Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Eine Methode zur Ermittlung der Einheitlichkeit, respektive der Phasenzahl, einer Substanz gründet Henrik Wegelius¹⁾ auf die experimentelle Bestimmung der Zahl der Freiheiten.

Den Zustand eines jeden Stoffes kann man durch Variation von Druck und Temperatur beeinflussen; erst wenn bestimmte Werte für Druck und Temperatur gegeben sind, ist der Zustand des Stoffes definiert. Weil man nun diese beiden Werte beliebig verändern kann — wenigstens innerhalb gewisser Grenzen —, über sie frei verfügt, spricht man von den zwei Freiheiten, die ein jeder Stoff hat. Die meisten Stoffe kommen nun je nach Umständen in verschiedenen Modifikationen vor (zum Beispiel Eis, Wasser, Wasserdampf). Bestehen diese in einem »System« nebeneinander, so sind sie mechanisch von einander trennbar. In diesem Zusammenhange nennen wir sie Phasen. Bei einem System zweier Phasen (zum Beispiel Wasser, Wasserdampf) können wir nicht mehr beliebig über Temperatur und Druck verfügen; zu jeder bestimmten Temperatur gehört ein bestimmter Druck und umgekehrt. Wir können also nur noch den Druck oder die Temperatur beliebig verändern, es bleibt nur eine Freiheit. Die Anwesenheit einer dritten Phase (zum Beispiel Eis, Wasser und Wasserdampf) hebt auch diese Freiheit auf. Mit der Zahl der Bestandteile wächst die Zahl der Freiheiten, und zwar mit jedem Bestandteil um eins; bezeichnet man in einem System die Zahl der Bestandteile mit B, die der Phasen mit P, so ist die Zahl der Freiheiten durch folgende Formel gegeben:

$$F = B + 2 - P.$$

Die hier kurz angedeutete »Phasenregel« ist zuerst von Willard Gibbs erkannt und im Jahre 1874 ausgesprochen worden.²⁾

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie **77**, 587.

²⁾ Siehe Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., S. 68 u. 339. Ostwald, Prinzipien der Chemie S. 118. Walker, Einführung in die physikalische Chemie S. 124.

Wegelius geht von der Überlegung aus, dass man in einem System mit bekannter Komponentenzahl, nach experimenteller Bestimmung der Zahl der Freiheiten, die Zahl der festen Phasen erhält, wenn man von der um 2 vermehrten Komponentenzahl die Zahl der Freiheiten und diejenige der nicht festen Phasen abzieht. Allgemein lautet die obige Formel dann

$$P = B + 2 - F.$$

Bei dem Silberquecksilberjodid hat Wegelius seine Methode zur Anwendung gebracht. Dieses Doppelsalz wurde von E. Meusel¹⁾ entdeckt, der aus dem Umstande, dass beim Erwärmen seine gelbe Farbe in rot übergeht, schloss, es liege keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge vor. Auch A. E. Baur²⁾, der versuchte, diese Umwandlung elektrometrisch zu studieren, war der Anschauung, dass bei einer Temperatur von 50° das Doppelsalz in seine Komponenten zerfalle. W. Ostwald³⁾ wendete sich gegen diese Auffassung, experimentell ist die Baur'sche Annahme aber bisher nicht widerlegt worden. Wegelius gelang es nun, auf dem angedeuteten, rein phasentheoretischen Wege, durch experimentelle Bestimmung der Zahl der Freiheiten festzustellen, dass das Silberquecksilberjodid auch bei Temperaturen über 50° eine einheitliche Substanz ist.

An Jodkalium-Quecksilberjodid-Lösungen, die bei 60,3° mit Silberquecksilberjodid gesättigt waren, führte er Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilberjodid aus. Den Quecksilbergehalt der Lösungen bestimmte Wegelius nach der von ihm und Kilpi⁴⁾ für jodidhaltige Lösungen ausgearbeiteten Methode. Die kaliumjodidhaltige Quecksilberjodidlösung wurde mit frisch gefälltem Silberchlorid versetzt und erwärmt. Der Niederschlag von Silberjodid wurde abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Zugabe von 30—40 ccm Salzsäure wurde der Sulfidniederschlag in einem gewogenen Goochtiigel gesammelt, mit schwach salzsaurem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Den Jodgehalt der Lösungen ermittelte Wegelius nach der Methode von M. Kohn⁵⁾. Diese besteht darin,

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **3**, 123.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **18**, 181.

3) Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2, S. 407.

4) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **61**, 413.

5) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **59**, 109.

dass man die Quecksilberjodidlösung mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure versetzt, das ausgeschiedene Quecksilber abfiltriert und in der Lösung das Jod als Silberjodid fällt und bestimmt. Die Anwesenheit von Silber beeinträchtigt die Bestimmung in keiner Weise, da dieses durch die arsenige Säure mit ausgefällt wird.

Aus den Ergebnissen der Bestimmungen lässt sich erkennen, dass keine Funktionsbeziehung zwischen dem Quecksilberjodid- und Kaliumjodidgehalt der Lösungen bestand; in Bezug auf die Zusammensetzung hatte die Lösung somit 2 Freiheiten. Die Zahl der nicht festen Phasen ist 2, Lösung und Dampf. Es bleibt also für die Anzahl der festen Phasen nur 1 übrig, was die Einheitlichkeit des Doppelsalzes Quecksilber-Silberjodid beweist.

Elektroanalytische Schnellmethoden. Die zur raschen, elektroanalytischen Abscheidung von Metallen erforderliche Elektrolytbewegung bewirken F. Fischer, C. Thiele und E. Stecher¹⁾ durch Einblasen von Gasen in den Elektrolyten. Als Elektrolysiergefäss benutzen sie ein grosses Reagenrohr (von 30 cm Länge und 4,5 cm Weite), das als Stützen für die Netzkathode in einer Entfernung von 5 cm vom Boden des Gefässes drei Einbeulungen aufweist. Die als Anode dienende Spirale ist um das Gaseinleitungsrohr gewunden, das sich am unteren Ende zu einer kleinen durchlöcherten Kugel erweitert. Das Elektrolysiergefäss wird mit einem Trichter bedeckt, verspritzte Flüssigkeitsteilchen tropfen daher zurück. Der Trichter erhält auch das Gaseinleitungsrohr in seiner zentralen Lage. Das erforderliche Gas (Wasserstoff) entnimmt man am besten einer Stahlbombe. Bringt man durch lebhaftes Einleiten von Wasserstoff den etwa 60° warmen Elektrolyten in Bewegung, so vollzieht sich die Abscheidung des Metalls in wenigen Minuten. Bei Versuchen mit Kupfer- und Nickellösungen erhielten die Verfasser gute Übereinstimmung.

Auf die Möglichkeit einer derartigen Elektrolytbewegung hat nach N. v. Klobukow²⁾ zuerst wieder A. Fischer³⁾ hingewiesen. In dem Schlusswort seines im Jahre 1908 erschienen Buches bezeichnet er als die Aufgaben der nächsten Zukunft unter anderem »grössere

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **17**, 905.

2) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **40**, 121; vergl. diese Zeitschrift **30**, 682.

3) Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1908. Verlag von Ferdinand Enke.