

Elektrolytische Bestimmung der Halogene

(II. Mittheilung)

von

G. Vortmann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1895.)

Vor ungefähr einem Jahre¹ beschrieb ich ein Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene und führte als Beleg vorläufig einige bei der Bestimmung des Jods erhaltene Analysenzahlen an. Nachträglich stellte sich eine Schwierigkeit ein, welche darin bestand, dass häufig das Jodsilber an der als Anode verwandten Silberscheibe nicht genügend haften wollte, wodurch die Flüssigkeit sich wolkig trübte, besonders dann, wenn zur Fällung der letzten Milligramme Jod eine neue Elektrode eingesetzt wurde. Es gelang mir jedoch nach zahlreichen Versuchen diesen Übelstand zu beseitigen und das Verfahren soweit zu vervollkommen, dass eine Bestimmung von Jod in Jodiden mit voller Sicherheit ausgeführt werden kann. Ferner ging mein Bestreben dahin, die Fällung auch bei Abwesenheit von weinsaurem Salz, ohne dass Trübung der Flüssigkeit eintritt, auszuführen.

Zur Aufnahme des Jods benütze ich gegenwärtig ausschliesslich uhrglasförmige Scheiben aus reinem Silber von 6 *cm* Durchmesser; dieselben haben im Mittelpunkt ein kleines Loch von 1·5—2 *mm* Durchmesser, durch welches das Ende eines starken Platindrahtes gesteckt und mittelst zweier Schraubenmuttern befestigt wird. Diese Silberelektrode wird

¹ Monatshefte für Chemie, XV, 280.

vor dem Versuch blank geputzt, dann ausgeglüht und zwischen zwei Uhrgläsern¹ im Exsiccator erkalten gelassen und dann gewogen. An einer solchen gewölbten Anode können die Gasbläschen leicht nach oben entweichen, ohne dass Theilchen des Halogensilbers vom Rande der Elektrode losgelöst werden.

Als Kathode diente mir theils eine Platinscheibe von circa 5 *cm* Durchmesser, die an einem circa 12 *cm* langen Platindraht befestigt war, theils eine ebensolche Elektrode aus Kupfer.

Früher pflegte ich die Kathode stets unter die Anode zu stellen, da aber durch die von ersterer aufsteigenden Gasbläschen stets Theilchen des Niederschlages abgelöst wurden, brachte ich die Anode unter der Kathode an. Die als Kathode benützte Scheibe muss daher mit einem Ausschnitt versehen sein, da der Platindraht der Anode im Mittelpunkte derselben befestigt ist. Im Falle die Kathode unter die Anode gestellt wird, ist es gut, deren Leitungsdraht soweit dieser in der Flüssigkeit eintaucht, mittelst eines engen Kautschukschlauches oder noch besser durch Einschmelzen in ein Glasrohr zu isoliren, da am Drahte eine grössere Stromdichte herrscht und daher stärkere Gasentwicklung stattfindet, als an der Scheibe und in Folge der letzteren geringe Mengen des Halogensilbers losgelöst werden könnten. In einigen Fällen, z. B. bei Bestimmung des Jods in unlöslichen Jodmetallen, kann als Kathode auch eine Platinschale Verwendung finden.

Eine Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse ist nicht nothwendig.

Die Elektrolyse kann in jedem beliebigen Glas- oder Porzellangefässe vorgenommen werden. Ich benütze mit Vorliebe Krystallisirschalen mit Ausguss von 100—150 *cm*³ Inhalt oder auch eben so grosse halbkugelförmige Glasschalen. Soll die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen werden, so stelle ich das Gefäss auf einen kleinen Dreifuss mit Asbestplatte und erhitze mit einem mikrochemischen Brenner.

Was die zur Bestimmung des Jods erforderliche elektromotorische Kraft anbetrifft, so genügt hiezu eine solche von 1 Volt. Besser geht aber die Bestimmung, wenn man eine

¹ Monatshefte für Chemie, XIV. 539.

Spannung von 1·9—2 Volt anwendet, also etwa den Strom, wie ihn eine Accumulatorzelle liefert. Eine höhere Spannung anzuwenden, ist überflüssig und insoferne schädlich, als auch bei genügender Reduction der Stromstärke das Jodsilber sich leicht von der Anode ablöst. Bei Fällungen aus warmer Lösung geht man sicherer, wenn man nur mit 1·2—1·3 Volt Spannung arbeitet. Um bei Anwendung eines Accumulators eine solche Spannung zu erzielen, schalte ich in den Stromkreis ein kleines galvanisches Element so ein, dass dessen Polarisationsstrom dem Accumulatorstrom entgegenwirkt und so dessen Spannung reducirt. Ein derartiges Element besteht aus einer Kupfer- und einer Kohleplatte von 5 *cm* Breite und 10 *cm* Länge, welche in eine weinsäure-alkalische Kupferlösung (concentrirte Fehling'sche Lösung) eintauchen.¹ Die Bindung des Jods durch die Silberanode geht, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung erwähnte, am besten in alkalischer Lösung vor sich. Um einer Trübung der Flüssigkeit durch suspendirtes Jodsilber vorzubeugen, erwies sich ein Zusatz von weinsaurem Alkali nothwendig. Ich habe inzwischen gefunden, dass der Zusatz des letzteren unterbleiben kann, wenn die Jodmenge keine zu geringe ist und wenn man keinen zu grossen Überschuss an Alkalihydroxyd anwendet. Am vortheilhaftesten erwies sich ein Zusatz von 6 *cm*³ einer zehnpromcentigen Natronlauge für 100 *cm*³ Flüssigkeit. Sind nur geringe Jodmengen zu bestimmen (etwa unter 0·02 *g*), so ist der Zusatz von weinsaurem Alkali (Seignettesalz) unbedingt nothwendig, damit die Flüssigkeit klar bleibt und das Jodsilber gut haftet.

Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Oxalaten stört die Bestimmung des Jods nicht, dagegen dürfen Ammoniumsalze nicht vorhanden sein.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten der Silberanode bei der Elektrolyse einer halogenfreien, alkalischen Flüssigkeit festzustellen und fand, dass sich die Anode bei einer Spannung von 2 Volt allmählig mit einer

¹ Bei Anwendung verschiedener anderer Lösungen kann man mittelst eines solchen Elementes die elektromotorische Kraft von Accumulatoren auf ein beliebiges Maass reduciren.

dünnen, gut haftenden Schicht von Silbersuperoxyd überzieht; nach dem Waschen und Erhitzen der Elektrode bis zur Zersetzung des Superoxyds zeigte es sich, dass das Gewicht derselben sich nicht geändert hatte. Bei der Elektrolyse in der Wärme ist die Bildung von Silbersuperoxyd stärker als in der Kälte, aber eine Gewichtsänderung findet ebenfalls nicht statt. Fügt man zu der alkalischen Lösung 2—3 g Seignettesalz, so überzieht sich die Elektrode auch mit Silbersuperoxyd; gleichzeitig lösen sich aber Theilchen desselben ab, werden zu Silberoxyd reducirt und bewirken eine graubraune Trübung der Flüssigkeit. In einem Versuche betrug der Verlust der Anode nach 15 Stunden 0·0052 g. Auch bei Anwesenheit grösserer Mengen (etwa 3—4 g) von Sulfaten, Nitraten und Acetaten überzieht sich die Elektrode mit Superoxyd, das in sehr geringer Menge die Flüssigkeit trübt.

Beträgt die Spannung nur 1·2—1·3 Volt, so überzieht sich die Anode auch in der Wärme nicht mit Superoxyd und die Flüssigkeit bleibt auch bei Anwesenheit von weinsaurem Alkali klar. Das Gewicht der Elektrode hatte auch nach sechsständiger Dauer der Elektrolyse keine Änderung erfahren. Sind jedoch schwefelsaure, salpetersaure oder essigsäure Salze in der Lösung vorhanden, so ist auch bei 1·2—1·3 Spannung in der Wärme eine starke Bildung von schön krystallinischem Silbersuperoxyd zu beobachten und der Gewichtsverlust der Elektrode beträgt nach fünfständiger Dauer der Elektrolyse 0·0025 g.

Bezüglich der Behandlung der mit Jodsilber bedeckten Elektrode ist zu erwähnen, dass dieselbe nach beendigter Elektrolyse nach Stromunterbrechung aus der Flüssigkeit gehoben und mehrmals mit reinem Wasser¹ abgespült wird, und zwar in der Weise, dass man das Wasser aus dem Blasenrohr der Spritzflasche in langsamem Strahle in die Höhlung der uhrglasförmigen Elektrode einfließen lässt, so dass es an den Rändern der letzteren überläuft; hierauf neigt man die Elektrode, damit alles Wasser abfließt, erhitzt sie vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis die Hauptmenge des anhängenden

¹ Wurde die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen, so muss die Anode auch mit heissem Wasser gewaschen werden.

Wassers verdampft ist, bringt sie auf das Uhrglas, mit dem die Elektrode vor dem Versuche gewogen wurde und trocknet sie $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Luftbade bei 100 — 110° . Hierauf hängt man die Elektrode (mittelst einer an einem Kupferdrahte befestigten Klemmschraube) in eine kleine, halbkugelförmige Eisenschale von 9 cm Durchmesser so auf, dass die Anode etwa 0.5 cm vom Boden der Schale entfernt ist, bedeckt letztere mit einem Uhrglase, welches in zwei gleiche halbkreisförmige Stücke entzweigesprengt wurde und erhitzt dieses kleine Luftbad mit einem dreifachen Bunsenbrenner, bis das Jodsilber eine hochrothe Farbe angenommen hat oder bis es eben geschmolzen ist. In der Regel ist die Anode ausser mit Jodsilber auch mit einer geringen Menge von Silbersuperoxyd bedeckt, welches auf der Jodsilberschicht schwarze Punkte bildet (herrührend von Gasbläschen, welche an diesen Stellen die Bildung von Jodsilber verhinderten); in solchen Fällen genügt es, nur soweit zu erhitzen, bis die schwarzen Punkte weiss geworden sind. Ein längeres Erhitzen nach erfolgter Schmelzung des Jodsilbers ist zu vermeiden, da erstens Spuren desselben sich verflüchtigen könnten und zweitens, wenn die Menge desselben erheblich ist, die geschmolzene Masse abtropfen könnte. Sodann entfernt man die Flamme, lässt die Elektrode erst im Luftbade etwas abkühlen, bringt sie hierauf zwischen die zu ihr gehörenden Uhrgläser, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Eine Elektrode von 6 cm Durchmesser kann mehr als 0.5 g Jod aufnehmen.

Die Regenerirung einer mit Jodsilber bedeckten Elektrode bewerkstelligt man in der Weise, dass man sie als Kathode in verdünnte Natronlauge bringt und einen Strom von 2 Volt Spannung hindurchleitet; das bei der Reduction erhaltene Silber ist schwammig und lässt sich leicht von der Elektrode abspülen; man reinigt dann letztere mit einer Bürste, putzt sie mit feinem Seesand blank und glüht sie aus. Einen geringeren Verlust an Silber erleidet man, wenn man nach Abspülung des schwammigen Silbers die Elektrode mit einem Tuche trocken reibt und dann ausglüht; im letzteren Falle erhält man die Elektrode nicht in blankem Zustande, sondern mit einer dünnen, nicht glänzenden und etwas rauhen Schichte Silber bedeckt.

Das Ende der Elektrolyse bei der Jodbestimmung kann man auf zweierlei Art erkennen; erstens dadurch, dass man einige Tropfen der Lösung herauspipettirt und nach dem Ansäuern entweder mit einem Nitrit und Schwefelkohlenstoff oder mit Silbernitrat auf Jod prüft, und zweitens dadurch, dass man die mit Jodsilber bedeckte Elektrode herausnimmt, durch eine frische, gewogene Elektrode ersetzt und diese nach Verlauf einer halben oder ganzen Stunde herausnimmt und feststellt, ob noch eine Gewichtszunahme stattgefunden hat.

Beim ersten Verfahren vermeidet man allerdings eine Auswechslung der Elektroden, dafür aber verliert man durch häufiges Probiren Theilchen der zu bestimmenden Substanz; zudem nimmt die schon mit Jodsilber bedeckte Elektrode die letzten Spuren von Jod nicht so leicht auf als eine frische Elektrode.

Das zweite Verfahren ist allerdings umständlicher, da man möglicherweise mehr als einmal die Elektroden auswechseln muss, dafür ist es aber genauer und zuverlässiger, da von der Flüssigkeit kein Tropfen verloren geht und die Analyse erst dann als beendet angesehen wird, wenn eine Elektrode keine Gewichtszunahme mehr erfährt.

Diese beiden Arten, das Ende der Fällung zu erkennen, berücksichtigend, gebe ich in Folgendem zwei Verfahrensweisen zur Bestimmung des Jods an und führe anschliessend die Beleganalysen an.

Erstes Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6, beziehungsweise 10 cm^3 einer zehnpromcentigen Natronlauge versetzt und auf 100, beziehungsweise 150 cm^3 verdünnt. Die Anode aus Silber wurde so befestigt, dass sie etwa 0·5 cm vom Boden des Gefässes entfernt war und etwa 2 cm über dieselbe wurde die Kathode aus Kupfer angebracht. Die Elektrolyse wurde ohne Erwärmen mit einem Strom von 1·94—2·0 Volt Spannung vorgenommen. Bei Anwendung eines Tudor-Accumulators von 25 cm Höhe und 18 cm Breite betrug hiebei die Stromstärke 0·03—0·07 Amp.

Während der Elektrolyse wurde die Schale mit einem in zwei gleiche Theile gespaltenen Uhrglase bedeckt.

Das Ende der Ausfällung gibt sich daran zu erkennen, dass das auf der Anode gebildete, schon citronengelbe Jodsilber sich stellenweise bräunlichviolett färbt, worauf man die Flüssigkeit auf Jod prüft. Bei Anwesenheit von weinsauren, schwefelsauren, salpetersauren oder essigsaurigen Salzen muss man die Elektrolyse, sowie die Flüssigkeit jodfrei geworden ist, unterbrechen, da sonst Spuren von Silber an die Kathode geführt werden, oder eine leichte Trübung der Flüssigkeit eintritt.

Die Fällung lässt sich auch in der Wärme vornehmen, doch ist es nicht rathsam, während der ganzen Dauer der Elektrolyse zu erwärmen, da gegen Ende leicht eine geringe Trübung der Flüssigkeit eintritt. Das in der Wärme gebildete Jodsilber haftet sehr gut; die Jodsilberschicht ist häufig bei Anwesenheit grosser Jodmengen wellig oder blasig; diese Unebenheiten verschwinden aber bei vorsichtigem Trocknen vollständig, bei zu raschem Erhitzen springen Theile der Jodsilberschicht ab.

Zu den nachstehenden Beleganalysen wurde reines Jodkalium (berechnet 76·4⁰/₀ Jod) angewendet.

Nr.	Angewandt KJ <i>g</i>	Gefunden Jod		Berechnet Jod <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
		<i>g</i>	⁰ / ₀		
1	0·1210	0·0922	76·198	0·09247	--0·00027
2	0 1782	0·1356	76·09	0·13614	--0·00054
3	0·2142	0·1640	76·56	0·16369	+0·00031
4	0·2147	0·1642	76·48	0·16407	+0·00013
5	0 2288	0·1746	76·31	0·17485	--0·00025
6	0·2415	0·1843	76·314	0·18455	--0·00025
7	0·2463	0·1883	76·45	0·18817	+0·00013
8	0 2622	0·2000	76·27	0·20037	--0·00037
9	0·2870	0·2190	76·306	0·21932	--0 00032
10	0·0332	0·0253	76·205	0·02536	--0·00006
11	0·0658	0·0502	76·29	0·05029	--0·00009
12	0·1128	0·0860	76·24	0·08620	--0·00020
13	0·3350	0·2557	76·32	0·25600	--0·00030

Die Analysen 1 bis inclusive 9 wurden unter Zusatz von 2—3 g Seignettesalz ausgeführt, die übrigen ohne dasselbe; Nr. 7 wurde in der Wärme elektrolysiert.

Zweites Verfahren.

Die gewogene Menge des Jodids wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit 6 cm^3 einer zehnpromcentigen Natronlauge versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Die Anode wurde unter der Kathode angebracht und die Hauptmenge des Jods wie bei dem erst beschriebenen Verfahren aus der kalten Flüssigkeit mit einem Strom von 2 Volt Spannung abgeschieden. Nach 4—5 Stunden wurden beide Elektroden aus der Flüssigkeit herausgenommen und über einer 150—170 cm^3 fassenden Schale mit destillirtem Wasser abgespült. Die mit Jodsilber bedeckte Elektrode wurde, wie oben beschrieben, getrocknet, im Luftbade erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Die noch immer jodhaltige Lösung wurde in das grössere Gefäss zu dem Waschwasser der Elektroden gegossen, mit 2—3 g Seignettesalz und noch 3 cm^3 obiger Natronlauge versetzt. Nun wurde eine frische Silberelektrode in die Flüssigkeit gebracht und etwa 2 cm über der Kathode befestigt, die Lösung auf 60—70° erwärmt und nun erst ein Strom von 1·2—1·3 Volt Spannung hindurchgeleitet, um die geringe noch vorhandene Jodmenge an das Silber zu binden. Die Stromstärke betrug hiebei bei meinen Versuchen 0·01—0·02 Amp. Nach 2 Stunden wurde wieder eine frische Elektrode in die Flüssigkeit gebracht und diese Operation nöthigenfalls wiederholt, bis keine Gewichtszunahme mehr bemerkbar war. In der Regel fand dies schon bei der dritten Elektrode statt. Auch bei diesem Verfahren muss die Schale mit einem in zwei Theile gespaltenen Uhrglase bedeckt gehalten, ausserdem das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Bei Anwesenheit von Sulfaten, Nitraten und Acetaten in grösserer Menge zeigt zumeist eine beginnende Trübung der Flüssigkeit das Ende der Elektrolyse an und darf man eine frische Elektrode nicht zu lange in der Flüssigkeit lassen, will man keinen Verlust an Silber erleiden, da, wie ich oben

erwähnte, bei Abwesenheit von Jod eine starke Bildung von Silbersuperoxyd stattfindet.

Nr.	Angewandt KJ <i>g</i>	Gefunden Jod		Berechnet Jod <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
		<i>g</i>	%		
14	0·0100	0·0077	77·0	0·00764	+0·00006
15	0·0100	0·0078	78·0	0·00764	+0·00016
16	0·0216	0·0167	77·3	0·01650	+0·00020
17	0·0697	0·0530	76·04	0·05325	-0·00025
18	0·1615	0·1231	76·22	0·12338	-0·00028
19	0·3125	0·2388	76·416	0·23881	-0·00001
20	0·3406	0·2597	76·247	0·26022	-0·00052
21	0·3917	0·2987	76·257	0·29926	-0·00056
22	0·6072	0·4638	76·383	0·46390	-0·00010
23	0·6812	0·5199	76·32	0·52043	-0·00053

24. In gleicher Weise wie im Jodkalium, wurde das Jod im rothen Quecksilberjodid ermittelt; 0·6369 *g* HgJ₂ wurden in der Platinschale mit 3—4 *g* Seignettesalz, 8 *cm*³ der zehnpromcentigen Natronlauge und 120 *cm*³ Wasser digerirt und, nach Einsetzung einer Silberanode, in der Wärme elektrolysert, bis bei einer frischen Anode keine Gewichtszunahme bemerkbar war; das Quecksilber schied sich auf der Platinschale ab und wurde gleichzeitig bestimmt. Es wurden erhalten 0·3552 *g* = 55·770% Jod und 0·2809 *g* = 44·104% Quecksilber (berechnet 55·883% Jod und 44·117% Quecksilber).
25. Die Bestimmung des Jods im Bleijodid ergab bei Anwendung von 0·3622 *g* Bleijodid 0·1998 *g* = 55·16% Jod (berechnet 55·081% Jod). Das Blei schied sich als Metall auf der Platinschale ab.

Die Bestimmung des Jods in Jodaten kann in derselben Weise vorgenommen werden, wie bei Jodiden, jedoch ist es mir noch nicht gelungen, absolut genaue Resultate zu erhalten. Die Silberanode bedeckt sich bei Beginn der Elektrolyse mit viel Superoxyd, dann erst mit Jodsilber; von ersterem lösen sich leicht Theilchen ab, so dass die Lösung sich zumeist trübt und die Resultate zu niedrig ausfallen.

In Bälde hoffe ich auch, über die elektrolytische Bestimmung des Chlors und Broms berichten zu können, welche, nach Vorversuchen zu urtheilen, weniger Schwierigkeiten bereiten dürfte, als die der Jodide.
