

# COULOMBMETRISCHE BESTIMMUNG GERINGER JODIDMENGEN DURCH INNERE ELEKTROLYSE

Von

J. KIS und CHR. SCHEJTANOW\*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 29. Dezember 1959)

Bekanntlich bildet das Faradaysche Gesetz die Grundlage der coulombmetrischen Analyse. Spielt sich bei Elektrolysen auf der Elektrode nur ein einziger Prozeß ab, d. h., ist die Stromausnutzung 100%ig, oder liegt das Maß der Nebenprozesse innerhalb der Fehlergrenzen, dann kann die Menge des elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes bekanntlich anhand der Gleichung

$$W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot 96493}$$

berechnet werden, in der  $Q$  die gemessene Strommenge,  $M$  das Molekulargewicht des ausgeschiedenen Stoffes und  $n$  die Änderung der Elektronenzahl beim Elektrodenprozeß bedeutet.

Die coulombmetrische Bestimmung erfolgt mit Hilfe einer äußeren Stromquelle oder ohne diese durch die sogenannte innere Elektrolyse. Bei Verwendung einer äußeren Stromquelle kann wieder nach zwei Methoden, und zwar mit konstantem Potential oder mit konstanter Stromstärke gearbeitet werden.

Ein großer Vorzug der inneren Elektrolyse besteht darin, daß sie keine äußere Stromquelle benötigt und daß sich die elektromotorische Kraft der Zelle durch geeignete Wahl der Elektroden regeln läßt. Die innere Elektrolyse ist also die einfachste Methode der Durchführung einer Elektrolyse bei regeltem Potential. Ihr Nachteil besteht immerhin darin, daß sich der Elektrolyseprozeß infolge der verhältnismäßig niedrigen Spannung langsam abspielt, weshalb man sich der inneren Elektrolyse im allgemeinen bei der Bestimmung geringer Stoffmengen bedient.

Die Möglichkeit elektroanalytischer Bestimmung ohne Anwendung äußerer Stromquelle ist in dem vor 30 Jahren erschienenen Buch A. CLASSENS [1] nur als Kuriosum erwähnt. Seither hat sich die Methode der inneren Elektrolyse mit zahlreichen Modifikationen weiter entwickelt, ihre Literatur wurde

\* Chemisch-technologisches Institut, Sofia.

durch viele neue Beiträgen erweitert und dementsprechend nahm auch ihre Bedeutung beachtlich zu.

ULLGREN [2] war der erste, der (im Jahre 1868) eine elektrogravimetrische Kupferbestimmung ohne äußere Stromquelle in der Lösung eines Kupfersalzes mit Hilfe kurzgeschlossener Platin- und Zinkelektroden durchführte; dabei schied sich das Kupfer auf dem als Kathode dienenden Platintiegel ab, der gleichzeitig auch als Behälter für den Elektrolyten diente, und ULLGREN bestimmte die Änderung des Gewichts dieses Tiegels. — Man nennt dieses Verfahren der inneren Elektrolyse hauptsächlich in der angelsächsischen Literatur eben deshalb meist auch »spontane elektrogravimetrische« Methode. — Bekanntlich kann sich jedoch das Kupfer auf der Zinkelektrode auch durch unmittelbare Zementation abscheiden, zur Verhinderung dieses Vorganges muß mithin die Anode vom Kathodenraum mit Hilfe eines Diaphragmas getrennt werden. Als Anodenflüssigkeit kann hierbei z. B. verdünnte Schwefelsäure verwendet werden. ULLGREN verwendete zu diesem Zweck tierische Membrane, während sich SAND [3] später zur Isolierung der beiden Elektrodenräume eines Kollodiumsäckchens bediente. Das Diaphragma sowie die Anwendung des im Kathodenraum erforderlichen Rührers komplizieren diese Art von Elektrolysezellen und erschweren ihre Herstellung, weshalb LURJE, KOLOSSOW und TROITZKAJA [4, 5, 6] einfach Elektrolysezellen verwendeten, in denen als Kathoden Winklersche Platinnetze und als Anoden Zinkplatten benutzt wurden. Auch trennten sie die Elektrodenräume nicht voneinander. In diesem Falle muß zwar mit der Gefahr der Zementation gerechnet werden, doch lassen sich auch mit derartigen Zellen befriedigende Ergebnisse erzielen, sofern die Lösung genügend verdünnt, das Material der Anode rein und ihre Oberfläche glatt, die äußere Verbindung zwischen den Elektroden einwandfrei und schließlich die Temperatur des Elektrolyts nicht zu hoch, d. h. wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen nicht zu groß ist. Ihr großer Vorzug besteht darin, daß sie in jedem Laboratorium leicht zusammengestellt werden können.

TSCHERNICHOW [7, 8] schlug die Anwendung einer ähnlich einfachen Zelle vor, mit der Modifikation jedoch, daß er die als Anode dienende Zinkplatte unmittelbar mit einer Kollodiumschicht überzog, so daß sich ein getrennter Anolyt erübrigt. Andererseits erweist sich jedoch das Fehlen der Anodenflüssigkeit als nachteilig, weil es die Möglichkeit einer Regelung der Spannung zwischen den beiden Elektroden bzw. der Stromstärke vermindert, während das Diaphragma-Verfahren hierzu eine Möglichkeit bietet, was eben den größten Vorzug dieser Methode bildet.

Außer den bereits erwähnten Autoren befaßten sich auch zahlreiche andere mit den Methoden der Bestimmung von Metallen durch innere Elektrolyse, so z. B. TUTUNDZIČ [9], J. G. FIFE [10], B. L. CLARKE [11], N. N. EBERG [12], IPPOLITI und BURATTI [13] u. a. m.

Eine neuere Abart des Diaphragma-Verfahrens entwickelten B. SAGOR-TSCHEW, AL. LIPTSCHINSKY und CHR. SCHEJTANOW [14]. Sie verwendeten als innere Kathode ein Platindrahtnetz, als innere Anode irgendeine Metallplatte und als Diaphragma eine mit Kollodium durchtränkte Soxhletsche Extraktionshülse und mischten den Katholyt pneumatisch. Auch solche Zellen lassen sich auf einfache Weise zusammenstellen, und sie verfügen dazu über alle Vorzüge der Diaphragma-Methode. Die Soxhletsche Hülse als Diaphragma ermöglicht die Anwendung elektronegativer Metallamalgame als Anode oder die Verwendung etwa eines  $\text{PbO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$  Breies als Kathode. Mit Hilfe einer Natriumamalgam-Anode kann z. B. Zink bestimmt werden [14], während die Anwendung von  $\text{PbO}_2$  beispielsweise durch innere Elektrolyse die Bestimmung von Elementen gestattet, die sich auf der Anode als Oxyde abscheiden (z. B.  $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$ ;  $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}$ ).

Das analytische Anwendungsgebiet der inneren Elektrolyse läßt sich erweitern, wenn in den Stromkreis der Zelle ein Coulombmeter eingeschaltet wird. Es können auf diese Weise auch Stoffe bestimmt werden, die sich auf der Elektrode nicht abscheiden, oder bei denen die Zusammensetzung des abgeschiedenen Niederschlags nicht bekannt oder nicht genau stöchiometrisch ist.

So lassen sich z. B.  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen nach Oxydation zu  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bestimmen, obgleich die Zusammensetzung des entstandenen Niederschlags nicht bekannt bzw. veränderlich ist. Nach früheren Untersuchungen Schejtanows zeigte das Gewicht des abgeschiedenen Niederschlags bei der Bestimmung von 5–10 mg Mangan Abweichungen bis 100% vom theoretischen Wert, während sich die Strommenge bei Bestimmung mit einem Silber-Mikrocoulbometer bis höchstens 5% änderte.

In vorliegender Arbeit soll nun über die coulombmetrische Bestimmung geringer Jodidmengen durch innere Elektrolyse berichtet werden. Die Elektrodenreaktion spielt hier nach der Gleichung



ab, und nach dem Faradayschen Gesetz wird zur Abscheidung von 1  $\gamma$   $\text{J}_2$  eine Strommenge von 760 Mikrocoulomb benötigt.

Wir führten die Oxydation der Jodidionen in der Liptschinskij—Jordanowschen inneren Elektrolysezelle durch;

die innere Anode war ein Winklersches Platindrahtnetz, als innere Kathode diente ein  $\text{PbO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$  Brei, der in die als Diaphragma dienende, mit Kollodium durchtränkte Soxhletsche Hülse gefüllt war (*Abb. 1*). Liptschinskij verwendete eine solche Zelle zum Nachweis von Jodid und Bromid nebeneinander.

Die Soxhletsche Hülse wurde präpariert, indem wir sie einige Male in ätherische Kollodiumlösung tauchten und trocknen ließen, wodurch die Wand halbdurchlässig wurde; dann ließen wir sie über Nacht in 10%iger  $\text{KNO}_3$ -Lösung stehen. Die Hülse wurde nun mit  $\text{PbO}_2$  gefüllt, nachdem in die Mitte als Ableitung ein Graphitstab eingebettet worden war, worauf das  $\text{PbO}_2$  schließlich mit Schwefelsäure angefeuchtet wurde.

Als indifferenten Elektrolyt dienen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -,  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen, deren Volumen etwa 50 ccm betrug, während von der zu untersuchenden jodidhaltigen Lösung Mengen von

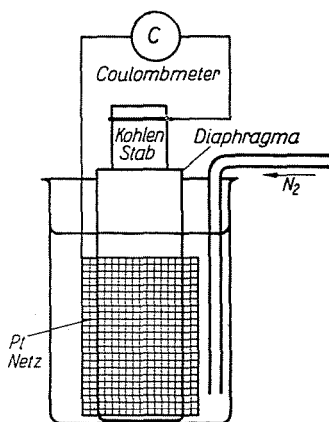


Abb. 1. Einrichtung für die innere Elektrolyse

1–10 ccm verwendet wurden. Unseren Erfahrungen gemäß fließen noch ziemlich starke Ströme selbst in »indifferenten Elektrolyten«, die aus analytisch reinen Chemikalien mit bidestilliertem Wasser hergestellt wurden, weshalb eine Reinigung der Lösung vor Zugabe der zu untersuchenden Lösung unbedingt erforderlich ist. Der Grundelektrolyt wurde auf elektrolytischem Wege gereinigt, d. h. die Elektroden wurden nach Einfüllen der Lösung kurzgeschlossen, und die Abnahme der Stromstärke auf  $1 \mu\text{A}$  abgewartet. Die konstante Stromstärke unter  $1 \mu\text{A}$  nennen wir Reststrom; ist dieser Wert erreicht, dann kann die Lösung als rein betrachtet werden. Der elektrolytische Reinigungsprozeß wird durch Jodidionen beschleunigt, man wird daher in den Grundelektrolyten während des Reinigungsprozesses zweckmäßig 4–5-mal je 1–2 ccm Lösung mit einem Jodidgehalt von 1 mg einbringen. Die so gereinigte indifferente Elektrolytlösung kann zu Bestimmungen 30–40mal verwendet werden. Ist der Grundelektrolyt rein, dann ist die Abnahme der Stromstärke bei der Bestimmung von Jodidionen durch den auf Abb. 2 gezeigten  $i \leftrightarrow t$  Zusammenhang charakterisiert, ist er jedoch nicht genügend rein, so nimmt die  $i \leftrightarrow t$  Kurve einen hiervon abweichenden Verlauf (Abb. 3).

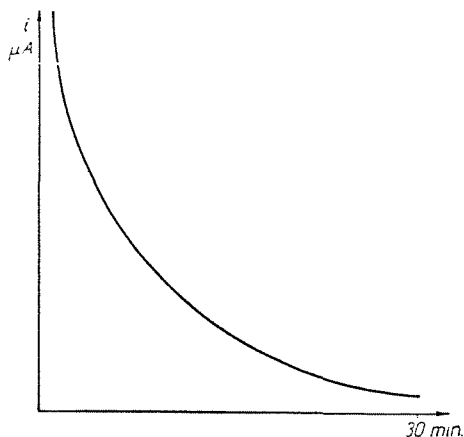


Abb. 2. Strom-Zeitkurve einer Jodid-Bestimmung in gut gereinigter Grundlösung

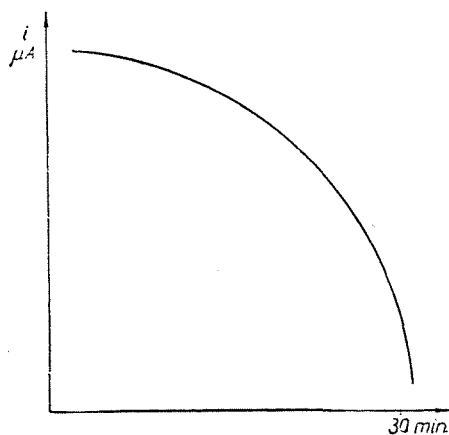


Abb. 3. Strom-Zeitkurve einer Jodid-Bestimmung in einer ungenügend gereinigten Grundlösung

Aus der Art der Abnahme der Stromstärke läßt sich also feststellen, ob die Elektrolyse normal verläuft oder nicht.

Nach unseren Erfahrungen dauert die Elektrolyse sowohl in zu sehr verdünnten, als auch in zu hoch konzentrierten Lösungen länger. Bei gleicher Konzentration nimmt jedoch die Reinigung der Lösung im Falle von Ammonitrat und Schwefelsäure längere Zeit in Anspruch. Auf Grund dieser Beobachtungen führten wir die Bestimmungen in 2%iger  $\text{KNO}_3$ -Lösung durch.

Durch Rühren der Lösung kann die Stromstärke auf das 2—3fache erhöht und damit die Zeitdauer der Elektrolyse herabgesetzt werden. Wir rührten die Lösung pneumatisch mit Stickstoff; die Gasgeschwindigkeit betrug 100—120 Blasen je Minute.

Die Menge des aus der Lösung abgeschiedenen Jods bestimmten wir durch Messen der im Laufe der Elektrolyse durchgeflossenen Strommenge.

Die Strommenge wurde mit dem durch PROSZT und POÓS [15] entwickelten Mikrocoulombmeter gemessen. Wir hielten diese Vorrichtung zur Durchführung unserer Messungen auf Grund jener guten Ergebnisse für geeignet, die mit ihr auf dem Gebiete der Polarocoulombmetrie [15] und bei der Bestimmung der im Laufe elektrochemischer Reaktionen sich einstellenden Änderungen der Elektronenzahl [16] erreicht wurden.

Das erwähnte Mikrocoulombmeter ist im Prinzip ein Wasserstoffgas-Coulombmeter, das dank der auf dem dilatometrischen Prinzip beruhenden Ablesung eine große Genauigkeit und Empfindlichkeit gewährleistet. Seine Kathode ist ein mit Wasserstoff gesättigtes Platinmoor, als Anode dient  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  und als Elektrolyt eine  $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Der wichtigste Vorzug dieser Vorrichtung besteht jedoch darin, daß die elektromotorische Kraft der Zelle infolge der gut definierten Elektrodenpotentiale konstant ist ( $680 \pm 2 \text{ mV}$ ) daß sie sich also genau kompensieren läßt. Der Vorzug dieser Vorrichtung anderen Coulombmetern gegenüber besteht also darin, daß sich in Reihe geschaltet mit jener Zelle, in der die Bestimmung durchgeführt wird, das Potential der Arbeitselektrode nicht verändert; infolge des inneren Widerstandes des Coulombmeters kommt es lediglich zu einem ohmschen Spannungsabfall. Der innere Widerstand des von uns verwendeten Coulombmeters betrug  $500 \Omega$ . Der Spannungsabfall beträgt hier also bei einer Stromstärke unter  $10^{-4} \text{ A}$  weniger als  $50 \text{ mV}$ . Die Empfindlichkeit dieses Coulombmeters betrug  $4 \cdot 10^{-4} \text{ coul/mm}$ .

Die Jodidbestimmung wurde auf Grund der bisher beschriebenen Erfahrungen folgendermaßen durchgeführt: Wir bestimmten zuerst die dem Reststrom entsprechende Strommenge in der gereinigten »Grundlösung« — in diesem Falle 2%ige  $\text{KNO}_3$ -Lösung —, d. h. wir elektrolysierten die reine Lösung eine bestimmte Zeit — z. B. 10 Minuten — lang und bestimmten die Verschiebung des Coulombmetermeniskus. Nach Unterbrechung des Stromkreises wurde ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Lösung der Zelle zugefügt und der Stromkreis nach Ablesen des Meniskus nach dem in Abb. 1 gezeigten Schema erneut geschlossen. Nach 20 Minuten wurde der Meniskus erneut abgelesen, worauf alle 5 Minuten weitere Ablesungen erfolgten, bis die Verschiebung des Meniskus in der Zeiteinheit konstant war, d. h. nur mehr der Reststrom floß. Von der im Laufe der Bestimmung durchgeflossenen Strommenge wurde der dem Reststrom entsprechende Teil in Abzug gebracht. Nach Multiplikation der so erhaltenen Strommenge mit dem elektrochemischen Äquivalent des Jods erhielten wir den Jodidionengehalt der eingemessenen Lösungsmenge. Die Ergebnisse einer solchen Bestimmungsserie sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Einwaage J <sup>-</sup> γ	Meniskus- verschiebung des Coulombmeters mm	Gefunden J <sup>-</sup> γ	Abweichung	Relativer Fehler %
12,1	24	12,8	+ 0,7	5,8
12,1	24	12,8	+ 0,7	5,8
12,1	25	13,3	+ 1,2	10,0
12,1	24	12,8	+ 0,7	5,8
12,1	25	13,8	+ 1,2	10,0
12,1	25	13,8	+ 1,2	10,0
30,2	56,4	30,0	- 0,2	0,62
30,2	58	30,9	+ 0,7	2,3
30,2	58	30,9	+ 0,7	2,3
30,2	56	29,8	- 0,44	1,3
30,2	56	29,8	- 0,4	1,3
30,2	56	29,8	- 0,4	1,3
30,2	55	29,3	- 0,9	3,0
30,2	55	29,3	- 0,9	3,0
30,2	55	29,3	- 0,9	3,0
37,8	72	38,3	+ 0,5	1,3
37,8	72	38,3	+ 0,5	1,3
75,6	141	75,1	- 0,5	0,6
75,6	146	77,5	+ 1,1	1,4
75,6	144	76,6	+ 1,0	1,3

Wie aus den Daten dieser Tabelle hervorgeht, beträgt der maximale Fehler bei einer Jodidmenge von weniger als 30 γJ<sup>-</sup> nur 1 γ. Bei größeren Mengen, etwa zwischen 30 und 100 γ, liegt der relative Fehler unter 3%, ist also der Genauigkeit des Coulombmeters gleich. Die Bestimmung geringer Jodidmengen (unter 100 γ) kann also mit dem durch uns vorgeschlagenen Verfahren im allgemeinen mit größerer Genauigkeit innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit (ca. 30—35 Minuten) durchgeführt werden, als nach den üblichen Mikromethoden. Das Verfahren ist natürlich nur dann brauchbar, wenn die Lösung keine fremde Stoffe enthält, die unter den gegebenen Umständen elektrolytisch gleichfalls oxydiert werden können.

Herrn Prof. Dr. J. Proszk, der uns die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglichte, sie mit anspornendem Interessen verfolgte und der mit wertvollen Ratschlägen zu ihrem Gelingen beitrug, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

### Zusammenfassung

Verfasser arbeiteten eine auf dem Prinzip der inneren Elektrolyse beruhende coulombmetrische Methode zur Bestimmung geringer Jodidmengen aus. Die Bestimmung wurde in der LIPTSCHINSKI—JORDANOWSchen Elektrolysezelle durchgeführt. Die zur Oxydation des Jodids zu Jod erforderliche Strommenge wurde mit Hilfe des durch PROSZT und POÓS entwickelten Mikrocoulombmeters gemessen. Mit der Methode können 30—100  $\gamma$  Jodid innerhalb einer Zeit von ca. 30 Minuten mit einem relativen Fehler von weniger als 3% bestimmt werden.

### Literatur

1. CLASSEN, A.: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. (1927).
2. ULLGREN, CL.: Z. analytische Chemie **7**, 442 (1868).
3. SAND, H. J. J.: Analyst **55**, 309 (1930); **56**, 90 (1931).
4. KOLOSSOW, W. I. u. LURJE, J. J.: Z. analytische Chemie **107**, 34 (1936).
5. LURJE, J. J. u. TROITZKAJA, M. I.: Betriebs-Lab. (russ.) **12**, 1420 (1936). **1**, 33. (1937).
6. LURJE, J. J. u. GINSBURG, L. B.: Betriebs-Lab. (russ.) **1**. (1938); **5**, 535 (1938). Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9** (1937).
7. TSCHERNICHOW, J. A. u. STUTZER, E. B.: Betriebs-Lab. (russ.) **8**, 801 (1939); **5—6**, 531 (1940); **7**, 7 (1940).
8. TSCHERNICHOW, J. A. u. BOLSCHAKOWA, G. A.: Betriebs-Lab. (russ.) **14**, 3 (1948).
9. TUTUNDZIČ, P.: Z. anorg. allg. Chemie **190**, 59 (1930); **237**, 38 (1938).
10. FIFE, J. G. u. TORRANCE, S.: Analyst **62**, (1937).
11. CLARKE, B. L., WOOTEN, L. A. u. LUCKE, C. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 411 (1936).
12. EBERG, N. N.: Betriebs-Lab. (russ.) **7**, 239 (1938).
13. IPOLITTI, P.—BURATTI: L'Aluminio **8**, (1959).
14. SAGORTSCHEW, B., LIPTSCHINSKY, AL. u. SCHEJTANOW, CHR.: Journ. prakt. Chem. **4**. R. Bd. **3**. 40 (1956).
15. SAGORTSCHEW, B., LIPTSCHINSKY, AL. u. SCHEJTANOW, CHR.: Journ. prakt. Chem. **4**. R. Bd. **4**. 241 (1957).
16. PROSZT, J. u. POÓS, L.: Periodica Polytechnica **1**, 25 (1957).
17. PROSZT, J., POÓS, L. u. KIS, J.: Coulombmetrische Methoden in der Polarographie. Vorlesung auf der 2. Tschechoslowakisch-ungarischen Polarographischen Konferenz in Prag (1958).

J. KIS

CHR. SCHEJTANOW

Budapest XI. Gellért tér 4.