

giebt keine solche Bläbung. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Anwesenheit freier Halogene, Hypochlorite etc. bei Prüfung auf Ozon ausgeschlossen sein muss, indem dieselben die gleiche Reaction geben.

Was nun die Verwendung dieses Papiers für Ozonbestimmungen in der atmosphärischen Luft anbelangt, so scheint es hierzu doch nicht empfindlich genug zu sein, und es steht in dieser Hinsicht den Thalliumpapieren, die ihrerseits wieder unempfindlicher als die Jodkaliumstärkepapiere sind, noch nach. Wir schlagen daher gegenwärtig den oben angedeuteten zweiten Weg ein und suchen das Wasserstoffsuperoxyd zuerst zu entfernen, indem wir die Luft zunächst durch ein Röhrchen mit auf Glasperlen vertheilter fester Chromsäure streichen lassen und dann mittels Vorlagen mit verschiedenen Ozonreagentien auf Ozon prüfen. Ob freilich die sehr geringen Mengen Ozon, um die es sich bei diesen Versuchen mit atmosphärischer Luft nur handeln kann, auch dann durchgehen, wenn die Chromsäure theilweise zu Chromoxyd reducirt ist, müssen unsere weiteren Versuche entscheiden. Wir werden später darüber wieder berichten.

### 353. J. M. Pickel: Ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Wie wohl bekannt ist, erhält man gewöhnlich bei der Elektrolyse der Salzsäure mittels des Hofmann'schen Apparates anstatt gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff zu wenig Chlor.

»Dieser Mangel«, sagt Lothar Meyer<sup>1)</sup>, »an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis röhrt daher, dass nach Schluss der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Drucke durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muss, welche von demselben eine der Steigerung des Druckes entsprechende Menge absorbirt.«

Mit anderen Worten röhrt der Mangel an Uebereinstimmung von der grossen Quantität der Flüssigkeit her, mit welcher das Chlor in Berührung kommt. Bei der Ausbildung des im Folgenden beschriebenen Apparates habe ich versucht, die Quantität dieser Flüssigkeit auf ein Minimum zu vermindern. Die Elektrolyse wird bei constantem (Luft-)Drucke ausgeführt. Das Chlor wird selber nicht gemessen, sondern die durch das Chlor verdrängte Luft; folglich kommt es in Berührung mit nur einer Flüssigkeit, nämlich der des Elektrolyten. Von der letzteren brauchte ich in meinen Versuchen 20

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 851.

bis 50 ccm, halte es aber für möglich, sie auf 10—5 ccm, oder vielleicht noch weniger, zu vermindern.

Der Apparat lässt die Elektrolyse, oder mehrere Elektrolysen nach einander, leicht und bequem ausführen und liefert für Vorlesungs-zwecke gute Resultate. 36 Versuche ergaben:

auf 45.00 ccm Cl    44.50 ccm H Minimum,  
 > 45.00 > > 45.60 > > Maximum,  
 > 45.00 > > 44.98 > > Durchschnitt;

oder prozentisch berechnet:

100 ccm Cl auf 98.9 ccm H Minimum,  
 100 > > > 100.9 > > Maximum,  
 100 > > > 99.9 > > Durchschnitt.

Der Apparat besteht aus fünf Haupttheilen:

- 1) einem U-förmigen Elektrolytenrohre A (Fig. 1);
- 2) einem zur Aufnahme des Chlors dienenden Rohre B;
- 3) einem zur Aufnahme des Wasserstoffs dienen Rohre C;
- 4) Zwei Büretten, D, welche die durch das Chlor und den Wasserstoff verdrängte Luft über Wasser aufnehmen.
- 5) einem zwischen den Büretten liegenden und mit den Büretten und mit einem Trichter verbundenen Rohre, i, mittels dessen der Druck in dem Apparate constant erhalten werden soll (Fig. 2).

Das Rohr A hat einen inneren Durchmesser von circa 1.8 cm und die Länge eines jeden Schenkels beträgt 18 cm. In die oberen Enden n, n', die verengt sind, passen die Elektroden, welche mittels Gummischläuchen luftdicht verbunden sind. Die Elektroden, welche selbstverständlich aus Kohle bestehen, könnten wohl eingeschliffen werden. Das Rohr ist mit zwei Dreiweghähnen o, o', versehen. In die zwei verticalen Verzweigungen b, b' der Hähne passen die unteren verengten Enden der Röhren B und C, mit welchen die vorigen mittels Gummischläuchen luftdicht verbunden sind.

Das Rohr B hat einen inneren Durchmesser von ca. 1.0—1.2 cm und bis zu d eine Länge von ca. 2 m. Bei d wird es mit einem

Fig. 1

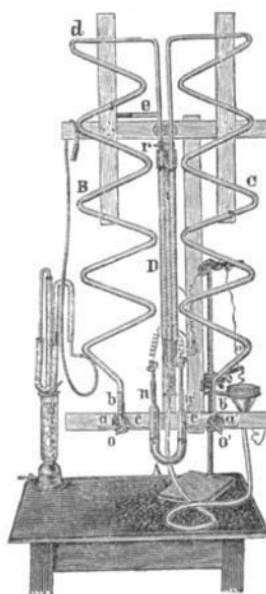


Fig. 2



kleineren Rohr zusammengeschmolzen. Das letztere wird bei *e* mit einem seitlichen Röhrchen und bei *r* mit einem Hahne versehen.

Das Rohr *C* ist von möglichst derselben Grösse wie *B*, aber ohne seitliches Röhrchen und Hahn.

Beide Röhren *B* und *C* werden hin und her gebogen, um die Höhe des Apparates, welche ca. 109 cm beträgt, zu vermindern. Sie werden mittels Gummistöpseln mit den Büretten *D* verbunden.

Der Inhalt jeder Bürette beträgt 50 ccm in Zehntel getheilt. Ihre graduirten Theile sollen dieselbe Länge haben; in der That aber war bei diesem Apparate eine kleine Differenz von ca. 2.5 mm.

Das Rohr *i*, welches dieselbe Höhe wie die Büretten besitzt und oben offen ist, hat an seinem unteren Ende (Fig. 2) zwei kurze, rechtwinklig aufgebogene seitliche Röhrchen, welche mittels Gummischläuchen mit den unteren Enden der Büretten verbunden sind. Bei *t* ist es mit einem Hahne versehen und steht mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Trichter in Verbindung. Der Trichter enthält das zum Füllen der Büretten dienende Wasser.

Der Apparat wird an einem hölzernen Gestell befestigt, welches an einen gewöhnlichen Retortenständer geklemmt wird.

Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in das Rohr *A* durch einen dünnschenkligen Trichter gegossen oder durch einen von den beiden Hähnen *o*, *o'*, gesogen. (Will man das Rohr entleeren, so geschieht das am besten mittels eines Gummischlauchhebers.)

Ist der Elektrolyt an seine Stelle gebracht, so fährt man mit dem Versuche in folgender Weise fort:

Erstens füllt man durch Oeffnen der betreffenden Hähne und Heben des Trichters die Büretten und das Rohr *i* mit Wasser an und schliesst die Hähne *t* und *r*. Darauf verbindet man das Rohr *e* mit einem Gastrockenapparate und das Rohr *a* mit einem Aspirator, dreht den Hahn *o* in der Weise, dass er bei *c* geschlossen, aber bei *a*—*b* geöffnet ist, und saugt langsam einen Strom trockener Luft durch das Rohr *B*. Ist das letztere trocken geworden, so entfernt man den Aspirator und den Gastrockenapparat, schliesst mittels eines mit einem Glasstäbchen geschlossenen Gummischlauches das Röhrchen *e*, öffnet den Hahn *r* und dreht die Hähne *o* und *o'* in der Weise, dass sie bei *b* und *b'* geschlossen, aber bei *a*—*c* und *a'*—*c'* geöffnet sind. Jetzt schliesst man den elektrischen Strom. Das Chlor findet Ablauf bei *a* und wird in den Abzug oder in einen Topf geleitet, der mit Natronlauge getränkte Holzkohlenstückchen enthält. Ist die Entwicklung der Gase bei beiden Elektroden gleich stark geworden, was je nach den Umständen (Stromstärke, Beschaffenheit des Elektrolyten u. s. w.) nach 10—20 Minuten geschehen wird, so dreht man die beiden Hähne *o* und *o'*, so dass die Gase gleichzeitig in die Röhren *B* und *C* aufsteigen. Sogleich regulirt man mittels des Hahnes *t*

den Austritt des Wassers aus den Büretten, so dass das Niveau des Wassers in dem Rohre *z* stetig etwa 5—10 mm höher als in den Büretten bleibt.

Ehe man einen Versuch mit einem zum ersten Male gebrauchten Apparate anstellt, versäume man nicht, einen Strom Chlor durch das Rohr *B* einige Minuten durchstreichen zu lassen. An einem zum ersten Male gebrauchten Rohr könnte wohl etwas anhaften, womit das Chlor sich verbinden würde.

Ich habe öfters gefunden, dass, obgleich die Entwicklung der Gase auf Seiten beider Elektroden dem Anschein nach gleich geworden war, der erste Versuch von einer Reihe von Versuchen unbefriedigend ausfällt. In diesem Falle fängt man sogleich noch einen Versuch an. Ueberhaupt erlaubt dieser Apparat, eine grosse Anzahl von Versuchen nach einander bequem zu machen. Vor jedem Versuche aber muss man das Chlor aus dem Rohr *B* aussaugen und gleichzeitig, wie oben beschrieben ist, das Rohr trocknen, sonst könnte Chlor in der Bürette in Berührung mit dem Wasser gelangen.

Um sich zu versichern, ob dies geschehen ist, schliesst man bei Anfang des Versuches einen mit Kaliumjodidlösung befeuchteten Holzspahn in dem seitlichen Rohre bei *e* ein. Nur äusserst selten, sogar bei Elektrolysen, welche 20—30 Minuten dauern, wird der Holzspahn gefärbt.

Als Elektrolyte brauchte ich die folgenden Mischungen:

- A. { 1 Vol. Wasser.
- { 1 → Salzsäure (1.195).
- B. { 1 Vol. von einer gesättigten NaCl-Lösung in Wasser.
- { 1 → Salzsäure (1.195).
- C. { 1 Vol. von einer gesättigten NaCl-Lösung in Wasser.
- {  $\frac{1}{10}$  → Salzsäure (1.195).

Bei einigen von meinen Versuchen wurde der untere Theil des Elektrolytenrohres *A* mit Kochsalzkristallen gefüllt. Dies, wie alles in meinen Versuchen gebrauchte Kochsalz, ob in festem oder gelöstem Zustande, wurde in folgender Weise vorbereitet: es wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorgas gesättigt, abgedampft und das Salz auskristallisiert.

Das bei diesem Apparate gebrauchte Elektrolytenrohr *A* war unnötig gross; man könnte wohl ein viel kleineres anwenden und dadurch die Quantität des Elektrolyten vermindern. Ich beabsichtige in der nächsten Zeit ein sehr kleines Elektrolytenrohr herstellen zu lassen und Elektrolysen mit äusserst kleinen Quantitäten des Elektrolyten (2—5 ccm) zu versuchen.

Chemical Laboratory, University of Alabama.