

Elektrolytische Bestimmung der Halogene

(I. Mittheilung)

von

G. Vortmann.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1894.)

Während für die Bestimmung und Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege viele Methoden ausgearbeitet worden sind, lag bisher noch kein Verfahren vor, welches die Bestimmung eines der nichtmetallischen Elemente ermöglicht hätte. Wohl haben Luckow¹ und Ed. Whitefield² empfohlen, die Halogene auf indirectem Wege durch Elektrolyse der Silberverbindungen und Wägung des abgeschiedenen Silbers quantitativ zu bestimmen, aber diese Methode bietet, sowohl was Ersparniss an Zeit und Arbeit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, vor der directen Wägung der Silberhalogenverbindungen keine Vortheile.

Schon vor längerer Zeit war ich bemüht, die Halogene dadurch elektrolytisch zu bestimmen, dass ich als Anode ein Silberblech anwandte, welches das Halogen unter Bildung von Halogensilber aufnehmen sollte. Es bildete sich allerdings die erwartete Silberverbindung, dieselbe haftete jedoch nicht genügend fest an der Elektrode und löste sich grösstentheils in Form käsiger Flocken ab. Erst vor kurzem gelang es mir durch

¹ Zeitschr. für analyt. Chemie, 1880, XIX, 11.

² Amer. Chem. J., 8, 421; Berl. Ber., 1887, Ref. 176.

Anwendung alkalischer Lösungen die Halogene derart mit dem Silber zu vereinigen, dass das Halogensilber eine dichte Masse bildete und auch beim Abspülen und Trocknen der Elektrode sich nicht ablöste.

Es lassen sich auf diese Weise Chlor, Brom und Jod quantitativ bestimmen. Ich will zunächst die Bestimmung des Jods beschreiben und einige Beleganalysen anführen, durch welche die Brauchbarkeit der Methode bewiesen wird.

Die Lösung des Jodids (ich wandte Jodkalium an) in Wasser wird mit einigen Grammen Seignettesalz, dann mit 10—20 cm^3 zehnpromcentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesamtvolum 100—150 cm^3 beträgt, befinde sich entweder in einer Krystallisirschale oder in einer Platinschale; im ersteren Falle wendet man als Kathode ein rundes Platinblech von etwa 5 cm Durchmesser an, im letzteren Falle dient die Schale selbst als Kathode. Als Anode verwende man eine runde Scheibe (5 cm Durchmesser) aus chemisch reinem Silberblech oder auch aus Feinsilber; in einigen Fällen benützte ich auch eine ebenso grosse, galvanisch mit Silber überzogene Platinscheibe. Zur Zersetzung genügt eine einzige Accumulatorzelle; die elektromotorische Kraft betrug also etwa zwei Volt; die während der Elektrolyse gemessene Stromstärke entsprach 0·03—0·07 Ampère. Sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich die Anode mit einer dünnen, citronengelben Schicht von Jodsilber. Die Elektrolyse ist beendigt, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine neue Anode zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Beträgt die Jodmenge mehr als 0·2 g, so ist das Auswechseln der Anode sogar nothwendig, da die mit Jodsilber bedeckte Anode sonst kein Jod mehr aufzunehmen vermag. Zur Ermittlung der Gewichtszunahme der Anode hebt man diese aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet sie vorsichtig über einer Bunsen'schen Gasflamme und erhitzt dann allmählig stärker, bis das Jodsilber eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Ist das Blech der Anode dünn, so erhitzt man das Jodsilber, bis es geschmolzen ist;

hierauf lässt man sie zwischen zwei Uhrgläsern¹ im Exsiccator erkalten und wägt. Bei Anwendung einer Elektrode aus reinem Silber (oder eines mit Silber überzogenen Platinblechs) entspricht die Gewichtszunahme fast genau der aufgenommenen Jodmenge. Um letztere jedoch genau zu bestimmen, ist es notwendig, auch die Gewichtszunahme der Kathode zu ermitteln.

Es wird nämlich durch den galvanischen Strom eine sehr geringe Menge des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen. Um die Gesamtmenge des gelösten Silbers zu fällen, muss man nach Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Flüssigkeit tauchen und den Strom noch etwa eine Stunde durch letztere hindurchgehen lassen, und dann erst die Kathode waschen, trocknen und wägen. Die Gewichtszunahme der Kathode betrug bei Anwendung einer Anode aus reinem Silber, wenn die Elektrolyse über Nacht fortgesetzt wurde, $1-1.5 \text{ mg}$; wurde eine Anode aus Feinsilber genommen, so wog das an der Kathode gefällte Metall (in diesem Falle fast ausschliesslich Kupfer) $5-6 \text{ mg}$. Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht nun genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge.

Was die Anode anbetrifft, so ist es das Beste, eine solche aus reinem Silber anzuwenden, weil auf einer solchen das Jodsilber am besten haftet und auch beim Waschen und Trocknen nichts verloren gehen kann. Eine Anode aus Feinsilber hat nur den einzigen Nachtheil, dass sich von ihr mehr auflöst. Wendet man ein versilbertes Platinblech als Anode an, so hängt es von der Silbermenge ab, wie viel Jod man im besten Falle darauf niederschlagen kann; bei 0.7 g Silber und etwa 0.2 g Jod blättert der Überzug von Jodsilber beim Auswaschen schon leicht ab. Man hat allerdings auch in diesem Falle noch keinen Verlust zu befürchten; die abgefallenen Theile lassen sich leicht auf einem Uhrglas sammeln und können nach dem Auswaschen und Trocknen ohne Verlust mittelst einer Federfahne auf die bereits getrocknete Anode übergeführt werden; durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhält man einen gleichmässigen festhaftenden Überzug. Der

¹ Siehe Monatshefte für Chemie, XIV, 539.

Hauptnachtheil des mit Silber überzogenen Platinblechs besteht aber darin, dass der Überzug aus Jodsilber, selbst wenn er sich auch beim Waschen nicht ablöst, doch beim Erhitzen über der Flamme mit Geknistern berstet, wodurch Theilchen fortgeschleudert werden können. Das Trocknen muss daher in diesem Falle äusserst vorsichtig geschehen.

Das Erhitzen der Jodsilberschicht bis zur Dunkelrothfärbung, noch besser bis zum Schmelzen, muss aus dem Grunde vorgenommen werden, weil das Silber der Anode durch den elektrischen Strom zum Theil auch in Silbersuperoxyd verwandelt wird, welches erst in höherer Temperatur zersetzt wird. Wollte man die Anode nur bei 100—120° trocknen, so würde man ein zu hohes Resultat erhalten.

Beleganalysen.

Angewandt	Gefunden Jod	
0·2918 g	0·2233 g	76·52 %
0·2992	0·2286	76·403
0·2222	0·1697	76·372
0·1780	0·1358	76·292
0·2445	0·1870	76·482

Die Rechnung ergibt für Jodkalium 76·427% Jod.

Bei dieser Bestimmung des Jods ist es gleichgiltig, ob dasselbe als Jodid oder als jodsaures Salz in der Lösung enthalten ist; in beiden Fällen wird das Jod von der Silberanode aufgenommen. Der Zusatz von weinsaurem Alkali zu der Lösung ist aus dem Grunde nothwendig, um die Ablösung des Jodsilbers zu verhindern. Wendet man eine Flüssigkeit an, welche ausser Jodalkali nur Natronlauge enthält, so scheidet sich das Jod allerdings auch an der Anode ab, aber geringe Theilchen des Jodsilbers lösen sich ab, wodurch die Flüssigkeit trübe wird; dasselbe geschieht, wenn an Stelle der Natronlauge eine Lösung von Natriumcarbonat angewandt wird, in letzterem Falle selbst bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali; ist aber dieses Salz neben Natronlauge in genügender Menge vor-

handen, so bleibt die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Elektrolyse klar.

Die benützten Anoden lassen sich leicht regeneriren, indem man sie als Kathoden in eine Cyankaliumlösung taucht, wodurch das Jodsilber wieder reducirt wird; nach dem Abspülen mit Wasser und Abreiben des schwammig gewordenen Silbers sind sie wieder zu einer neuen Jodbestimmung brauchbar. Der Verlust an Silber beträgt 0·02 bis höchstens 0·1 g bei Jodmengen von 0·16—0·24 g, während bei den bisher üblichen gewichts- und massanalytischen Methoden die Menge des in die »Rückstände« wandernden Silbers eine verhältnissmässig weit grössere ist.

Dasselbe Verfahren, welches ich vorstehend für die Bestimmung des Jods angegeben habe, lässt sich auch zur Bestimmung des Broms und Chlors anwenden. Ich habe vorläufig festgestellt, dass sich auch diese Halogene durch Elektrolyse quantitativ einer Lösung entziehen und mit Silber vereinigen lassen, und beabsichtige ich, diese Methode zur Bestimmung der Halogene noch weiter auszuarbeiten. Es ist nicht unmöglich, dass sich dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Halogene in vielen organischen Verbindungen eignen werde.
