

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 und L. Fresenius.

Die Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber an Silberanoden hat A. H. W. Aten¹⁾ eingehend untersucht. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Am Ende der Elektrolyse sollen möglichst wenig Halogenionen in der Lösung verbleiben.

2. Das gebildete Halogensilber soll sich festhaftend an der Anode, nicht in der Lösung, niederschlagen.

3. Es soll sich nur das gewünschte Halogenid, keine andere Silberverbindung bilden.

Bildet sich an der Anode AgOH , was bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mit Amalgamkathode infolge einer geringen Zersetzung des Alkali amalgams manchmal eintritt, so ist das nicht weiter schädlich, wenn man nach Beendigung der Elektrolyse die Anode bis zur Zersetzung des AgOH erhitzt.

Wie die übrigen Bedingungen, bei deren Nichterfülltsein stets zu niedrige Werte gefunden werden, eingehalten werden können, untersucht der Verfasser mit Hilfe der Nernstschen Diffusionstheorie. Bei hinreichender Rührung wird die Konzentration der Silber- und Halogenionen im ganzen Elektrolyten dieselbe sein, nur in der nächsten Umgebung der Anode wird eine Verarmung an Halogenionen eintreten. Unter der Voraussetzung, dass die eigentliche Stromleitung von einem zweiten, im Überschuss vorhandenen Elektrolyten besorgt wird, wirkt auf die Halogenionen nur die Diffusionskraft. Es bildet sich ein Diffusionsgefälle innerhalb der Diffusionsschicht aus; unmittelbar an der Anode ist die Halogenionenkonzentration sehr niedrig, am Ende der Diffusionsschicht gleich der jeweils im Elektrolyten herrschenden Konzentration. Umgekehrt ist die Konzentration der Silberionen unmittelbar an der Anode am grössten und fällt nach dem Rande der Diffusionsschicht ab. Es werden um so mehr Silberionen in Lösung gehen, je weniger die vorhandenen Chlorionen zum Stromtransport ausreichen, und je höher dadurch das Anodenpotential steigt. Beide Diffusionsgefälle lassen sich genau berechnen, und von ihrem Verlauf hängt es nun ab, ob an irgend einer Stelle der Diffusionsschicht die Konzentration der Halogen- und

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **92**, 320 (1917).

Silberionen so gross wird, dass das Löslichkeitsprodukt überschritten und also Halogensilber ausgeschieden wird, das entweder zu Boden sinkt oder doch nur lose an der Anode haftet. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass etwa in der Diffusionsschicht abgeschiedenes Halogensilber an der Anode haften bleibt, ist jedenfalls um so grösser, je kürzer die Schicht überhaupt, je besser also die Rührung ist.

Aus den Rechnungen des Verfassers ergibt sich ein Wert für denjenigen Teil der Stromdichte, welcher zur Bildung von Halogensilber innerhalb der Diffusionsschicht führt. Im allgemeinen ergibt sich, dass das bei höheren Stromdichten immer nur ein verschwindend kleiner Betrag ist, bei geringeren Stromdichten ist die Konzentration der Halogenionen in der Lösung entscheidend; ist sie beträchtlich, so wird für alle Halogenarten bei derselben niedrigen Stromstärke die Halogensilberbildung in der Diffusionsschicht merklich. Ist dagegen die Halogenionenkonzentration in der Lösung gering, so zeigen sich charakteristische Unterschiede der einzelnen Halogene. Bei einer Cl' -Konzentration von 10^{-5} wird nur noch höchstens die Hälfte des Cl' als AgCl auf der Anode abgeschieden. Für Br' tritt das bei einer Konzentration von 10^{-6} , bei J' erst von 10^{-8} ein. Man kann also praktisch gesprochen Jod noch bei Konzentrationen abscheiden, bei denen dies für Brom und erst recht für Chlor durchaus nicht mehr möglich ist.

Weiterhin wird aus den aufgestellten Gleichungen ein Wert für den relativen Fehler, das heisst den Fehler in Prozenten des abgeschiedenen Halogensilbers aufgestellt, der sich dadurch ergibt, dass Silber von der Anode in Lösung geht und in der Diffusionsschicht Halogensilber bildet und ferner dadurch, dass die letzten Halogenmengen aus der Lösung nicht mehr abgeschieden werden können. Der Verfasser gibt Fehler-tabellen für die kleinsten möglichen Fehler für verschiedene Anfangskonzentrationen und einmal für konstante, einmal für dauernd abnehmende Konzentration der Halogenionen unmittelbar an der Anode. Er zeigt, dass es in beiden Fällen am vorteilhaftesten ist, wenn man von möglichst konzentrierten Lösungen ausgeht, und dass der Gesamtfehler am kleinsten wird, wenn man mit der Stromdichte im Verlauf der Analyse so weit heruntergeht, dass die Halogenionenkonzentration an der Anode immer in demselben Verhältnis zur Konzentration in der Lösung bleibt, was aus dem Anodenpotential zu berechnen ist, das ja einen Wert für die Konzentration c_{2a} der Ag' -Ionen an der Anode gibt, die mit der der Cl' -Ionen an der Anode c_{1a} durch die Bedingung verbunden ist: $c_{1a} \cdot c_{2a} = L$ (L = Löslichkeitsprodukt). Geht man beispielsweise von einer anfangs in bezug auf Cl' normalen Lösung aus, so ist unter diesen Bedingungen der Gesamtfehler kleiner als $0,01\%$, bei den anderen Halogenen noch geringer. Die rechnerischen Ergebnisse stehen mit den Versuchen Goldbaums¹⁾ und mit eigenen Versuchen des Verfassers in Übereinstimmung.

1) Americ. Journ. Science [4] 40, 281, 400 (1915).