



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

Viertes Kapitel. Reduktion (Spaltung) mittels Elektrizität (Elektrolyse).

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

VIERTES KAPITEL.

Reduktion (Spaltung) mittels Elektrizität (Elektrolyse). Konstante Verhältnisse.

§ 110. Reduktion von Wasser durch Elektrolyse.

- a) *Eine galvanische Batterie. Ein Zersetzungsgefäß zur Erzeugung von Knallgas auf elektrolytischem Wege mit pneumatischer Wanne und Fußcylinder zum Auffangen der gemischten Gase; verdünnte reine Schwefelsäure (1:10).*
- b) *Ein zweiseitenkliger Zersetzungsapparat für Wasser mit Platinelektroden; verdünnte reine Schwefelsäure (1:10).*

Die Einrichtung und Aufstellung einer größeren galvanischen Batterie und eines Akkumulators mit den dazu gehörigen Nebenapparaten ist auf

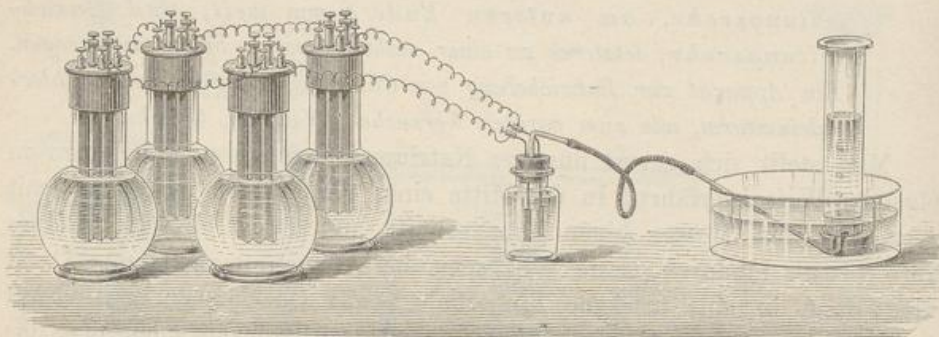


Fig. 632. Reduktion von Wasser durch Elektrolyse.

S. 58—79 ausführlich beschrieben. Wenn man über eine solche Einrichtung nicht verfügt, so genügen zur Ausführung der vorliegenden Versuche 2—4 BUNSEN'sche Salpetersäure- oder Chromsäure-Elemente von mittlerer Größe mit frischer Füllung.

a) Darstellung von Knallgas durch Elektrolyse. Ein hierzu geeigneter Apparat ist in Figur 632 dargestellt. Derselbe besteht aus einem kleinen weithalsigen Gläschen, durch dessen Kautschukstöpsel zwei in Röhren eingeschmolzene und außen mit Klemmschrauben versehene Platindrähte luftdicht eingesteckt sind, welche unten in schmale Platinelektroden endigen. In der zwischen beiden angebrachten Durchbohrung steckt ein umgebogenes Glasrohr, welches dicht unter dem Korke endigt und mit der Gasableitungsvorrichtung verbunden ist. Man füllt das Gefäß mit einer Mischung von 1 Teil reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen reinen Wassers ganz voll, so daß keine Luftblasen zurück-

bleiben, verbindet die Klemmschrauben mit den Poldrähnen der Batterie und schließt den Strom. Die entweichenden Gase kann man in einem kleinen Fußcylinder auffangen. Wenn man sie aber anzünden will, so ist es besser, eine kleine Quantität davon in Seifenwasser zu leiten, so daß sich eine etwa walnufsgroße Menge Schaum bildet. Das elektrolytisch dargestellte Knallgas explodiert mit einer solchen Energie und mit so außerordentlich heftigem Knalle, daß unbedingt abzuraten ist, vor Schülern größere Mengen, als hier angegeben ist, auf einmal zu entzünden.

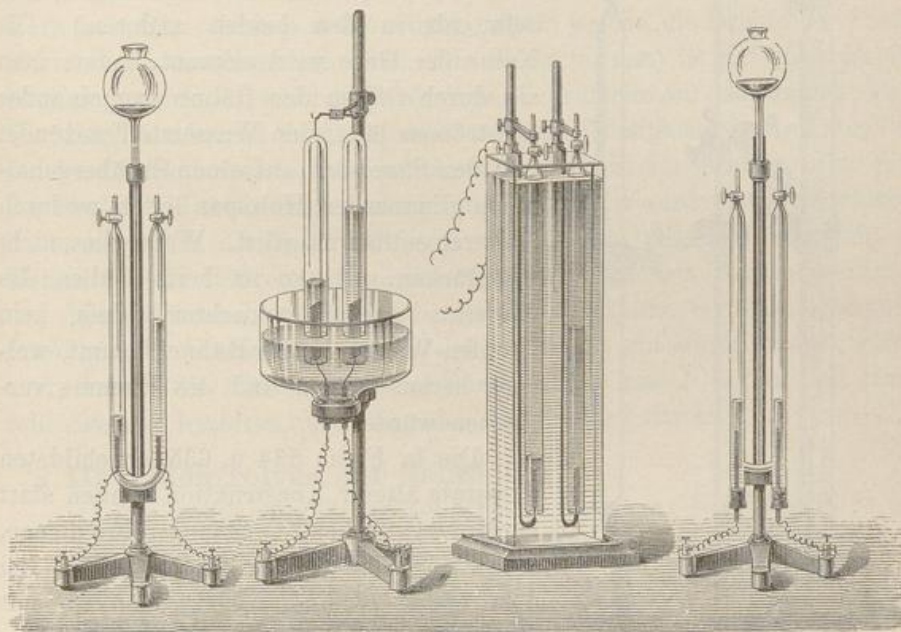


Fig. 633.

Fig. 634.

Fig. 635.

Fig. 636.

Voltmeter.

b) Elektrolyse des Wassers im zweiseitenkligen Zersetzungsapparate. Die Form, welche HOFMANN dem Wasserzersetzungapparate gegeben (Fig. 633), ist für den Gebrauch höchst bequem; die Füllung geschieht ohne alle Schwierigkeit, indem man die Hähne öffnet und durch die Kugeln langsam so viel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1:10) oben einfließen läßt, daß beide Röhren bis ziemlich dicht unter die Hähne gefüllt werden; dann schließt man die Hähne, gießt noch so viel Wasser nach, daß es in der mittleren Röhre 1—2 cm über den Hähnen steht, und verbindet die Klemmschrauben mit den Poldrähnen, worauf die Zersetzung sofort beginnt. Das Volumverhältnis von 1 Teil Sauerstoff zu 2 Teilen Wasserstoff hält sich während des ganzen Versuchs

konstant. (Da die beiden Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, in Wasser etwas löslich sind, aber nicht im gleichen Verhältnis davon aufgenommen werden, so verhalten sich die Volume beider nicht genau wie 1:2; man lasse daher die beiden Flüssigkeitssäulen sich zuerst mit den Gasen sättigen, was sehr leicht dadurch geschehen kann, daß man den elektrischen

Strom bei geöffneten Hähnen eine gewisse Zeitlang den Apparat passieren läßt, doch darf in diesem Falle selbstverständlich der Wasserstand im dritten Rohre nicht höher sein, als in den beiden anderen.) Die Natur der Gase wird erkannt, indem man sie durch Öffnen der Hähne nacheinander ausströmen läßt, den Wasserstoff anzündet und den Sauerstoff auf einen darübergehaltenen glimmenden Holzspan leitet, wodurch letzterer entflammt wird. Wenn dies nicht mißglücken soll, so ist beim Füllen des Apparats darauf zu achten, daß kein Tropfen Wasser in die Hähne kommt, welches herauspritzen und die Flamme verlöschen würde.

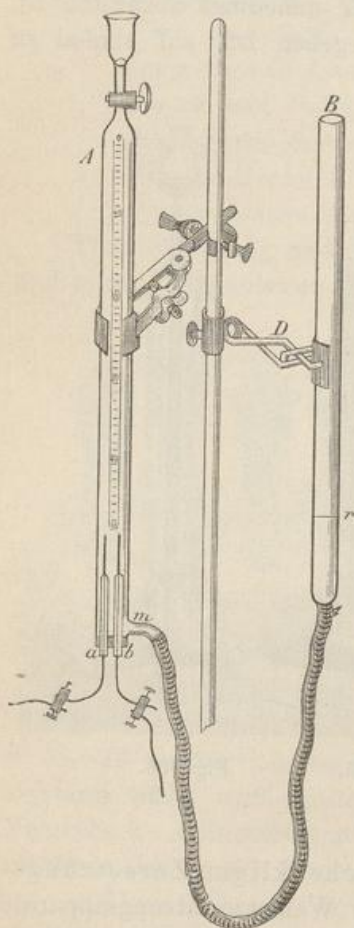


Fig. 637. Voltameter.

ein und hängt sie, nachdem man die Platinelektroden eingeschoben hat, wieder an ihren Haken auf. Die Prüfung der Gase kann nur geschehen, indem man die Röhren wieder aus dem Wasser heraushebt. Figur 635 (WIEDEMANN) ist unzweifelhaft eine Verbesserung dieses Apparats. Die Röhren tauchen hier ihrer ganzen Länge nach in das Wasser und füllen sich bei geöffneten Hähnen von selbst. Die Prüfung der Gase kann wie beim Hofmann'schen Apparate geschehen.

Die in Figur 634 u. 635 abgebildeten Apparate älterer Konstruktion können statt der Hofmann'schen Zersetzungsröhre dienen, lassen sich aber weniger bequem füllen. Bei dem ersten sind die Elektroden an mit Guttapercha überzogenen Drähten, welche durch den unteren Kork führen und hier mit Siegellack oder Paraffin gedichtet sind, befestigt. Das weite, schalenartige Gefäß wird mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllt; dann nimmt man die Röhren von ihren Trägern, gießt sie voll Wasser, verschließt sie mit dem Daumen, taucht sie umgekehrt

Bekanntlich benutzt man die Wasserzersetzung durch den elektrischen Strom zur Bestimmung der Stärke desselben (Voltameter). Das Aufgefäß des Apparats besteht dann aus einer graduierten Röhre, innerhalb deren die Elektroden angebracht sind. Eine für den Gebrauch sehr geeignete Form zeigt Figur 637 nach WALTHER.* Röhre *A* ist etwa 16 mm weit, 50 cm lang und oben mit einem durch Glashahn abzuschließenden kleinen Trichter versehen. Durch das nahe am unteren Ende angeschmolzene Rohr *m* wird sie durch Kautschukschlauch mit einem gleichgroßen Bürettenrohr *B* verbunden. Von unten her sind durch Kork zwei Glasröhren *a* und *b* eingekittet, in welche die Drähte der Platinelektroden eingeschmolzen sind. Die Skala (in mm) ist auf einen Papierstreifen geschrieben, welchen man mit der Schriftseite auf das Glasrohr klebt. Hierdurch erscheinen beim Ablesen durch die Flüssigkeit hindurch die Teilstriche der Skala besonders deutlich und in die Breite gezogen. Der Wert der Skalenteile muß durch Ausmessung festgestellt werden. Zweckmäßiger ist es natürlich, die Teilung in cem auszuführen, mit dem Nullpunkt am Hahne. Beide Röhren sind durch Klemmen an einem Stativ befestigt.

Beim Gebrauche füllt man bei geöffnetem Hahne verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) in das Rohr *B*, bis beide Röhren ein wenig über $\frac{1}{2}$ gefüllt sind, bringt die Flüssigkeit in *A* durch Heben von *B* bis an den Hahn, schließt erst letzteren und dann den elektrischen Strom.

§ 111. Elektrolyse der Salzsäure.

a) Ein zweiseitenkliger Zersetzungsapparat für Salzsäure mit Kohlelektroden. Konzentrierte Salzsäure, Chlornatrium.

b) Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure nach Lothar Meyer.

c) Apparat zur Zersetzung der Salzsäure nach Highley u. Howard.

a) Wässrige Salzsäure wird durch den elektrischen Strom in Chlor und Wasserstoff zersetzt. Um aber hier das richtige Volumverhältnis (1 : 1) zu erhalten, sind noch weitergehende Vorsichtsmaßregeln nötig als beim Wasser. Zuvörderst ist zu beachten, daß das Chlor sich in statu nascendi mit dem Platin verbindet, deshalb dürfen die Elektroden nicht aus diesem Metalle gefertigt sein. HOFMANN giebt dem Apparate aus diesem Grunde eine abweichende Form (Fig. 636). Die beiden Zersetzungsschenkel sind unten offen und werden durch Kautschukstöpsel verschlossen. Durch die Bohrungen derselben sind beiderseits offene Glasröhren von etwa 8 mm innerer Weite geführt, welche zur Aufnahme cylindrischer Elektroden aus Retortenkohle dienen. Letztere sind mit Platindrähten von mindestens 1 mm Stärke spiralig umwunden und für die Aufnahme derselben etwas eingefeilt. Die unteren freien Enden der Platindrähte ragen aus den

* *Journal für praktische Chemie*, Bd. 31, S. 536. — *Chem. Centr.-Blatt* 1885, S. 802.
ARENDT, Technik. 3. Aufl.

Glasröhren hervor, welche hier zugeschmolzen sind. Die Zwischenräume zwischen den Kohlen und Glasröhren sind mit geschmolzenem Schellack ausgegossen. Die oberen, frei aus den Glasröhren herausragenden, zugespitzten Enden der Kohlenstäbchen stehen ein wenig oberhalb der Verbindungsröhre beider Zersetzungsschenkel. Auf diese Weise ist die Verbindung des freiwerdenden Chlors mit der Substanz der Elektrode vermieden. Allein noch ein anderer Umstand tritt hier für die gleichmäßige Entwicklung des Gases störend auf, nämlich die beträchtliche Löslichkeit des Chlors in Wasser und in Salzsäure. Wenn man daher den Apparat mit Salzsäure füllt und den Strom schließt, so beobachtet man zwar am negativen Pole eine lebhafte Gasentwicklung, am positiven Pole aber wird zuerst alles auftretende Gas von der Flüssigkeit absorbiert. HOFMANN empfiehlt deshalb zur Füllung nicht Salzsäure, sondern eine gesättigte Kochsalzlösung zu nehmen, welche man höchstens mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums konzentrierter Salzsäure versetzt. Man läßt den Strom auch hier zuerst eine geraume Zeit bei geöffneten Hähnen durch die Flüssigkeit gehen, und zwar so lange, bis die Gasentwicklung an beiden Elektroden nahezu gleich stark ist. Dann erst schließt man die Hähne. (Man fülle die Zersetzungsschenkel nicht zu voll, lasse namentlich die oberen verjüngten Enden frei, damit die bei der Gasentwicklung schäumende Salzlösung nicht in die Hähne hinaufgetrieben werde; letztere kitten sich hierdurch sehr leicht fest und lassen sich nachher, wenn der eigentliche Versuch beginnen soll, nicht zudrehen.) Um endlich zu verhindern, daß während der Zersetzung infolge der Zunahme der Druckhöhe in dem mittleren Steigrohr die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit für Chlor wieder gesteigert werde, hat das Steigrohr an seinem unteren Ende ein durch einen Hahn verschließbares Abflußrohr (in der Figur nicht sichtbar), welches man während des Versuchs von Zeit zu Zeit öffnet, um den Flüssigkeitsstand in allen drei Röhren immer gleich zu erhalten. Nach Unterbrechung des elektrischen Stroms bleibt das Abflußrohr geschlossen, die ausgelaufene Flüssigkeit wird wieder in das Steigrohr gegossen, und nun erst kann man die Gase austreten lassen und auf ihre Natur prüfen: das Chlor, indem man es auf einen Bausch unechtes Blattgold strömen läßt, das Wasserstoffgas, indem man es entzündet. (Es mag hier daran erinnert werden, daß, wenn der Versuch etwas lange, vielleicht sogar mit Unterbrechung fortgesetzt worden ist, etwas Chlor nach dem Wasserstoffschenkel diffundieren kann, wodurch sich Chlorknallgas bilden würde!)

b) Mit dem Apparat von A. W. HOFMANN erhält man aber immer etwas zu wenig Chlor, selbst wenn man die Säure vorher mit Chlorgas gesättigt hat. Dies rührt daher, daß nach Schluß der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Druck durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muß,

welche von demselben eine der Steigerung des Drucks entsprechende Menge absorbiert. Folgender von LOTHAR MEYER* abgeänderter Apparat (Fig 638) vermeidet diese Fehlerquelle.

Das zur Elektrolyse dienende Gefäß *A* ist viel niedriger als das HOFMANN'sche und ohne Hahn. Die Kohleelektroden sind mit kurzen dünnwandigen Röhren lose umgeben, damit die Gase sich nicht in dem wagrechten mittleren Querstück mischen. In die oberen Enden von *A* passen die Entbindungsröhren *EE* so hinein, daß dickwandige Gummi-

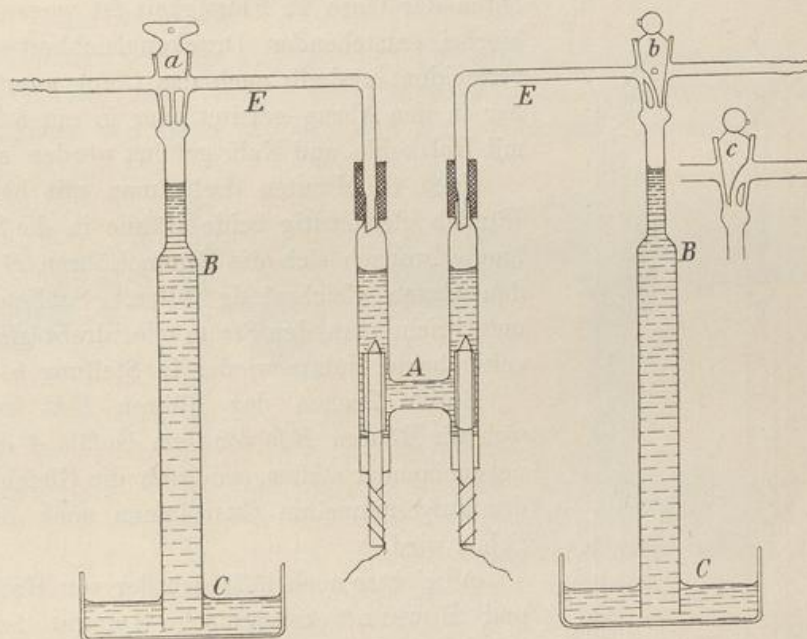


Fig. 638. Elektrolyse der Salzsäure nach LOTHAR MEYER.

schläuche beide Teile luftdicht verbinden, ohne daß die Gase mit dem Kautschuk in Berührung kommen. Je ein Dreiweghahn der Röhren *EE* gewährt die Verbindung mit den Sammelgefäßen *BB* oder freien Abzug der Gase. Zur Ausführung des Versuchs füllt man *A* zu etwa $\frac{3}{4}$ mit starker Salzsäure, setzt dann die Röhren *EE* ein und bringt beide Hähne in Stellung *c*. Hierauf wird die Schale *C* auf Seite der Kathode mit reinem Wasser und die andere neben der Anode mit bei der Temperatur des Experimentierraums gesättigtem Chlorwasser möglichst genau gleich hoch gefüllt. Dann saugt man an den offenen Enden von *EE* die Flüssigkeit in *B* und *B* bis nahe an die Hähne empor, sperrt die Röhren *BB*

* Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 27, S. 850. — Chem. Centr.-Blatt 1894, I, S. 947.

durch eine Drehung der Dreiweghähne von *EE* ab, entfernt die Saugvorrichtung (Gummikugel mit Schlauch) und dreht die Hähne dann wieder in die Stellung *a*. Man schließt jetzt den Strom, läßt 10 Minuten lang Gas entwickeln, wobei man zum Nachweis des Wasserstoffs und Chlors ersteren in einem über das freie Ende von *E* gehaltenen Reagiercylinder auffängt und entzündet, das Chlor dagegen in einen unter die Austrittsöffnung gehaltenen Reagiercylinder fallen und hier auf Jodkaliumstärke-

papier (§ 88 A, S. 453) wirken läßt. Einleiten der Gase in Flüssigkeit ist wegen der hierbei entstehenden Druckungleichheiten zu vermeiden, weshalb auch das Chlor unmittelbar in den Abzug geleitet oder in einen Topf mit Holzkohle und Kalk geführt werden muß.

Nach 10 Minuten dreht man mit beiden Händen gleichzeitig beide Hähne in die Stellung *c*, wonach sich die Sammelröhren *B* mit den Gasen gleichmäßig füllen. Schließlich unterbricht man den Strom oder dreht gleichzeitig beide Hähne wieder in Stellung *a*.

Durch Drehen der Röhren *EE* lassen sich die Röhren *BB* vor dem Gefäß *A* dicht nebeneinander stellen, wodurch die Gleichheit der aufgesammelten Gasvolumen noch deutlicher wird.

c) Leichter noch läßt sich der von HIGLEY und HOWARD* konstruierte Apparat handhaben, welcher nach demselben Prinzip wie der vorige die Gase ebenfalls in einem anderen Raume auffängt und mißt, als in welchem die Elektrolyse erfolgt. Auch hier passiert das entwickelte Gas nur eine geringe Schicht der elektrolysierten Flüssigkeit.

In Figur 639 ist der Apparat in Vorderansicht, und in Figur 640 in Seitenansicht gezeichnet. Man benutzt, wie A. W. HOFMANN angegeben, eine mit Chlor und Chlornatrium gesättigte Mischung gleicher Volume konzentrierter Salzsäure und Wasser. Die Elektrolyse erfolgt in den kurzen, nach unten gerichteten Schenkeln *a*. Die Flüssigkeit wird durch den Trichter bis an die Hähne *d* eingefüllt, sodaß die Röhren *b* ganz damit gefüllt sind. Dann schließt man die Hähne *d* und verbindet den

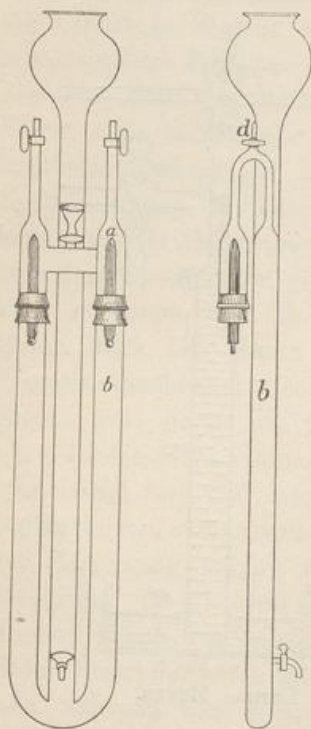


Fig. 639. Fig. 640.
Elektrolyse der Salzsäure
nach HIGLEY und HOWARD.

* *American Chemical Journal*, Bd. 18, S. 584. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, II, S. 464.

im mittleren Rohr angebrachten unteren Hahn mit einem tiefer zu stellenden Niveaugefäßs. Schließt man jetzt den Strom, so entwickeln sich die Gase in *a* unter vermindertem Druck und können unter solchem auch in den Schenkeln *b* gemessen werden.

§ 112. Synthese des Wassers. (Quantitativer Versuch.)

Ein sehr starkwandiges Eudiometer mit Glashahn (Fig. 641). Oder: ein unten offenes Eudiometer, dazu ein Cylinder mit Quecksilber (Fig. 642). Apparate zur Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Benutzt man das in Figur 641 abgebildete Eudiometer, so füllt man über Wasser zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff hinein, verschließt den Hahn und läßt den Funken hindurch schlagen.

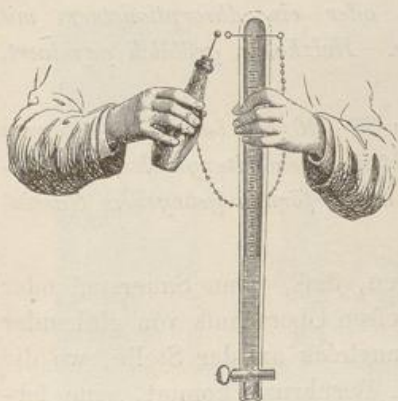


Fig. 641.

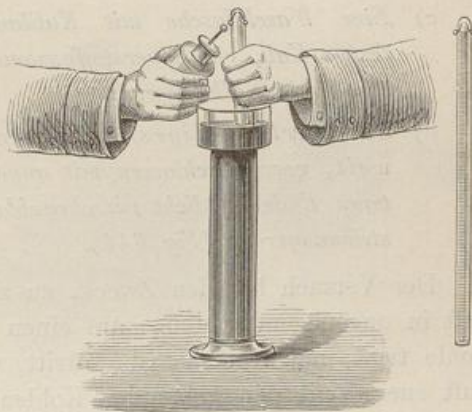


Fig. 642.

Quantitative Synthese des Wassers.

Die Wandungen des Rohrs sind hinreichend dick, um den Explosionsdruck auszuhalten. (Es ist indessen der Vorsicht halber unbedingt anzuraten, die Röhre, während man den Funken hindurch schlagen läßt, mit einem Tuche zu umwinden.) Man taucht das Rohr alsdann unter Wasser und öffnet den Hahn, worauf es sich vollständig mit Wasser füllt. Der Versuch wird wiederholt, indem man a) zwei Volume Wasserstoff und mehr als ein Volum Sauerstoff und b) zwei Volume Wasserstoff und weniger als ein Volum Sauerstoff mischt. Im ersteren Falle bleibt Sauerstoff, im letzteren Wasserstoff übrig, und zwar genau in den Mengen, die sich vorher durch Rechnung feststellen lassen.

Wendet man das offene Eudiometer an, so taucht man die Röhre vor dem Durchschlagen des elektrischen Funkens tief in Quecksilber, um eine Austreibung des Gases zu verhüten. Im übrigen ist die Ausführung des Versuchs dieselbe, wie vorher beschrieben.