

Die elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode.

Von

F. A. GOOCH und H. L. READ.¹

In VORTMANN'S Untersuchung² über die elektrolytische Bestimmung der Halogene unter Anwendung einer Silberanode wurde die Bestimmung des Jods in Jodiden experimentell vorgeführt, und es wurde unter Hinweis auf später folgende Beweise angegeben, daß Chloride und Bromide in ähnlicher Weise behandelt werden könnten. Es wurde gezeigt, daß beim Hindurchgehen eines geeigneten elektrischen Stromes durch eine Lösung mit geringen Mengen Kaliumjodid und passenden Zusätzen von Natriumhydroxyd Jod auf der Silberanode niedergeschlagen werden kann, während sich an der Platinkathode Kaliumhydroxyd bildet. Es fand sich, daß Zusatz von Alkalitartrat (3 g Seignettesalz) das Haften des Jods auf der Silberanode beförderte, doch waren mit Ausnahme der Fälle, wo nur sehr kleine Jodmengen zur Anwendung kamen, gute Resultate auch zu erzielen ohne Anwendung von Tartrat. Bei dieser Untersuchung diente eine Silberplatte von 6 cm Durchmesser als Anode und eine ähnliche Platinscheibe oder eine Platinschale als Kathode. Das gesamte Volumen der Lösung war 100—150 ccm, worin 6 bis 10 ccm einer 10%igen Natriumhydroxydlösung enthalten waren. Der Strom ging nicht über 0.07 Amp. bei weniger als 2 Volt hinaus und wirkte mehrere Stunden. Das Ende der Elektrolyse wurde bestimmt, indem man entweder einige Tropfen der Lösung auf Jod prüfte oder frische Anoden einsetzte, bis sich auf deren Oberfläche kein Niederschlag mehr bildete. Um die Gewichtszunahme der Anode infolge der Aufnahme von Jod zu bestimmen, entfernte man sie aus der Flüssigkeit, wusch mit Wasser und Alkohol, trocknete sie über der Bunsenflamme und erhitzte sie schließlich auf volle Rotglut oder auf den Schmelzpunkt des Silberjodids, um den etwa

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Monatshefte f. Chem.* 15 (1894), 280; 16 (1895), 674.

von der Anode aufgenommenen Sauerstoff zu entfernen. Es wurde bemerkt, daß geringe Silbermengen (0.0010—0.0015 g) sich von der reinen Silberanode ablösen und sich auf der Platinkathode niederschlugen; aber für die vollständige Abscheidung des gelösten Silbers auf der Kathode ist zu empfehlen, nach der Entfernung der Silberanode eine Platinanode einzusetzen und eine weitere Stunde zu elektrolysieren. Die Summe der Gewichtszunahmen beider Elektroden ist das Maß für die ausgeschiedene Jodmenge.

VORTMANN betonte also zwei Punkte, nämlich, daß die Silberanode auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt werden müsse, um den Sauerstoff abzugeben (der nach VORTMANN in Form von Dioxyd zurückgehalten wird), und daß die von der Anode gelöste Silbermenge in Betracht gezogen werden muß. Diese Punkte scheinen der Aufmerksamkeit der späteren Bearbeiter entgangen zu sein. SPEKTER¹ trocknete bei der elektrolytischen Trennung von Chlor, Brom und Jod unter Anwendung bestimmter Potentiale die Silberanode bei 120°. SMITH² schlug das Chlor der Chloride von Natrium, Barium und Strontium auf einer Silbernetz-anode nieder, wobei die Kathode entweder Platin oder Quecksilber war, wie MYERS³ angegeben hat. Beim Durchschicken des Stromes begann sich das Silber fast sofort vom unteren Ende an nach oben zu schwärzen, und wenn kein weiterer Fortschritt der Färbung mehr zu beobachten war, nahm man an, daß die Operation ihr Ende erreicht hatte. Das Netz wurde mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und nach kurzem Trocknen gewogen. Das Alkali in der Lösung bestimmte man durch Titration mit Säure.

WITHROW⁴ bestimmte in ähnlicher Weise das Jod von Kaliumjodid und das Chlor von Kaliumchlorid unter Anwendung einer spiralförmigen Platinkathode, die 300—500mal in der Minute rotierte, und einer Silberschale als Anode. Der Niederschlag wurde in einem Luftbad vor dem Wägen getrocknet.

HILDEBRAND⁵ verwendete eine Anode von Silberdrahtnetz, die entweder fest stand oder rotierte, sowie entweder eine einfache Quecksilberkathode oder eine Quecksilberkathode, die so hergestellt war, daß das Amalgam des frei gemachten Metalles sich in einer

¹ Z. f. Elektrochem. 4.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903), 890.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1124.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906), 1350.

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), 447.

inneren Kammer bildete und sich reichlich in einer äußeren ringförmigen Kammer zersetzte. Die allmähliche Abnahme des Stromes auf ein Minimum (0.005—0.02 Amp.) bestimmt durch die Bildung einer geringen Menge Alkalilösung, zeigte das Fortschreiten des Prozesses gegen sein Ende an. HILDEBRAND bemerkte, daß nach Zersetzung des ganzen Salzes das Gewicht der Silberanode unaufhörlich vermehrt werden konnte infolge der Bildung von Silberoxyd, und um den Fortgang der Elektrolyse nach vollständiger Zersetzung des Salzes zu vermeiden, verdünnte er die Flüssigkeit, wenn der Strom scheinbar sein Minimum erreicht hatte, und unterbrach den Strom, sobald sich auf der frisch benetzten Anodenfläche die Bildung von Silberoxyd zeigte. Das Drahtnetz wurde entfernt, in Alkohol und Äther eingetaucht, getrocknet¹ und gewogen. Um den doppelten Vorteil zu erreichen, einerseits die Anodenniederschläge vollkommen festhaftend zu machen, und andererseits das Amalgam zu rühren, so daß es sich völlig in der äußeren Kammer zersetzte, wurde Rotation der Anode angewendet, wobei sich herausstellte, daß bei Benutzung der rotierenden Anode in der doppelten Zelle nichts als reines Wasser in der inneren Kammer zurückblieb, nachdem das zu prüfende Salz zersetzt war; das Fallen des Stromes auf 0.01 Amp. oder weniger zeigte das Ende des Prozesses an und eine weitere Elektrolyse schadete nichts, da eine weitere Zunahme des Gewichtes der Anode nicht möglich war. Die beim Wägen der Anode enthaltenen Werte stimmten miteinander überein, näherten sich der Theorie und fielen auch mit den Zahlen zusammen, die man durch Titration des in der Flüssigkeit gebildeten Alkalis erhielt.

MC. CUTCHEON,² LUKENS und SMITH,³ sowie LUKENS und MC. CUTCHEON⁴ haben weiterhin das Verhalten der verschiedenen Chloride und anderen Salze bei der Elektrolyse unter Anwendung der rotierenden Silberanode und der Quecksilberkathode untersucht. Bei diesen ganzen ausgedehnten Versuchen werden die von VORTMANN bei der Elektrolyse von Jodiden als notwendig betonten Bedingungen, nämlich die Erhitzung der Silberanode zur Entfernung gebundenen Sauerstoffs und die Bestimmung des gelösten oder zur Kathode transportierten Silbers nicht erwähnt.

¹ SMITH, *Electro-Analysis* (1907), S. 305: Trockne das Netz über einem Dampfbad.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 1445.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 1455.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 1460.

Aus der Betrachtung der bei der Behandlung verschiedener Chloride enthaltenen, scheinbar sehr genauen Resultate könnte es scheinen, daß nichts einfacher ist, als die genaue Bestimmung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure mit ähnlichen Mitteln. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, wird sich aus dem folgenden Bericht über die Versuche zur elektrolytischen Bestimmung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode ergeben. Bei einem vorläufigen Versuch kam ein großer Silbertiegel als Anode und eine kleinere Platinkathode zur Anwendung und ein Strom von 1.5—0.09 Amp. mit einem Potential von 3.5—4 Volt ging durch eine Lösung, die ursprünglich 0.2184 g Chlorwasserstoff enthielt. Es zeigte sich bei diesem Versuch, daß die Summe der Gewichtsänderungen von Anode, Kathode und des Gewichtes der suspendierten Silberverbindung, die man auf Asbest sammelte, um mehrere Milligramm kleiner war als das Gewicht des im Chlorwasserstoff enthaltenen Chlors. Die Prüfung des beim Eindampfen der klaren Lösung erhaltenen Rückstandes zeigte deutlich die Gegenwart eines Chlorats.¹

Bei einem anderen Versuch, der ähnlich verlief, nur daß die Spannung des Stromes beim Fortschreiten der Elektrolyse erhöht wurde, leitete man einen Strom von 0.5—0.24 Amp. bei einer Spannung von 4—80 Volt 30 Minuten durch die Lösung, die bei Beginn 0.2184 g Chlorwasserstoff enthielt. Die vereinigten Gewichte der geglühten Anode, der Kathode und der suspendierten Silberverbindung waren auch diesmal um 0.0039 g niedriger als das vorhandene Chlor. In diesem Falle war der suspendierte Niederschlag bräunlich und das klare Filtrat setzte bei 48stündigem Stehen einen Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren und der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und dem Trocknen 0.0029 g wog. Als das Filtrat noch eine Woche stand, fiel ein anderer kleiner Niederschlag nieder. Silberoxyd fand sich offenbar an der Anode und das Verhalten des klaren Filtrates legte die Bildung von Silberhypochlorit und eine spätere Umwandlung in unlösliches Silberchlorid und Silberchlorat nahe.

Bei einem dritten Versuch, der dem ersten ähnlich war, bei dem jedoch eine Platinkathode zur Anwendung kam, war die Bildung eines Niederschlages auf der Kathode deutlich sichtbar. Es ist

¹ Die Prüfung auf Chlorat wurde ausgeführt durch Behandeln eines Teiles des Rückstandes mit einer gesättigten Lösung von Manganochlorid in Chlorwasserstoffsäure, GOOCH und GRUENER, *Amer. Journ. Sci.* 44 (1892), 118.

demnach klar, daß Auflösung des Silbers von der Anode, Abscheidung des Silbers an der Kathode, Bildung der Sauerstoffsäuren des Chlors (unterchlorige Säure und Chlorsäure) und möglicherweise ihrer Silbersalze Vorgänge sind, die bei der Elektrolyse von Salzsäure mit einer Silberanode auftreten können.

Bei den folgenden Versuchen kam die rotierende Anode in der von HILDEBRAND¹ angewendeten Form an Stelle der feststehenden Anode zur Anwendung. Sie besteht aus zwei kreisförmigen Scheiben von Platindrahtnetz mit 300 Maschen auf den Quadratzentimeter, die 5 cm im Durchmesser haben und 5 mm voneinander entfernt und parallel miteinander auf einem senkrechten Platindraht befestigt sind, der als Drehungsachse dient. Dieser Apparat wurde mit Silber überzogen, indem man ihn als Kathode in einer Lösung von Kaliumsilbercyanid rotieren liefs. Nach dem Überziehen wurde er für die Elektrolyse vorbereitet durch sorgfältiges Waschen, Trocknen und Glühen in der Spitze einer Bunsenflamme. Eine Platinschale von 200 ccm diente als Kathode. Die reine Salzsäure wurde etwa auf 1/10 Normalität verdünnt. Ihren Gehalt bestimmte man durch Fällung mit Silbernitrat in der heißen Lösung und Wägung des Silberchlorids, das nach Stehen über Nacht und Abkühlen abfiltriert war. Parallelbestimmungen ergaben 0.4247 g und 0.4248 g Chlor in 100 ccm. Als Verdampfungsrückstand von 25 ccm der Lösung ergab sich bei Parallelversuchen am Anfang und am Ende der Arbeit 0.0001 und 0.0003 g.

Bei jedem Versuch wurde ein Teil der Säure, gewöhnlich 25 ccm, aus der Bürette in die Platinschale von 200 ccm abgelassen, die als Kathode dient. Die Schale nebst Inhalt wurde aufgestellt, die Anode in den Rotationsapparat eingesetzt und die Lösung so verdünnt, daß die Anode bei einem Abstand von ungefähr 1 cm von der Kathode gut in die Flüssigkeit eintauchte. Die Anode drehte sich ungefähr 300mal in der Minute, worauf man den Strom schlofs. Am Ende der angegebenen Zeit entfernte man die Anode aus der Flüssigkeit, wusch sie sorgfältig mit Alkohol und dann mit Äther, trocknete sie sorgfältig durch langsames Bewegen über einer Bunsenflamme und brachte sie zur Wägung. Darauf wurde sie in der Spitze einer Bunsenflamme zur Rotglut erhitzt und wieder gewogen, worauf man die letztere Operation wiederholte, um sicher konstantes Gewicht zu haben. Beim Glühen verschwand die dunkle Farbe der

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 450.

Anode, die während der Elektrolyse aufgetreten war und beim Trocknen sich erhalten hatte, fast vollständig. Es wurde experimentell bestimmt, daß die Anode nebst Niederschlag, nachdem sie in der beschriebenen Weise getrocknet war, keinen weiteren Verlust erlitt, wenn man sie in einem Luftbad auf 105—110° erhitzte; einmaliges Glühen reichte aus, um Anode und Niederschlag auf das zweite konstante Gewicht zu bringen.

Die bei der Elektrolyse zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Lackmuspapier geprüft und dann den weiteren Prüfungen unterworfen, die bei den einzelnen Versuchen angegeben sind. Die Kathode wurde auf abgeschiedenes Silber untersucht und in einigen Fällen löste man es mit Salpetersäure vom Platin ab, fällte es als Silberchlorid und brachte es so zur Wägung. Die Einzelheiten und Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei den Versuchen der Reihe A der Tabelle wechselt der scheinbare Fehler im Chlor, wie er sich aus dem Gewicht der sorgfältig getrockneten Anode ergibt, von -0.0019 bis $+0.0022$ g; aber es ist zu bemerken, daß die getrockneten Anoden beim Glühen Substanzmengen von 0.0030 g bis 0.0070 g verloren, welche Gewichtsverluste wahrscheinlich durch das Entweichen des bei der Elektrolyse gebundenen Sauerstoffs bedingt sind. Offenbar kann die Menge des gebundenen Chlors nicht aus dem Gewicht der getrockneten Anoden bestimmt werden. Benutzt man aber die Gewichte der geglühten Anoden als Basis der Berechnung, so wechseln die Fehler der Chlorbestimmungen von -0.0026 g bis -0.0072 g.

In allen Fällen, ausgenommen Nr. 5, war die Lösung nach Beendigung der Elektrolyse neutral gegen Lackmus, woraus sich ergab, daß bei diesen Bestimmungen keine Chlorwasserstoffsäure als solche zurückblieb. In zwei Fällen wurde auf der Platinkathode Silber gefunden, und zwar 0.0011 g und 0.0015 g, wie sich aus Bestimmungen des mit Salpetersäure gelösten Metalniederschlages als Silberchlorid ergab. Offenbar ist ein Teil des scheinbaren Fehlers bei der Aufnahme des Chlors in diesen Fällen auf die Überführung des Silbers von der Anode zur Kathode zurückzuführen. Von den geprüften Lösungen wurden alle mit einer Ausnahme bei Zusatz von Silbernitrat opaleszent, wie zu erwarten war, wenn unterchlorige Säure oder ein Hypochlorit, die beide blaues Lackmuspapier nicht röten, vorhanden wäre. Bei einem Versuch (6) wurde die gegen Lackmus neutrale Lösung nach 48stündigem Stehen von selbst opaleszent, was eintreten kann, wenn die Lösung nach

Tabelle 1.
Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure mit einer in Cyanidlösung mit Silber überzogenen Anode.

Angew. Chlor in HCl, g	Zeit, Minuten	Strom		Zunahme der ge- trockneten Anode, g	Zunahme der ge- glühten Anode, g	Verlust d. getrock- neten Anode beim Glühen	Scheinbarer Fehler im Cl beim Trockn.	Scheinbarer Fehler im Cl beim Glühen	Bemerkungen über die verbleibende Flüssigkeit und die Kathode
		Amp.	Volt						
A. Anode präpariert durch Waschen und schwaches Glühen.									
1 0.1062	25	0.4—0.02	3—4	0.1043	0.0990	0.0053	—0.0019	—0.0072	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus; AgNO ₃ gab Nd.
2 0.1062	30	0.4—0.02	3—4	0.1084	0.1036	0.0048	+0.0022	—0.0026	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus; AgNO ₃ gab Nd.
3 0.1062	30	0.5—0.01	2.2—4	0.1070	0.1021	0.0049	+0.0008	—0.0041	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus; AgNO ₃ gab keinen Niederschlag
4 0.1062	30	0.5—0.01	2—4	0.1066	0.1018	0.0048	+0.0004	—0.0044	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus; Silber auf der Kathode (0.0011 g); Rückstand beim Verdampfen wog 0.0029 g
5 0.1062	40	0.5—0.01	3—4	0.1077	0.1007	0.0070	+0.0015	—0.0055	Flüssigkeit sehr schwach sauer gegen Lackmus; AgNO ₃ gab Niederschlag
6 0.1062	45	0.4—0.01	2—4	0.1051	0.1021	0.0030	—0.0011	—0.0041	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus; nach 48 Stdn. wolkig. Silber an der Kathode wog 0.0015 g. Verdampfungsrückstand wog 0.0035 g
B. Anode präpariert durch Waschen, wiederholtes Kochen und schwaches Glühen.									
7 0.1062	30	0.4—0.01	3—4	0.1078	0.1038	0.0040	+0.0016	—0.0024	Flüssigkeit neutral gegen Lackmus, aber schwach wolkig. Spur Silber an der Kathode. Verdampfungsrückstand wog 0.0024 g, von denen 0.0011 g unlöslich waren (AgCl) und 0.0013 g löslich.
8 0.1062	35	0.5—0.01	3—4	0.1120	0.1030	0.0090	+0.0058	—0.0032	Es wurde eine Quecksilberkathode benutzt. Flüssigkeit neutral gegen Lackmus. AgNO ₃ gab Niederschlag in kleinem Teil der Flüssigkeit. Verdampfungsrückstand 0.0020 g.

Beendigung der Elektrolyse eine Spur Silberhypochlorit enthält. Diese Erscheinungen zeigen, daß bei der elektrolytischen Bestimmung von Chlorwasserstoffsäure mit der Silberanode der Vorgang nicht einfach im Freiwerden von Wasserstoff an der Kathode und Bindung von Chlor an der Anode besteht, sondern daß diese Vorgänge noch je nach den Bedingungen in kleinerem oder größerem Maßstabe begleitet werden durch Bindung von Sauerstoff, Bildung der Sauerstoffverbindungen des Chlors und Auflösung des Silbers von der Anode nebst mehr oder weniger vollkommener Überführung zur Kathode. Eine Spur von Silber in Lösung wurde bisweilen durch Schwefelwasserstoff aufgefunden. Es reichte jedoch nicht aus, um deutliche Reaktionen mit Salzsäure zu geben, obwohl im Versuch 6 offenbar sich beim Stehen freiwillig eine Spur Silberchlorid abschied.

Bei den Versuchen 4 und 6 unterließ man die Prüfung der Flüssigkeit mit Silbernitrat und die beim Eindampfen und Erhitzen verbleibenden Rückstände wogen 0.0029 und 0.0035 g. Beide Rückstände waren im Wasser löslich und gaben nach dem Glühen mit Silbernitrat die Chlorreaktion. Beide enthielten keine merkliche Silbermenge, wohl aber Kalium. Da nun die angewandte Säure beim Verdampfen nur einen unbedeutenden Rückstand hinterließ, schien der Schluß erlaubt, daß wenigstens der größere Teil des festen Materiales aus dem Salz stammte, das beim Plattieren der Anode eingeschlossen war. Bevor wir weiter gingen, wurde demnach dieser Punkt entschieden durch sorgfältiges Auswaschen einer frisch überzogenen Anode in der gewöhnlichen Weise, Aufkochen derselben während einiger Minuten mit Wasser und Prüfen des Wassers mit Silbernitrat, wobei man die Bildung einer Trübung als Zeichen der Gegenwart von löslichen Cyaniden nahm.

In Reihe B der Tabelle sind die Ergebnisse enthalten, die man bei zwei Versuchen mit einer silberplattierten Anode erhielt, die vor der Benutzung zur Elektrolyse sorgfältig ausgekocht und schwach geglüht wurde. Bei Versuch 8 diente als Kathode Quecksilber in einem Becherglase, welches durch einen in das Glas eingeschmolzenen Platindraht mit der Stromquelle verbunden war, um Berührung mit der Flüssigkeit zu vermeiden. Bei all diesen Versuchen bewies die Neutralität der zurückbleibenden Flüssigkeit die Abwesenheit von Salzsäure. Bei 7 fand sich eine Spur von Silber auf der Kathode, und die Flüssigkeit wurde gegen Ende der Elektrolyse etwas wolkig und ließ beim Verdampfen einen Rückstand von 0.0024 g zurück, wovon 0.0011 in Wasser unlöslich waren und

scheinbar aus Chlorsilber bestanden. Bei Versuch 8 gab ein kleiner Teil der Flüssigkeit einen Niederschlag mit Silbernitrat und der Rest hinterließ einen Rückstand von 0.0020 g. Diese Resultate bestätigen die von Serie A und zeigen die Fehler derselben Art, obwohl der lösliche Rückstand beträchtlich geringer war. Offenbar war das in dem Silberüberzug eingeschlossene Material durch Waschen und Kochen nicht vollständig entfernt.

Die nächsten Versuche wurden ausgeführt mit der rotierenden Netzanode, die mit Silber aus einer Lösung von Silberoxalat in Ammoniumhydroxyd bezogen war, um jede mögliche Verunreinigung des Silbers mit nicht flüchtigem Material zu vermeiden. Der Verlauf der Elektrolyse war ähnlich, wie bei den vorher beschriebenen Versuchen bis nahe gegen das Ende. Dann aber, wenn die Neutralität gegen Lackmus die Erschöpfung an Salzsäure anzeigte, wurde die Lösung plötzlich opaleszent und bald darauf hörte der Strom praktisch auf zu fließen. Beim Stehen wurde die Flüssigkeit, die nach Beendigung der Elektrolyse blaues Lackmuspapier gebleicht aber nicht gerötet hatte, deutlich sauer und bei der Prüfung einzelner Teile entstand weitere Opaleszenz mit Silbernitrat und aus Jodkalium wurde Jod abgeschieden. Alle diese Erscheinungen deuten auf die Bildung von unterchloriger Säure bei der Elektrolyse und auf deren Einwirkung auf das Silber der Anode unter Bildung von Silberhypochlorit und anderen Silbersalzen. Es scheint ferner, daß in Abwesenheit von Alkalisalz lösliches Silberhypochlorit, das hauptsächlich gebildet wird, wenn die Chlorwasserstoffsäure nahezu erschöpft ist, in Lösung gebracht wird, um dann z. T. unter Bildung von opalescentem Silberchlorid zersetzt zu werden. In Tabelle 2 sind die Einzelheiten der Versuche mitgeteilt, die mit der in Oxalatlösung überzogenen Silberanode ausgeführt wurden. Bei dem ersten Versuch wurde die Elektrolyse fortgesetzt, bis der Strom praktisch aufhörte. Bei den anderen Versuchen wurde die Operation beendet, wenn die Diffusion des opaleszenten Silberchlorids zeigte, daß die Silberanode angegriffen, aufgelöst und zum Teil wieder aus der Lösung gefällt war. Im ganzen war die Flüssigkeit nach der Elektrolyse neutral. Das Ergebnis dieser Versuche, bei denen kein Alkalisalz aus der plattierten Anode anwesend sein konnte, bestätigen die der vorhergehenden Reihe in bezug auf die gleichzeitige Bindung von Sauerstoff neben Chlor auf der Anode, ferner in bezug auf die Überführung des Silbers von der Anode zur Kathode und auf die Bildung von unterchloriger Säure.

Es ist demnach klar, daß die elektrolytische Bestimmung des Chlors der Chlorwasserstoffsäure keineswegs ein genaues Verfahren ist. Selbst wenn Vorsichtsmafsregeln getroffen werden, die Anode in Lösungen von Silbersalzen zu plattieren, die, wenn sie eingeschlossen werden, nur Silber hinterlassen können, und selbst wenn man die Anode mit dem Niederschlag erhitzt, bis sich das anhaftende Silberoxyd zersetzt, sind die Resultate sehr unregelmäfsig und immer zu niedrig.

Tabelle 2.

	Chlor, angew. als HCl, g	Zeit, Minut.	Strom		Zunahme der Anode n. Trockn. im Luftbade bei 105—110°, g	Zunahme der Anode nach Glühen, g	Verlust der ge- trocknet. Anode beim Glühen, g	Scheinbar. Fehler i. Cl nach Trock. der Anode, g	Scheinbar. Fehler im Cl nach Glüh. der Anode, g
			Amp.	Volt					
1 a	0.0533	25	0.5—0.00	2—4	0.0513	0.0502	0.0011	—0.0020	—0.0031
2 b	0.0533	30	0.45—0.01	2—4	0.0529	0.0520	0.0009	—0.0004	—0.0013
3 c	0.0533	25	0.5—0.01	3—4	0.0513	0.0501	0.0012	—0.0020	—0.0032
4 d	0.0533	30	0.5—0.01	3—4	0.0523	0.0517	0.0006	—0.0010	—0.0016
5 e	0.0533	25	0.5—0.01	3.8—4	0.0517	0.0499	0.0018	—0.0016	—0.0034
6 f	0.0533	25	0.4—0.03	3.8—4	0.0502	0.0493	0.0009	—0.0031	—0.0040
7 g	0.0533	25	0.4—0.02	3.8—4	0.0506	0.0493	0.0013	—0.0027	—0.0040

a) Die Lösung wurde plötzlich opaleszierend und bald danach hörte der Strom praktisch auf. Die Flüssigkeit war neutral gegen Lackmuspapier. Silberchlorid (0.0017 g) wurde aus der Flüssigkeit wieder gewonnen und auf der Kathode fand sich Silber.

b) Die Elektrolyse wurde unterbrochen beim ersten Auftreten der Opaleszenz; Lösung neutral. Kein Silber wurde in der Lösung und auf der Kathode gefunden. Bei Zusatz von Jodkalium wurde Jod frei gemacht, das durch Stärke nachweisbar war.

c) Am Ende der Elektrolyse war die Flüssigkeit schwach opaleszent und neutral gegen Lackmus. Bei Zusatz von Kaliumjodid zu einem Teil der Flüssigkeit wurde eine Spur Jod frei. Bei einem anderen Teil war Silbernitrat ohne unmittelbaren Einfluß, eine Spur Silber fand sich auf der Kathode.

d) Am Ende der Elektrolyse war die Flüssigkeit schwach opaleszent. Sie war neutral gegen Lackmus, bleichte aber langsam dessen Farbe. Beim Stehen wurde sie sauer. Mit Kaliumjodid wurde Jod frei gemacht, das 0.0010 g Chlor äquivalent war, wie man mit Thiosulfat feststellen konnte. Eine Spur Silber fand sich auf der Kathode.

e) Am Ende der Elektrolyse war die Flüssigkeit schwach opaleszent. Sie war neutral gegen Lackmus, wurde aber im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stunde sauer. Aus Kaliumjodid wurde Jod frei gemacht, in dem Rest der Flüssigkeit gab Silbernitrat nach 2 tägigem Stehen eine Silberchloridmenge, die 0.0016 g Chlor äquivalent war. Silber wurde auf der Kathode gefunden.

f) Am Ende der Elektrolyse war die Flüssigkeit schwach opaleszent. Sie war neutral gegen Lackmus, wurde aber nach $\frac{1}{2}$ Stunde sauer. Mit Kaliumjodid wurde freies Jod ausgeschieden, aus dem Rest der Lösung fällte Silbernitrat Silberchlorid, das nach 5 Tagen abfiltriert wurde und 0.0035 g Chlor entsprach. Eine Spur Silber wurde auf der Kathode gefunden.

g) Am Ende der Elektrolyse war die Flüssigkeit schwach opaleszent. Sie war gegen Lackmus neutral, wurde aber in $\frac{1}{2}$ Stunde sauer. Mit Kaliumjodid wurde Jod frei gemacht. Silbernitrat rief in dem Rest der Flüssigkeit nach 4 Tagen einen Niederschlag von Silberchlorid hervor, der 0.0036 g Chlor entsprach. Auf der Kathode wurde kein Silber gefunden.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1909.
