

# Eine neue jodometrische Chloridbestimmung, sowie Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid in Gegenwart von Cyanid.

Von

**R. Berg.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

## Allgemeiner Teil.

Zur Bestimmung von Jodiden und Bromiden besitzen wir, abgesehen von den neuerdings empfohlenen potentiometrischen Methoden, ein jodometrisches Verfahren, welches darauf beruht, dass Jodide und Bromide neben Chloriden in Gegenwart von Cyanionen in saurer Lösung durch Oxydationsmittel in Jod- bzw. Bromcyan übergeführt werden, die nach C. Me i n e k e<sup>1)</sup> und T. E w a n<sup>2)</sup> mit Thiosulfat gemessen werden können.

Auf diesem Prinzip beruhen die maßanalytischen Methoden zur Bestimmung von Jodiden und Bromiden von N. M c C u l l o c h<sup>3)</sup>, R. L a n g<sup>4)</sup> und neuerdings von G. A l s t e r b e r g<sup>5)</sup>, wobei Manganit, Permanganat, Jodat und Nitrit als Oxydationsmittel zur Anwendung gelangen.

Die Methode gestattet nicht die Bestimmung von Chloriden. Sie versagt ferner bei der Halogenbestimmung in Jodiden und Bromiden organischer Basen, wie sie neuerdings vielfach bei der Abscheidung von Metallen in Form von Komplexverbindungen erhalten werden. Nur die Jodidbestimmung ist in solchen Fällen möglich, und zwar nur mit Hilfe von Jodat als Oxydationsmittel, die übrigen sind aus naheliegenden Gründen unbrauchbar. Die nachfolgend beschriebene Methode zur jodometrischen Bestimmung von Chloriden, Bromiden und Jodiden ist gerade aus dem Bedürfnis nach einer geeigneten Methode zur Unter-

1) Ztschrift. f. anorg. Chem. **2**, 157 (1892); vergl. diese Ztschrift. **35**, 567 (1896).

2) Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 1130 (1906).

3) Chem. News **60**, 259 (1891); vergl. diese Ztschrift. **31**, 700 (1892).

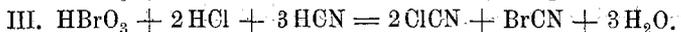
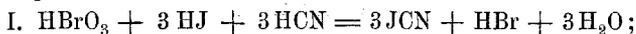
4) Ztschrift. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229 (1925) u. **144**, 75 (1925); vergl. diese Ztschrift. **67**, 42 (1925/26).

5) Biochem. Ztschrift. **166**, 1 (1925).

suchung komplexer Metallhalogenide organischer Basen hervorgegangen.

Eine solche fand ich bei dem Ersatz der obengenannten Oxydationsmittel durch die Bromsäure. Dieses den meisten anderen an energischer Wirkung überlegene Oxydationsmittel gestattet sogar, eine im Prinzip gleichartige jodometrische Chloridbestimmung auszuführen.

Die Einwirkung der Bromsäure auf Jod-Brom- und Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Blausäure verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ im Sinne folgender Gleichungen:



Eine Gefahr, dass das bei der Einwirkung von Bromsäure auf Jodide entstehende Bromid im Sinne der Gleichung II in Bromcyan übergeht, besteht, so lange noch Jodidionen vorhanden sind, nicht, da Bromcyan durch Jodwasserstoffsäure in Jodecyan verwandelt wird (s. u.). Es wird daher der Endpunkt der Reaktion I auch in Gegenwart grösserer Bromidmengen bei geeigneter Arbeitsweise durch das Verschwinden der Jodstärkefärbung scharf angezeigt.

Das gleiche gilt auch für die Einwirkung der Bromsäure auf Bromide in Gegenwart von Chloriden. Auch hier erfolgt die Bildung von Chlore cyan nur dann, wenn das gesamte Bromid oxydiert ist.

Die Überführung der Bromide in Bromcyan erfordert eine grössere Säurekonzentration und die Anwendung eines geringen Überschusses an Bromsäure, um die Reaktion quantitativ zu gestalten.

Noch viel schwieriger erfolgt die Oxydation der Chloride zu Chlorcyan. Hier ist der Reaktionsverlauf ein so langsamer, dass es auch in stark saurer Lösung eines mehrfachen Überschusses an Oxydationsmittel und einer längeren Einwirkungsdauer, selbst bei erhöhter Temperatur, bedarf.

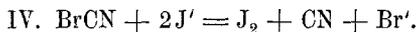
Der Überschuss an Bromat muss also bei den Bromid- und Chloridbestimmungen entweder zurückgemessen oder auf irgend eine Weise zerstört werden, um die Bestimmung des entstandenen Bromcyans zu ermöglichen.

Die übliche jodometrische Bromatbestimmungsmethode ist im vorliegenden Falle naturgemäß nicht möglich. Auch Versuche, mit Hilfe

von Reduktionsmitteln den Überschuss an Bromat zu bestimmen oder zu zerstören, misslangen bei Anwesenheit von Blausäure.

Sehr geeignet zur Zerstörung des Bromatüberschusses erwies sich dagegen eine bromwasserstoffsäure Lösung von Anilin, Sulfanilsäure, Phenol und p-Phenolsulfosäure. Das frei werdende Brom wird bei geeigneter Arbeitsweise von den genannten Verbindungen so rasch aufgenommen, dass es auch bei Gegenwart von Cyanionen nicht zur Bildung von Bromcyan kommt.

Nach Zerstörung der überschüssigen Bromsäure lässt sich das entstandene Bromcyan ohne Schwierigkeit nach T. Evan<sup>1)</sup> nach folgender Gleichung jodometrisch bestimmen:



Das bei der Einwirkung von Bromsäure auf Chloride neben Bromcyan entstandene Chlorcyan setzt sich mit Jodwasserstoffsäure unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht um.

Der Weg zur Bestimmung von Jodiden neben Bromiden, bezw. Chloriden ergibt sich ohne weiteres aus dem vorher Gesagten.

Dass auch die Bestimmung von Bromiden neben Chloriden, sowie eine Bestimmung der drei Halogenide nebeneinander möglich ist, beruht darauf, dass, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeit der Bromcyan- und Chlorcyanbildung ausserordentlich verschieden ist. Bei geeigneter Säurekonzentration und Verwendung eines geringen Bromatüberschusses wird nur das Bromid, nicht aber das gleichzeitig anwesende Chlorid oxydiert.

Dass endlich die Bestimmung der drei Halogenide neben Blausäure möglich ist, liegt im Prinzip der beschriebenen Methode.

### Spezieller Teil.

#### I. Allgemeine Bemerkungen.

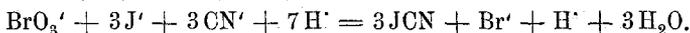
Die im nachfolgenden benutzten Lösungen und Reagenzien wurden in möglichster Reinheit (Kahlbaumsche Präparate „zur Analyse“, bezw. „mit Garantieschein“) verwendet und nach bewährten Methoden auf ihre Richtigkeit geprüft, bezw. ohne Korrekturfaktoren eingestellt. Die  $\frac{1}{100}$ -Lösungen wurden durch Verdünnen der  $\frac{1}{10}$  auf das zehnfache Volumen hergestellt. Da der Normalitätswert der zur Oxydation verwendeten Kaliumbromatlösung, je nach dem zu bestimmenden Halogen, entsprechend den obigen Gleichungen I, II und III wechselt, so wurde übersichtshalber in allen Fällen eine Lösung verwendet, die eine dem Verhältnis  $\text{BrO}_3' : 6\text{J}'$  entsprechende Menge  $\text{KBrO}_3$ , d. h. 2,7887 g im Liter für eine  $\frac{1}{10}$ -Lösung enthielt, und auf den

1) a. a. O.; siehe auch R. Lang, a. a. O.

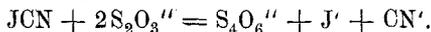
jeweiligen Fall umgerechnet. Bei den im weiteren beschriebenen Titrationen wurde der Flüssigkeitsstand auf 0,05 *ccm* der Bürettenskala, d. h. auf einen Tropfen Genauigkeit abgelesen. Die Titrationsgeschwindigkeit muss zur Erzielung brauchbarer Resultate genau eingehalten werden.

## II. Bestimmung von Jodiden.

Die Bestimmung von Jodiden verläuft nach den unten angegebenen Arbeitsbedingungen glatt, entsprechend der Gleichung:



Das gebildete Jodcyan kann ausserdem mit Thiosulfat nach C. Meinelke<sup>1)</sup> zurückgemessen werden:



Abgesehen von zahlreichen Methoden zur Bestimmung reiner Jodide, besitzt die maßanalytische Chemie die äusserst exakten Methoden von R. Lang<sup>2)</sup>, die neuerdings von J. M. Kolthoff<sup>3)</sup> zur Mikrotitration von Jodiden ausgearbeitet wurden, sowie die von G. Alsterberg<sup>4)</sup>, die auch gestatten, Jodid in Gegenwart von Bromid, dessen Gehalt eine bestimmte Konzentration jedoch nicht übersteigen darf, zu bestimmen.

Diese Einschränkung fällt bei der vorliegenden Methode fort. Die nachfolgenden Bestimmungen wurden daher nur in Gegenwart grosser Mengen Bromid und Chlorid gegenüber verhältnismäßig geringen Jodidmengen ausgeführt.

Die Bestimmungen in  $\frac{n}{10}$ -Jodidkonzentration erfolgten in Gegenwart von je 6 *g* Kaliumbromid und 6 *g* Natriumchlorid, die in  $\frac{n}{100}$ -Jodidkonzentration von je 3 *g* Bromid und 3 *g* Chlorid. Bei der Titration in salzsaurer Lösung erübrigt sich natürlich der Kochsalzzusatz.

### *Arbeitsvorschrift.*

Die Lösung der Halogenide in 60—70 *ccm* Wasser wird mit 5—10 *ccm* n-KCN-Lösung versetzt und durch Zusatz von Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure auf eine Säurekonzentration von 30, bzw. 15, bzw. 5—10 % gebracht. Nach Zusatz von Stärkelösung wird tropfenweise (im Anfang 1—2, gegen Ende 1 Tropfen pro Sekunde) mit  $\frac{n}{10}$ -KBrO<sub>3</sub>-Lösung bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion titriert. Unmittelbar darauf kann eine Thiosulfattitration folgen.

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Mikrochemie 3, 75 (1920); durch Chem. Zentrbl. 97, I, 1858 (1926).

<sup>4)</sup> a. a. O.

1 *ccm* der  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromat- oder Thiosulfatlösung entspricht nach obiger Gleichung 0,5 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Jodidlösung.

Tabelle I.

Ausgeführt in	Angewandt	Verbrauch an		Gefunden
	$\frac{n}{10}$ -KJ <i>ccm</i>	$\frac{n}{10}$ -KBrO <sub>3</sub> <i>ccm</i>	$\frac{n}{10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>ccm</i>	$\frac{n}{10}$ -KJ <i>ccm</i>
phosphor- saurer Lösung	5,00	10,10	10,05	5,04
	10,00	19,95	20,00	9,99
	15,00	30,10	29,95	15,01
	20,00	39,95	—	19,98
schwefel- saurer Lösung	5,00	10,05	10,00	5,03
	10,00	20,10	—	10,05
	15,00	30,05	30,10	15,04
	20,00	40,10	40,10	20,05
salzsaurer Lösung	5,00	10,05	9,90	4,99
	10,00	20,15	20,10	10,06
	15,00	29,90	29,95	14,97
	20,00	40,15	—	20,08

Die Brauchbarkeit der Methode, selbst zur Bestimmung ganz geringer Mengen Jodid, neben grossen Mengen Bromid und Chlorid, beweist die Tabelle II, bei der eine  $\frac{n}{100}$ -Jodidlösung zur Verwendung gelangte.

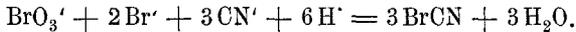
Tabelle II.

Angewandt	Verbrauch an		Gefunden
	$\frac{n}{100}$ -KJ <i>ccm</i>	$\frac{n}{100}$ -KBrO <sub>3</sub> <i>ccm</i>	$\frac{n}{100}$ -KJ <i>ccm</i>
1,00	2,05	2,20	1,07
2,00	4,00	3,90	1,98
2,50	5,05	—	2,53
3,00	6,10	6,20	3,08
4,00	8,05	8,15	4,06
5,00	10,00	—	5,00
7,00	14,10	14,25	7,07
9,00	18,05	17,80	8,97
10,00	20,20	—	10,10
15,00	29,90	—	14,95
20,00	40,10	—	20,05

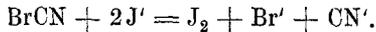
Die Titration erfolgte in Gegenwart von 5—10 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -KCN-Lösung und ca. 3 *g* Kaliumbromid in salzsaurer Lösung mit  $\frac{n}{100}$ -Kaliumbromatlösung.

### III. Bestimmung von Bromiden.

Die Einwirkung von Bromat auf Bromid in saurer Lösung verläuft in Gegenwart von Cyanionen nach folgender Gleichung:



Das entstandene Bromcyan wird nach Zerstörung der überschüssigen Bromsäure durch bromwasserstoffsäures Anilin jodometrisch nach folgender Gleichung bestimmt:



Voraussetzung für diese Bestimmungsweise ist naturgemäß, dass weder Jod- noch Bromcyan, noch auch das nach dieser Methode freiwerdende Jod unter den angegebenen Bedingungen mit Anilin reagieren. Dass diese Voraussetzung in der Tat zutrifft, zeigen die Versuche I bis III. Aus dem Versuch IV geht ferner hervor, dass bei der Einwirkung von Bromsäure auf Br-Ionen in Gegenwart von Anilin und grösseren Mengen Cyanionen kein Bromcyan gebildet wird, sondern das freiwerdende Brom quantitativ vom Anilin aufgenommen wird.

Versuch I beweist, dass Jodcyan mit Anilin in saurer Lösung nicht reagiert.

Je 6,80 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -JCN-Lösung, 50 *ccm* 10%ige Anilinchlorhydratlösung und 40 *ccm* Schwefelsäure (1:2) wurden  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{1}{2}$  Stunde vor Licht geschützt stehen gelassen. Bei der jodometrischen Jodcyanbestimmung wurden nach dieser Einwirkungsdauer 6,75 und 6,85 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat verbraucht.

Versuch II soll die Beständigkeit des Bromcyans gegenüber Anilin zeigen.

12,50 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -, bzw. 19,50 *ccm*  $\frac{n}{100}$ -Bromcyanlösung, mit 50 *ccm* 10%iger Anilinchlorhydratlösung und 40 *ccm* Schwefelsäure (1:2) versetzt, verbrauchten nach einer halbstündigen Einwirkungsdauer 12,50 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -, bzw. 19,30 *ccm*  $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung.

Versuch III. Eine verdünnte Jodlösung wirkt nicht auf Anilin ein.

Gemische von 50 *ccm* 10%iger Anilinchlorhydratlösung, mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:2) angesäuert und mit je 20,00 *ccm*  $\frac{n}{100}$ -Jodlösung versetzt, entsprachen nach 15, 30, bzw. 60 Min. Einwirkungsdauer 20,05, 20,10 und 19,85 *ccm*  $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung.

Versuch IV zeigt, dass bei Einwirkung von Bromsäure auf Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Anilin und Cyanionen kein Bromcyan entsteht.

Je 20 ccm 10%iger Anilinchlorhydratlösung wurden mit 20 ccm ca.  $\frac{n}{10}$ -KCN-Lösung und mit je 2,5, 5,00, 10,00 und 15,00 ccm  $\frac{n}{10}$ -KBr-Lösung versetzt. Nach dem Ansäuern mit 50 ccm 20%iger Schwefelsäure wurde tropfenweise mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromatlösung bis zum Auftreten der Indophenolfärbung versetzt; unmittelbar darauf wurde der Bromatüberschuss durch Zusatz von ca. 0,5 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, zerstört. Nach 3 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen; es ergab sich ein Verbrauch an  $\frac{n}{10}$ -Bromat für vorhandenes Bromid von 7,85, 15,4, 30,6 und 45,5 ccm. Daraus berechnet sich der gefundene Bromidgehalt in  $\frac{n}{10}$ -ccm ausgedrückt zu: 2,62, 5,13, 10,20 und 15,17. Die geringen Überwerte der gefundenen Bromidmengen gegenüber den gegebenen erklären sich durch den zur Bildung der Indophenolfärbung erforderlichen Mehrverbrauch an Bromatlösung<sup>1)</sup>. Eine bei dieser Arbeitsweise event. entstandene Bromcyanbildung würde sich durch Unterwerte der erhaltenen Resultate bemerkbar machen, da bei obigen Titrationen der Überschuss an Bromat jodometrisch bestimmt wurde.

#### *Arbeitsvorschrift.*

Die Lösung der Bromide in 50—60 ccm Wasser wird nach Zusatz von 10 ccm einer ca. n-Cyankaliumlösung auf eine 10—15%ige Salzsäurekonzentration gebracht und mit  $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromatlösung<sup>2)</sup> tropfenweise (1—2 Tropfen pro Sekunde) bis zum Verschwinden der durch vorübergehend auftretendes freies Brom bewirkten Gelbfärbung versetzt. Unmittelbar darauf wird ein Gemisch von 20 ccm 10%iger Anilinchlorhydratlösung und 10 ccm einer ca.  $\frac{n}{10}$ -Bromkaliumlösung rasch hinzugefügt und nach  $\frac{1}{2}$ —1 Minute, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, das freiwerdende Jod mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung tropfenweise bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion titriert.

1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung entspricht  $\frac{1}{3}$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Bromatlösung.

<sup>1)</sup> Im Verlaufe der unten beschriebenen Bestimmungen, bei denen zur Zerstörung der Bromsäure überschüssiges Anilimbromhydrat verwendet wird, tritt diese Nebenreaktion nicht auf.

<sup>2)</sup> Die verwendete Bromatlösung braucht nicht genau eingestellt zu sein, da nur das gebildete Bromcyan, nach Zerstörung des Überschusses an  $\text{BrO}_3$ , gemessen wird.

Tabelle III.

Angewandt $\frac{n}{100}$ -KBr <i>ccm</i>	Menge der zugesetzten ca. $\frac{n}{100}$ -KBrO <sub>3</sub> <i>ccm</i>	Verbrauch an $\frac{n}{100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für BrCN-Titration <i>ccm</i>	Gefunden $\frac{n}{100}$ -KBr <i>ccm</i>
1,00	5	3,05	1,02
2,00	10	6,10	2,03
4,00	15	12,20	4,07
6,00	20	18,15	6,05
10,00	32	29,90	9,97
12,50	40	37,80	12,60
15,00	47	45,30	15,10

Auch die Titration geringer Mengen ( $\frac{n}{100}$ ) Bromid lässt sich nach obiger Vorschrift durchführen. Zweckmäßig ist es bei der Messung des gebildeten Bromcyans mit Hilfe von  $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat, dasselbe am Ende der Titration (an der violetten Farbe der Jodstärke erkennbar) schnell im Überschuss zuzugeben und mit  $\frac{n}{100}$ -Jodlösung den Überschuss zurückzutitrieren.

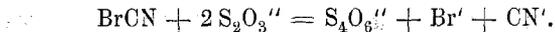
Tabelle IV.

Angewandt $\frac{n}{100}$ -KBr <i>ccm</i>	Menge der zugesetzten ca. $\frac{n}{100}$ -KBrO <sub>3</sub> <i>ccm</i>	Verbrauch an $\frac{n}{100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für BrCN-Titration <i>ccm</i>	Gefunden $\frac{n}{100}$ -KBr <i>ccm</i>
1,50	12	4,65	1,55
2,50	12	7,20	2,40
3,00	12	9,50	3,17
5,00	19	15,50	5,17
6,00	25	18,40	6,13
8,00	35	24,25	8,08
10,00	37	29,60	9,87
15,00	50	46,00	15,33

Ausser auf jodometrischem Wege lässt sich das Bromcyan, ähnlich wie das Jodcyan, mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmen. Der Vorgang wird von A. Kurtenacker<sup>1)</sup>, der sich mit dem Chemismus, nicht

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. 116, 243 (1921).

aber mit der analytischen Anwendung der Reaktion, befasst hat, analog der Einwirkung von Thiosulfat auf Jodecyan, formuliert:



Wie aus eigenen diesbezüglichen Versuchen hervorgeht, verläuft die Reduktion von Bromcyan mittels Thiosulfats, analog der JCN-Reduktion, zwar nicht momentan, jedoch schnell genug, um die analytische Auswertung dieser Reaktion zu ermöglichen.

Während bei der Jodeyantitration das Verschwinden der Jodstärkefärbung den Endpunkt der Reaktion anzeigt, besitzt die maßanalytische Chemie z. Zt. noch keinen mit Brom ähnlich exakt reagierenden Indikator. Hier muss also der Überschuss an Thiosulfat durch einen geeigneten Indikator sichtbar gemacht werden.

Zur Erkennung des Thiosulfatüberschusses fand ich im Methylenblau<sup>1)</sup> den geeigneten Endanzeiger, da dieser Farbstoff durch Thiosulfat in saurer Lösung zur farblosen Leukoverbindung reduziert wird.

Bestimmung des Bromcyans in saurer Lösung mit Thiosulfat und Methylenblau als Indikator.

4,60, 9,20, 18,40 und 23,50 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Bromcyanlösung (jodometrisch gemessen) wurden durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure auf eine ca. 1,5—2 *n*-Säurekonzentration gebracht und mit einer verdünnten wässrigen Methylenblaulösung bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt. Darauf wurde  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung so lange zugetropft, bis die Indikatorfärbung zu verblassen begann oder ganz verschwand. Die Menge des dabei zur Entfärbung erforderlichen Überschusses an  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat beträgt 4—6 *ccm*. Der Thiosulfatüberschuss wurde unmittelbar darauf durch rasches Zufließenlassen überschüssiger  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bis zur Gelbfärbung gebunden und der Jodüberschuss nunmehr mit Thiosulfat bis zum Auftreten der ursprünglichen Methylenblaufärbung zurückgemessen. Ein Stärkezusatz kann dabei in Wegfall kommen. Gefunden wurden statt der gegebenen: 4,57, 9,13, 18,35 und 23,41 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Bromcyanlösung.

Beispiel einer Bromcyantitration mit Thiosulfat in Gegenwart von Anilin.

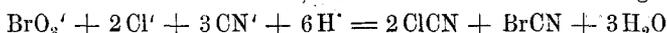
20 *ccm* Bromcyanlösung, entsprechend 22,90 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung (jodometrisch gemessen), wurden mit ca. 25 *ccm* 10%iger Anilinchlorhydrat-

<sup>1)</sup> Von E. Knecht und Eva Hibbert [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3826 (1907); vergl. diese Ztschrft. **47**, 426 (1908)] zur Bestimmung von Hydro-sulfitt empfohlen.

lösung versetzt und durch Salzsäure auf ca. 1,5 n-Säurekonzentration gebracht. Bei der darauffolgenden Titration mit Thiosulfat wurden bis zum Verschwinden der Methylenblaufärbung 28,10 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung verbraucht. Nach Zusatz von 6,04 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wurde der Überschuss der letzteren mit 0,75 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet sich die gefundene Menge an  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat für die Bromcyantitration zu 22,81 *ccm* statt der jodometrisch gemessenen von 22,90 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

#### IV. Bestimmung von Chloriden.

Die Methode beruht darauf, dass das nach der Gleichung



gebildete Bromcyan in der oben angegebenen Weise jodometrisch bestimmt wird.

Das gleichzeitig entstandene Chloreyan reagiert, wie der folgende Versuch beweist, nicht mit angesäuerter Jodkaliumlösung.

Je 30 *ccm* frisch hergestellten Chlorwassers, die 21,50 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung entsprachen, wurden in ein Gemisch von 10 *ccm* ca. n-Kaliumcyanid und 40 *ccm* Schwefelsäure (1 : 2) gegossen; nach 15 Minuten wurde auf Zusatz von 0,5 g KJ und 100 *ccm* Wasser das ausgeschiedene Jod nach 1 Minute titriert. Verbraucht wurden im Mittel aus 3 Versuchen 0,07 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Die Reaktionsprodukte zeigten, vor Licht geschützt, eine starke Tendenz zum Nachbläuen. Die Jodausscheidung ist jedoch nicht auf das Chloreyan zurückzuführen, sondern rührt von der auch im frischen Chlorwasser stets vorhandenen Chlorsäure her, die bekanntlich durch Jodwasserstoffsäure nur langsam reduziert wird.

Bei der Titration des Bromcyans bei der unten beschriebenen Chloridbestimmung wird kein Nachbläuen beobachtet.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, erfordert die Chloridbestimmungsmethode eine längere Einwirkungsdauer von Bromsäure. Dass dabei keine Reaktion zwischen Blausäure und der Bromsäure stattfindet, beweisen folgende Versuche.

10 bzw. 20 *ccm* n-Kaliumcyanidlösung, mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) und 15 *ccm* ca. n-Kaliumbromatlösung versetzt, ergaben nach 1stündiger Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur einen Verbrauch von 0,80, bzw. 1,70 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Dieselben Mengen Cyankalium erforderten unter denselben Bedingungen nach 5stündiger Einwirkungsdauer einen solchen von 0,80 und 1,75 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

Der Verbrauch an Thiosulfat erklärt sich durch die Anwesenheit von Chlorid als Verunreinigung des angewandten Cyankaliums. So erwiesen sich drei Kahlbaumsche Präparate (zur Analyse), die untersucht wurden, als chloridhaltig.

Für die nachfolgenden Chloridbestimmungen wurde ein ferrocyanalkaliumfreies Präparat von Kahlbaum (zur Analyse) verwendet, von dem 5, 10, 15 und 20 *ccm* n-Lösung nach der unten angegebenen Arbeitsweise 0,35, 0,80, 1,25 und 1,70 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung entsprachen. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 0,43% Chlor, aus dem Mittelwert obiger Zahlen berechnet.

Eine nach einer argentometrischen Methode ausgeführte Chloridbestimmung ergab 0,49% Chlor.

#### *Arbeitsvorschrift.*

Die Lösung des Chlorids in 20—30 *ccm* Wasser wird im gutschliessenden Glasstopfenkolben mit genau gemessener Menge ca. n-Cyanalkaliumlösung im Überschuss versetzt und mit Schwefelsäure (1 : 1) auf ca. 30% Säurekonzentration gebracht. Dabei steigt die Temperatur des Kolbeninhalts auf 30—35°. Ohne abzukühlen wird mit einem 8 bis 10fachen Überschuss des anwesenden Chlorids an n-Kaliumbromatlösung versetzt und verschlossen  $\frac{3}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$  Stunden, je nach den Chloridmengen, stehen gelassen. Zur Beschleunigung des Reaktionsverlaufes kann das Gemisch im Wasserbade auf 35—40° erwärmt werden. Hierbei genügen 20—30 Minuten, um die Oxydation quantitativ zu Ende zu führen.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird das abgekühlte Reaktionsgemisch im feinen Strahle in eine Lösung, bestehend aus 50—100 *ccm* 10%iger Anilinchlorhydratlösung, ca. 10 *ccm* n-Kaliumbromidlösung und 20 *ccm* konz. Salzsäure oder Schwefelsäure (1 : 1), unter Umschwenken der letzteren, gegossen. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Minute wird mit soviel Jodkalium versetzt, dass seine Menge einer Konzentration von 0,5—1,0% entspricht, und darauf mit Thiosulfat tropfenweise titriert. Gegen Ende der Titration, das durch einen violettstichigen Farbton der Jodstärke angezeigt wird, ist es zweckmäßig, durch starkes Verdünnen der titrierten Lösung den reinen Stärketon wieder herzustellen<sup>1)</sup>. 1 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Thio-

<sup>1)</sup> Zuweilen, besonders bei der Bestimmung grösserer Mengen von Chlorid (von 15 *ccm*  $\frac{n}{10}$  aufwärts), tritt eine Bildung von Jodadditionsprodukten des Anilins auf, die sich durch einen braunschwarzen Niederschlag bemerkbar macht. In solchen Fällen ist es am zweckmäßigsten, die zu titrierende Lösung mit einem Überschuss an Thiosulfat zu versetzen und unmittelbar darauf mit Jodlösung zurückzutitrieren.

sulfatlösung entspricht nach obiger Gleichung 1 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Natriumchloridlösung.

Neben der Chloridbestimmung muss gleichzeitig ein blinder Versuch mit einer genau gemessenen Menge des zur Verwendung gelangten Cyankaliums angesetzt werden, da, wie oben bereits erwähnt, die Cyankaliumpräparate im allgemeinen mehr oder weniger chlorhaltig sind.

Tabelle V.

	Angewandt	Zugesetzt		Einwirkungsdauer in Minuten	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für BrCN-Titration	Gefunden $\frac{n}{10}$ -NaCl
	$\frac{n}{10}$ -NaCl	ca. n-KCN	ca. n-KBrO <sub>3</sub>			
Bei Zimmertemperatur	3,00	2,00	2	40	3,02	3,02
	5,00	4,00	3	40	5,05	5,05
	6,00	4,00	3	45	6,02	6,02
	9,00	5,00	4	40	9,15	9,15
	10,00	10,00	15	40	10,05	10,05
	15,00	10,00	15	60	15,07	15,07
	20,00	10,00	15	60	20,10	20,10
	30,00	15,00	15	80	29,85	29,85
Auf 35–40 erwärmt	3,00	2,00	2	15	3,08	3,08
	5,00	5,00	5	15	5,10	5,10
	6,00	4,00	3	20	6,12	6,12
	9,00	5,00	4	20	9,01	9,01
	10,00	5,00	6	20	10,04	10,04
	15,00	10,00	10	30	15,07	15,07
	20,00	10,00	15	30	20,25	20,25
	30,00	15,00	15	30	29,75	29,75

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, lässt sich die jodometrische Bestimmung der Chloride mit Hilfe von Bromsäure durchführen.

Ein Vorteil der angeführten jodometrischen Methode gegenüber der argentometrischen ist, dass man sie zur Bestimmung so geringer Mengen Chlorid verwenden kann, die sich aus bekannten, hier nicht weiter zu erörternden Gründen nicht mehr durch Titration mit verdünnter Silbernitratlösung bestimmen lassen.

Tabelle VI zeigt, dass man diese Aufgabe mit Hilfe der beschriebenen Methode lösen kann.

Die Arbeitsweise ergibt sich aus der Tabelle selbst.

Tabelle VI.

	Angewandt	Zugesetzt		Verbrauch an	Gefunden
	$n_{/100}$ -NaCl	ca. $n_{/10}$ -KCN	ca. $n_{/10}$ -KBrO <sub>3</sub>	$n_{/100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für BrCN- Titration	$n_{/100}$ -NaCl
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
Nach 30—40 Minuten Einwirkungsdauer bei Zimmertemperatur	2,00	2,00	2	2,08	2,08
	4,00	3,00	4	4,06	4,06
	6,00	5,00	6	6,10	6,10
	8,00	6,00	8	7,94	7,94
	10,00	6,00	8	10,10	10,10
	15,00	10,00	10	14,80	14,80
	20,00	10,00	10	20,10	20,10
	25,00	10,00	10	24,80	24,80
Nach 15—20 Mi- nuten Ein- wirkungsdaer bei 35—40°	2,00	2,00	2	2,13	2,13
	4,00	3,00	5	3,92	3,92
	6,00	5,00	6	6,25	6,25
	8,00	6,00	8	8,20	8,20
	10,00	6,00	8	10,30	10,30

Auch hier muss gleichzeitig ein unter denselben Bedingungen angesetzt, Parallelversuch ausgeführt werden.

#### V. Bestimmung von Jodiden und Bromiden neben Chloriden.

Die Bestimmung bietet keine Schwierigkeiten, falls man die im vorhergehenden bereits erwähnten Bedingungen, wie Säurekonzentration und tropfenweises Titrieren, einhält. Nach der Titration des Jodides wird das Bromid in beschriebener Weise bestimmt, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass das bei der Jodidbestimmung nach Gleichung I sich bildende Bromid bei der nachfolgenden Titration mitbestimmt wird. Die Berechnung geschieht demnach nach folgender Formel: Bezeichnet man die Anzahl der für die Summe von Jodid und Bromid verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung mit *a*, die für die Titration des Jodids verbrauchte Menge mit *b*, so ergibt sich für Jodid  $\frac{b}{2}$  *ccm*, für Bromid  $\frac{1}{3} \left( a - \frac{3b}{2} \right)$  *ccm* Thiosulfatlösung.

Die nachfolgenden Bestimmungen wurden in salzsaurer Lösung ausgeführt.

Tabelle VII.

Angewandt		Verbraucht		Gefunden	
$n_{/10}$ -KJ	$n_{/10}$ -KBr	$n_{/10}$ -KBrO <sub>3</sub> für KJ	$n_{/10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für KJ + KBr	$n_{/10}$ -KJ	$n_{/10}$ -KBr
<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
1,00	9,00	2,00	29,75	1,00	8,92
2,00	5,00	4,05	21,20	2,03	5,04
2,00	7,00	4,05	27,10	2,03	7,00
3,00	7,00	6,10	30,40	3,05	7,08
4,00	2,00	8,10	17,90	4,05	1,92
7,00	2,00	13,95	27,20	6,98	2,08
9,00	2,00	18,10	33,50	9,05	2,12
10,00	1,00	20,05	33,30	10,03	1,07

Auch in Gegenwart von grossen Mengen Chlorionen verläuft die Bestimmung von Jodid und Bromid in  $n_{/100}$ -Konzentration mit genügender Genauigkeit in salzsaurer Lösung.

Tabelle VIII.

Angewandt		Verbraucht		Gefunden	
$n_{/100}$ -KJ	$n_{/100}$ -KBr	$n_{/100}$ -KBrO <sub>3</sub> für KJ	$n_{/100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für KJ + KBr	$n_{/100}$ -KJ	$n_{/100}$ -KBr
<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
1,00	9,00	1,95	30,40	0,98	9,16
1,00	4,00	2,10	16,00	1,05	4,28
2,00	7,00	4,05	26,50	2,03	6,80
2,00	3,00	4,20	15,90	2,10	3,20
4,00	1,00	7,95	15,65	3,93	1,23
8,00	5,00	16,30	40,40	8,15	5,32
5,00	5,00	10,00	29,90	5,00	4,97
5,00	5,00	9,90	29,20	4,95	4,78
7,00	2,00	14,10	27,35	7,05	2,07

#### VI. Bestimmung geringer Mengen von Jodiden, Bromiden und Chloriden nebeneinander.

Die Bestimmung von Bromiden und Jodiden geschieht nach dem bereits beschriebenen Verfahren. Zur Bestimmung der Summe der drei Halogenide wird in einer weiteren Probe in 30<sup>o</sup>/iger schwefelsaurer Lösung mit grösserem Überschuss an Bromat oxydiert und, wie bei der Chloridbestimmung angegeben, die Titration ausgeführt.

Tabelle IX.

	Angewandt			Zugesetzt		Für Summe d. angew. Menge von $\frac{n}{100}$ -KJ + KBr + NaCl	
	$\frac{n}{100}$ - KJ	$\frac{n}{100}$ - KBr	$\frac{n}{100}$ - NaCl	ca. $\frac{n}{10}$ - KBr	ca. $\frac{n}{10}$ - KBrO <sub>3</sub>	berechnet $\frac{n}{100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gefunden $\frac{n}{100}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
30—40 Minuten bei Zimmertemperatur.	5,00	7,00	10,00	10,00	10,00	46,00	45,70
	10,00	4,00	5,00	"	"	47,00	47,40
	7,00	6,00	2,00	"	"	41,00	41,80
	1,00	5,00	10,00	"	"	28,00	28,70
	5,00	1,00	10,00	"	"	28,00	27,60
	5,00	1,00	20,00	15,00	15,00	38,00	37,40
	1,00	5,00	20,00	"	"	38,00	37,50
	—	5,00	30,00	"	"	45,00	44,30

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Chloriden in Gegenwart von Cyaniden unter Verwendung von Bromsäure als Oxydationsmittel angegeben.
2. Die Methode gestattet ferner die Bestimmung:
  - a) geringer Mengen von Jodid neben grossen Mengen von Bromid und Chlorid;
  - b) geringer Mengen von Bromid neben grossen Mengen von Chlorid;
  - c) geringer Mengen von Jodid, Bromid und Chlorid in Gegenwart von Cyanid.
3. Die direkte Messung von Bromcyan mit Thiosulfat kann, unter Verwendung von Methyleneblau als Indikator, ausgeführt werden.

## Über den Nachweis der Vanadinsäure mit Wasserstoffsperoxyd.

Von

Julius Meyer und Anton Pawletta.

Aus der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts  
der Universität Breslau.

Als sehr empfindlichen Nachweis kleiner Mengen von Vanadin hatten L. C. A. Barreswil<sup>1)</sup> und dann vor allem G. Werther<sup>2)</sup> vorgeschlagen, die bis zur Vanadinsäure oxydierte Probe mit einigen

1) Ann. Chim. Phys. [3] 20, 364 (1847).

2) Journ. f. prakt. Chem. 83, 195 (1861); vergl. diese Ztschrft. 1, 72 (1862).