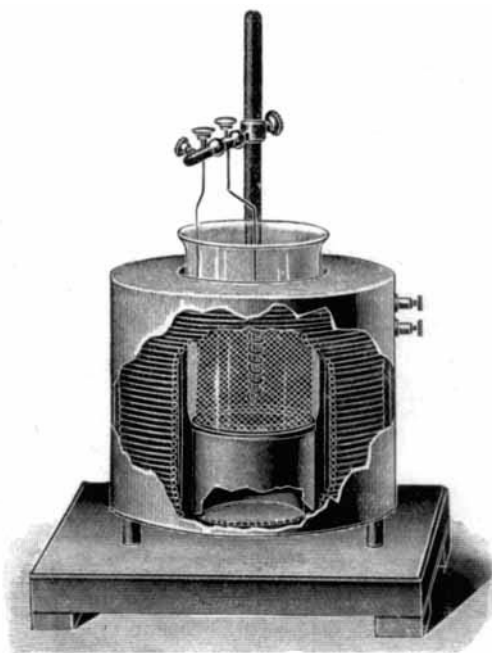


Fig. 1.

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).

lastet werden. Weil viele elektroanalytische Methoden verlangen, daß der Elektrolyt heiß gehalten wird, so ist die Joule'sche Wärmeentwicklung in der Spule oft von Vorteil. In Fällen, wo diese Wärme ungünstig wirkt, wird ein kleineres Becherglas (ca. 125 ccm Inhalt) gewählt, eine Spirale von 4 mm starkem Bleirohr um das Glas gewickelt und die nötige Kühlung durch Leitungswasser bewirkt. Wenn es wünschenswert ist, kleine Elektrolyseströme zu gebrauchen, kann man das Solenoid teilweise oder gänzlich durch einen besonderen Stromkreis erregen. Für Ströme von mehr als 6—7 Amp. kann man ebenso verfahren oder einen Nebenschluß von geeignetem Widerstand zwischen die Zuleitungsdrähte des Solenoids legen. Sind in einem Laboratorium mehrere solche Apparate in dauerndem Betriebe, so kann man die Spulen alle hintereinanderschalten und durch denselben Strom (Gleichstrom!) direkt vom Leitungsnetz erregen. Der Elektrolysestrom in jedem Apparat wird demgemäß vom Magnetisierstrom und auch von den anderen Elektrolysen unabhängig regulierbar sein.

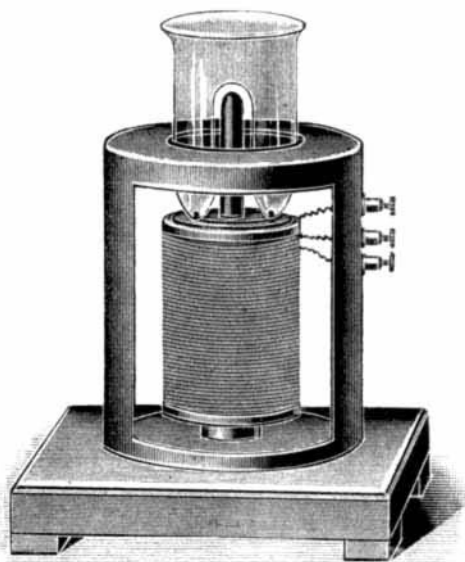


Fig. 2.

Sobald der Strom das Solenoid durchfließt, haben wir in dem Becherglas ein gleichmäßiges magnetisches Feld, dessen Richtung vertikal ist. Wenn nun der Strom von der einen Elektrode durch den Elektrolyten nach der anderen Elektrode fließt, so ist die Stromrichtung horizontal und radial, und jedes Streifchen des Elektrolyten funktioniert wie ein von Strom durchflossener Leiter, der quer in einem magnetischen Felde liegt, und wird in einer Richtung getrieben, die senkrecht sowohl zu der Stromrichtung wie auch zu der Feldrichtung liegt. Das heißt, jedes Teilchen des Elektrolyten zwischen den Elektroden ist einer horizontalen Kraft unterworfen, die es in senkrechter Richtung zu einem durch das Teilchen gezogenen Radius stößt. Daher dreht sich die ganze Flüssigkeit um die Anode wie ein vertikaler Zylinder um seine Achse. Die Kathode ist naturgemäß die Grenze der meisten Strom-

linien, aber die Flüssigkeitsschicht zwischen ihr und der Glaswand rotiert auch, obwohl langsamer.

Dasselbe Prinzip ist in dem zweiten Apparat angewandt, aber in umgekehrter Form. Derselbe dient zum Gebrauch mit einer Quecksilberkathode, die Stromlinien sind vertikal, und man wählt daher ein radiales magnetisches Feld. Den Elektrolysestrom habe ich diesmal so konstruiert, daß der Apparat eben so gut mit 100—125 ccm Elektrolyt funktioniert, wie mit 20 ccm. Es ist wohl bekannt und von anderen (Seite 4ⁿ) betont worden, daß das Ausfällen des Metalles viel schneller aus kleineren Volumen stattfindet, aber das Eindampfen der größeren Flüssigkeitsmengen, die man gewöhnlich im Laufe einer Analyse erhält, nimmt oft mehr Zeit in Anspruch, als man auf diese Weise erspart.

Um das nötige radiale magnetische Feld zu erzeugen, macht man die Kathodenzelle ringförmig und läßt einen Pol des Magneten in das innere Rohr hineinreichen. Den anderen Pol bringt man von unten um das Solenoid herauf, so daß es schließlich einen Ring um die Zelle darstellt und den magnetischen Linien eine eiserne Bahn durch die ganze Strecke, außer wo die Zelle selbst steht, darbietet. So konzentriert man den magnetischen Effekt gerade wo er gebraucht wird, nämlich innerhalb der Zelle selbst, und der ganze Apparat wird nicht von einem starken magnetischen Felde umgeben, wie in dem früheren Modelle. Der Durchmesser der Zelle ist ca. 5 cm, und ihre Höhe 10 cm. Ihr ganzer Inhalt ist ungefähr 200 ccm, so bietet sie genügend Raum dar für das Schäumen, welches unter Umständen stattfinden kann. Das Solenoid hat ca. 500 Windungen aus 1,1 mm starkem Kupferdraht und ist auf einen eisernen Kern von 1,6 cm Durchmesser gewickelt. Auf dem oberen Ende des Solenoids ruht eine isolierte Kupferplatte, welche mit dem negativen Pol der Stromleitung verbunden ist, und welche den Kontakt mit dem Quecksilber in der Zelle durch die eingeschmolzenen Platindrähte herstellt.

Um die Rührgeschwindigkeit der Flüssigkeit in diesem Apparate zu bestimmen, wurde ein Stückchen Filtrierpapier hineingeworfen und ein Strom von 3,4 Amp. durch die (hintereinandergeschaltete) Zelle und Spule geschickt. Der Gang des Papierstückchens war ziemlich unregelmäßig, zeitweilig sank es fast auf den Boden hinunter und dann rieb es sich wieder an der Anode. Ich zählte, wie oft es in einer Minute einen bestimmten Punkt passierte, und fand in drei Versuchen die Zahlen 100, 102 und 104. Mit höheren Strömen gelang es mir nicht, die Rührgeschwindigkeit zu messen, weil das Stückchen Papier zu schnell ging, um auch nur eine annähernde Genauigkeit zu erzielen. Diese Tatsache ist leicht zu verstehen, wenn wir überlegen, daß die treibende Kraft mit dem Elektrolysestrom und ebenso mit zunehmender Feldstärke wächst; sie ist also annähernd proportional dem Quadrat der Stromstärke, wenn derselbe Strom durch Zelle und Spule fließt. In der Tat aber wächst die Rührgeschwindigkeit nicht so schnell, weil der Reibungswiderstand der Flüssigkeit mit Zunahme ihrer Geschwindigkeit stark steigt.

⁴⁾ Richards und Bisbee, J. Am. Chem. Soc. 26, 530.

Eins sei noch betont. Den Boden des Elektrolysiertroges macht man zweckmäßig nicht flach, sondern in Form einer Rinne, so daß ein wenig Quecksilber einen vollständigen Ring bildet. Mit Gebrauch von 40 g Quecksilber wird der Apparat ungefähr 100 g wiegen und also leicht auf einer gewöhnlichen analytischen Wage unterzubringen sein.

Dieser Apparat vermeidet die Unannehmlichkeiten, der bisher gebrauchten rotierenden Elektroden, die der allgemeinen Anwendung der elektroanalytischen Schnellmethoden im Wege standen. Deshalb hoffe ich, daß er die Verbreitung der Elektroanalyse und besonders der Schnellmethoden in der Praxis fördern wird.

Berlin, 15. Juli 1907.

Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Über zwei Vorgänge bei der Glas- und Ziegelfabrikation.

Von Privatdozent Dr. ROHLAND.

Zwei Phänomene, die bei der Fabrikation von Glas und Ziegeln auftreten, weisen darauf hin, daß unter bestimmten Bedingungen bei geeigneter Temperatur zwischen chemisch wohl definierten in stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Stoffen Verbindungen sich bilden können, denen, soviel bekannt, vorläufig nichts Ähnliches an die Seite gestellt werden kann. Denn auch den sogen. Molekülverbindungen, an die man vielleicht zunächst denken könnte, können sie bis auf eine später zu erwähnende Eigentümlichkeit nicht beigezählt werden.

Diese beiden Phänomene sind die folgenden: Flaschenglas enthält oft Natriumsulfat in größeren Mengen, welches durch die Kohle nicht zu schwefliger Säure reduziert worden ist. Es ist aber nicht möglich, es durch Auslaugen mit Wasser aus dem geformten Glase herauszubringen.

Sobald das Glas aber deformiert wird und, fein gepulvert, mit Wasser längere Zeit ausgelaugt wird, geht das in ihm enthaltene Natriumsulfat in Lösung.

In diesem Falle könnte man noch dem Gedanken Raum geben, daß sich das Natriumsulfat nur innerhalb des Glases, nicht an seiner Oberfläche befindet, und daher das Wasser schwerlich zu ihm dringen kann.

Aber angesichts des zweiten Falles, der beim Brennen von Ziegeln vorkommt, muß diese Einwendung fallen gelassen werden.

Bei leicht sinterndem Rohmaterial kann eine so feste Verbindung zwischen dem gebrannten Silicate und dem schwefelsauren Salze hergestellt werden, daß das mit den Ziegeln in Berührung stehende Wasser es nicht in Lösung bringt.

Bei der chemischen Untersuchung dagegen, wo der Ziegel fein gepulvert wird, werden die schwefelsauren Salze gelöst und sind nachweisbar¹⁾.

¹⁾ H. Mäckler, Bericht über die Untersuchungen einer Reihe von Ziegeln auf ihren Gehalt

Obwohl hier das Wasser infolge der Porosität des Ziegels in sein Inneres eindringt, werden die schwefelsauren Salze doch nicht von ihm herausgelöst.

Es werden demnach beim Glase ungefähr bei Weißglut Verbindungen zwischen dem amorphen Alkalikalksilicat und dem krystallinischen Natriumsulfat, und bei den Ziegeln zwischen dem Aluminiumsilicat und diesem bei S.-K. 09—07, entsprechend einer Temperatur von 970°—1010° bei kalkreicheren, und bei S.-K. 05—03, entsprechend einer Temperatur von ca. 1050—1090°, bei kalkärmeren, gebildet.

Mit den sogen. Molekülverbindungen, z. B. mit Salzen, die als Doppelsalze in stöchiometrischen Verhältnissen zusammen krystallisieren, haben diese Verbindungen allerdings die Eigenschaft der sehr geringen Stabilität gemeinsam; sind aber im übrigen wesentlich von ihnen verschieden. Andererseits könnten sie vielleicht als Adsorptionsverbindungen aufgefaßt werden; es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese während des Schmelzprozesses des Glases und während des Sinterungsprozesses der Ziegel gebildet werden, wenn sie auch sonst auf anderem Wege entstehen; an Stelle der sonst adsorbierten Flüssigkeit ist vermutlich das geschmolzene Natriumsulfat getreten.

Jedenfalls haben sie das mit den auf anderem Wege entstandenen Adsorptionsverbindungen gemeinsam, z. B. mit den zahlreich in der Ackererde vorhandenen²⁾, daß die adsorbierte Verbindung nach der Zerkleinerung und Feinung durch Auswaschen mit viel Wasser wieder herausgenommen werden kann.

In einem Punkte scheinen diese Verbindungen den Alunen nahe zu stehen, deren Löslichkeit geringer als die ihrer Komponenten ist; wie bei ihrer Bildung die Löslichkeit, im Vergleich zu der ihrer Komponenten, vermindert wird, so wird auch beim Entstehen der oben erwähnten Verbindungen zwischen dem Alkalikalksilicat und dem Tonerdesilicat einerseits und dem Natriumsulfat andererseits die Löslichkeit wenigstens der einen Komponente so stark herabgesetzt, daß sie dem Nullwert sich nähert.

Zur Erklärung dieser Vorgänge könnte vielleicht noch die Tatsache herangezogen werden, daß die Korngröße des festen Stoffes für den Löslichkeitsgrad maßgebend ist. Denn mit wachsender Korngröße nimmt die Löslichkeit eines Stoffes bei sonst gleichen Bedingungen in bezug auf Lösungsmittel und Temperatur ab³⁾.

an löslichen Salzen. Vortrag, gehalten auf der 39. Hauptversammlung des deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalk-Industrie 1903; ferner derselbe Bericht über weitere Untersuchungen über Ausblühungen von Ziegeln 1904 u. 1905.

²⁾ Cf. P. Rohland, Über einige physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entstehung der Ackererde. Landwirtschaftliche Jahrbücher 36, 473 (1907).

³⁾ Cf. P. Rohland, Über die Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und des Portlandzementes; diese Z. 18, 9 (1905).