

VERWERTUNG DER HALOGENCYANIDBILDUNG IN DER
QUANTITATIVEN ANALYSE *

IV. ÜBER DEN REAKTIONSMECHANISMUS
DER JODIDOXYDATION MITTELS HYPOHALOGENITE.
EIN BEITRAG ZUR JODOMETRISCHEN JODIDBESTIMMUNG

von

E. SCHULEK UND P. ENDRÖI

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

Den gebräuchlichsten jodometrischen Jodidbestimmungsverfahren liegt wohlbekannt das WINKLER'sche¹ Prinzip zugrunde, nach welchem das Jodid zu Jodat oxydiert, und das Jodat nach Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels auf jodometrischem Weg ermittelt wird. Als Oxydationsmittel bedient man sich gewöhnlich frisch gesättigtes Chlorwassers in schwach salzsaurer Lösung (etwa $\text{pH} = 2$), dessen Überschuss nach WINKLER's Vorschrift durch Auskochen entfernt wird. Sind Bromide vorhanden, so muss man soviel Chlorwasser dem Reaktionsgemisch hinzufügen, dass Chlorbrom entsteht, welches von der strohgelben Farbe der Lösung sich erkennen lässt. Ist die Lösung zu sauer, so können infolge Umkehrung der Reaktion — besonders in Gegenwart von Bromiden — Jodverluste entstehen. Ist das Wasserstoffexponent zu hoch, so bekommt man infolge Hypochlorit — bzw. Chloratbildung, — in Anwesenheit von Bromiden infolge Bromatbildung — oft Überwerte.

Es wurde gezeigt², dass freies Chlor sowohl in saurerer als auch in alkalischer Lösung durch Hinzufügen von KCN in $\text{Cl}^{-\delta}\text{-CN}$ sich umwandeln lässt, das kein jodidoxydierendes Vermögen mehr besitzt. Bedenkt man nun weiter, dass die Halogencyanide in alkalischer Lösung leicht hydrolysiert werden³, so erschien es uns aussichtsvoll eine Methode auszuarbeiten, wo das lästige Auskochen des Chlors durch Binden desselben auf chemischem Weg sich ersetzen lässt. Solche Bestrebungen sind nicht neu. Der eine von uns (E. S.) hat bereits Methoden⁴ angegeben, wo die oxydation des Jodids teils mit Chlor und Brom, teils mit Hypobromit ausgeführt, und der Überschuss an Oxydationsmittel — wenn nötig nach entsprechender Vorbehandlung — mit Phenol entfernt wurde.

* III: siehe *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 245.

Literatur S. 259.

Unsere neuen Versuche richteten sich zuerst auf die Frage, wie und unter welchen Verhältnissen die Jodide durch Chlor sich oxydieren lassen.

Zuerst wurden Oxydationsversuche mit Hypochlorit ausgeführt. In diesen Versuchen haben wir den Hypochloritüberschuss, als Chlorcyan ($\text{Cl}-\delta\text{-CN}$) gebunden. Die immer dieselbe Menge — etwa 1 mg Jod — enthaltende Jodidlösung wurde in Gegenwart von wechselnden Mengen (0.01—5 g KBr) Kaliumbromid in einem Gesamtvolum von 30 ml, mit 20 ml *N* Natronlauge und 3 ml frisch gesättigtem Chlorwasser versetzt. Nach 3 Minuten Wartezeit fügten wir der Lösung 70 ml Wasser und 1 ml 5%-ige KCN-Lösung zu um den Hypochloritüberschuss zu entfernen. Nach 10 Minuten und nach Hinzugabe von 1 g KJ und 10 ml 10%-iger Salzsäure wurde endlich das ausgeschiedene Jod, wie üblich, mit 0.01 *N* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gemessen. Als ganz merkwürdiges Resultat stellte sich heraus, dass in den bromidfreien Versuchen unter denselben Versuchsbedingungen nur 15.7%, in Gegenwart von 0.01 g KBr etwa 16 %, in Gegenwart von 1 g KBr etwa 88 %, endlich in Gegenwart von 5 g KBr 96 % des ursprünglich vorhandenen Jods wiedergefunden werden konnte. Die leere, d.h. jodidfreie Versuchsreihe zeigte keine nennenswerte Jodausscheidung. Damit war bewiesen, dass der merkwürdige Thiosulfatverbrauch nicht etwa' von dem gebildeten BrCN , oder Bromat herrührt. Dieselben Versuche, aber anstatt von KBr mit NaCl , wiesen zwar ebenfalls eine von NaCl -Konzentration abhängige Zunahme des Thiosulfatverbrauches auf, doch war diese Zunahme bloss ein Viertel der vom äquivalenten KBr verursachten. Waren die Versuche in verdünnten, oder weniger Lauge enthaltenden, allerdings bromidhaltigen Lösungen ausgeführt, so war sogar eine grössere Jodausscheidung zu beobachten, als dies zu erwarten war. Die Ursache der letzteren Beobachtung fanden wir in dem sich gebildeten BrCN . Haben wir nämlich die alkalischen Lösungen nach der KCN-Zugabe eine zeitlang stehen gelassen, so erhielten wir richtige Werte, da das BrCN durch Hydrolyse in Bromidion und Cyanation sich umsetzte. Das BrCN konnte nur aus dem intermediär entstandenen Hypobromit sich bilden.

Um uns über die Menge des sich gebildeten Hypobromits orientieren zu können, haben wir die in den Leerversuchen intermediär sich gebildeten Hypobromitmengen bestimmt, was im Besitze des von uns in Vorschlag gebrachten und in der vorangehenden Abhandlung³, mitgeteilten Verfahren keine Schwierigkeit bedeutete. (Die mit dem Chlorwasser versetzte Versuchsflüssigkeit wurde in die cyanidhaltige Pufferlösung gegossen, dann das Hypobromit (über BrCN) jodometrisch ermittelt.) Nach den Angaben der Tabelle I erwies sich der durch das sich gebildete Hypobromit verursachte Thiosulfatverbrauch als alkali- bzw. nach den Resultaten der Tabelle II als bromidkonzentrationsabhängig. Die Menge des sich gebildeten Hypobromits nimmt mit dem Sinken des Alkaligehaltes bzw. mit der Zunahme der Bromidkonzentration zu.

In neuen Versuchen wurde endlich die Jodatbildung als von der Bromidkonzentration abhängig, aber doch zu einem Gleichgewicht führende Zeitreaktion

Literatur S. 259.

TABELLE I

Die untersuchte Lösung enthielt:				Reaktions- dauer min	Verbraucht 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml
KBr g	N NaOH ml	Wasser ml	Frisch gesät- tigtes Chlor- wasser ml		
I	5	25	5	15	2.85
I	10	20	5	15	2.35
I	15	15	5	15	0.96
I	20	10	5	15	0.48

TABELLE II

Die untersuchte Lösung enthielt:				Reaktions- dauer min	Verbraucht 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml
KBr g	N NaOH ml	Wasser ml	Frisch gesät- tigtes Chlor- wasser ml		
0.01	20	10	5	2	0.20
0.10	20	10	5	2	0.32
1.00	20	10	5	2	2.68
5.00	20	10	5	2	5.70

TABELLE III

Die untersuchte Lösung enthielt:						Dauer der Oxydation min	Verbraucht 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml
1/60 M KJ- Lösung ml	KBr g	N NaOH ml	Frisch ge- sättigtes Chlorwasser ml	5%-ige KCN- Lösung ml	Wasser ml		
2.02	0.01	20	5	2	70	2	0.40
2.02	0.10	20	5	2	70	2	0.47
2.02	1.00	20	5	2	70	2	1.58
2.02	5.00	20	5	2	70	2	2.01

TABELLE IV

Die untersuchte Lösung enthielt:						Dauer der Oxydation min	Verbraucht 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Lösung ml
1/60 M KJ- Lösung ml	KBr g	N NaOH ml	Frisch ge- sättigtes Chlorwasser ml	5%-ige KCN Lösung ml	Wasser ml		
2.02	0.5	20	5	2	70	1	0.71
2.02	0.5	20	5	2	70	2	1.09
2.02	0.5	20	5	2	70	5	1.30
2.02	0.5	20	5	2	70	10	1.40
2.02	0.5	20	5	2	70	15	1.40

Literatur S. 259.

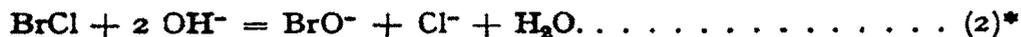
erkannt (Tabelle III und IV). Vergleicht man nun die Resultate aller Tabellen (I—IV) so scheint die Jodatbildung von der in „statu nascendi“⁴ befindlichen Hypobromitkonzentration abhängig zu sein. Die Hypobromitbildung aus Bromid und überschüssigem Hypochlorit läuft nach FARKAS und LEWIN⁵ in mässig alkalischer Lösung (pH = 9-10) in einigen Minuten, in stark alkalischer Lösung (pH = 12-14) dagegen nur in einigen Stunden ab. Arbeitet man in wenig alkalischer Lösung so besteht nach FARKAS und LEWIN allerdings die Gefahr der Chlorat- bzw. Bromatbildung.

Es wird nun wohl am Platze sein alle die erwähnten und beobachteten Reaktionen in Gleichungen ausgedrückt zusammenzustellen, damit sie leichter überblickt werden können.

Fügt man zu einer neutralen oder saueren, bromidhaltigen Lösung Chlorwasser im Überschuss zu, so entsteht nach der Gleichung

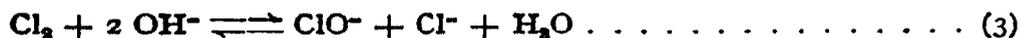


Bromchlor, das in alkalischer Lösung nach der Gleichung



in Hypobromit und Chlorid übergeht.

Wird das Chlorwasser zu einer alkalischen bromidhaltigen Lösung zugefügt so entsteht zuerst in einer zu Gleichgewicht führenden Reaktion



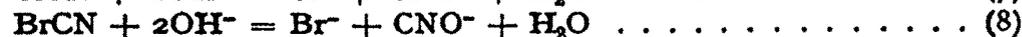
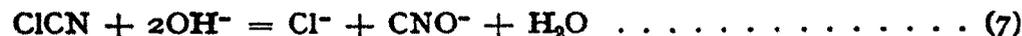
Hypochlorit, dessen Menge im Sinne des Massenwirkungsgesetzes durch reichliche Mengen Chloride (und Bromide) in die Richtung des unteren Pfeiles zurückgedrängt werden kann. Dies hat nach den Gleichungen (1) und (2) Hypobromitbildung zur Folge. Das Hypobromit oxydiert nun das Jodid nach der Gleichung



zu Jodat. Die Entfernung der überschüssigen Hypohalogenite geschieht mittels KCN-Lösung:



Die Halogencyanide unterliegen in alkalischer Lösung einer Hydrolyse:



* Über die Eindeutigkeit dieser Reaktion wird später berichtet.

Nun kann endlich das Jodat, wie üblich jodometrisch ermittelt werden.

Auf alle diese Tatsachen kann natürlich ein jodometrisches Verfahren aufgebaut werden, das in jener Ausführungsform angegeben wird, wie es in unseren Versuchen am besten sich bewährt hat.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Reagenzien:

Chlorwasser, frisch gesättigt

5%-ige KCN-Lösung, frisch bereitet

10%-ige HCl

N Natronlauge

KBr fest, analysenrein

KJ fest, analysenrein

0.01 bzw. 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (mit 1% *iso*Butyl-alkohol konserviert)

1%-ige Stärkelösung (mit 0.1 % Salizylsäure konserviert)

Die genau gemessene Untersuchungslösung — etwa 0.2—20 mg Jodid entsprechend — welche beliebige Menge Chloride und Bromide enthalten darf, wird in einem 200-er Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel vom Bromidgehalt abhängig mit 10-20 ml N Natronlauge versetzt und auf etwa 30 ml ergänzt. Ist der KBr-Gehalt der Lösung zu klein, so löst man noch etwa 0.5 g KBr in dem Reaktionsgemisch auf, um die Bildung der nötigen Menge Hypobromit zu sichern. Die zugefügte Menge Natronlauge genügt um das Entstehen der Bromate und Chlorate zu verhindern. Man fügt 5-10 ml Chlorwasser zur Lösung und lässt nach tüchtigem Durchschütteln 20 Minuten stehen. Nach dieser Wartezeit fügt man 2 ml 5%-ige KCN-Lösung und nach Umschütteln etwa 20 ml N Natronlauge zu und stellt den Kolben auf 10 Minuten zur Seite. Während dieser Zeit wird das Reaktionsgemenge mehrmals durchgeschüttelt. Auch der Kolbenstöpsel wird mehrmals gelockert, damit die Flüssigkeit auch in der Schliffe sich erneuert. In der auf etwa 100 ml verdünnten Lösung wird etwa 1 g KJ gelöst. Nach Ansäuern mit etwa 15 ml 10%-iger Salzsäure wird das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator, wie üblich mit 0.1 bzw. 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bestimmt. — 1 ml 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 2.115 mg J_2 ; bzw. 1 ml 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0.2115 mg J_2 .

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sind in den Tabellen V—VIII zusammengestellt. Das Verfahren ist auch in Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten, sogar auch in Gegenwart von Ca und Mg brauchbar. In dem letzten Fall soll allerdings nach der KCN-Zugabe etwas mehr Natronlauge hinzugefügt werden, damit die Hydrolyse der Halogencyanide gesichert bleibt. Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass die Oxydation des Jodids in Gegenwart von Bromiden in Anlehnung an die WINKLER'sche Methode auch in schwach saurer Lösung durch Chlorwasser, durchgeführt werden kann, wenn die Bromidmenge in KBr

Literatur S. 259.

TABELLE V

Die untersuchte Lösung enthielt in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.1 N Na ₂ S ₂ O ₃ Lösung ml	J- gefun- den mg	Δ % der Ein- wage
KJ in mg J- ausge- drückt	KBr g	Was- ser ml	N NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwas- ser ml	Was- ser ml	10 % -ige HCl ml			
2.115	0.5	20	10	5	70	8	1.00 1.01	2.125	+ 0.5
4.273	0.5	18	10	5	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
10.51	0.5	15	10	10	70	8	4.95 4.97	10.49	— 0.2
21.09	0.5	10	10	10	70	8	9.97 9.95	21.07	— 0.1

TABELLE VI

Die untersuchte Lösung enthielt in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.1 N Na ₂ S ₂ O ₃ Lösung ml	J- gefun- den mg	Δ % der Ein- wage
KJ in mg J- ausge- drückt	KBr g	Was- ser ml	N NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwas- ser ml	Was- ser ml	10 % -ige HCl ml			
4.273	0.5	20	10	5	70	8	2.02 2.02	4.273	0
4.273	1.0	20	10	5	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
4.273	2.0	20	10	5	70	8	2.02 2.02	4.273	0
4.273	5.0	20	10	5	70	8	2.02 2.03	4.283	+ 0.2

berechnet nicht über 50 mg beträgt. Die schwach saure (pH = 2), etwa 50 ml betragende Untersuchungslösung wird mit so vielem, frisch gesättigten Chlorwasser versetzt, dass die Lösung strohgelb erscheint. Nach etwa 5 Minuten giesst man 1/5 Teil des verwendeten Chlorwassers, 5%-ige KCN-Lösung zu der Flüssigkeit und macht das Reaktionsgemenge durch Hinzufügen von 20 ml N NaOH alkalisch. Nach 15 Minuten ergänzt man die Lösung auf etwa 100 ml und säuert mit 10-15 ml 10%-iger Salzsäure an. Nach Hinzugabe von etwa 0.5 g KJ wird

Literatur S. 259.

TABELLE VII

Die untersuchte Lösung enthält:					Verbraucht 0.1 N Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung ml	J- gefun- den mg	Δ % der Ein- wage
KJ in mg J- ausge- drückt	Fremd- salze	N NaOH nach Hin- zugabe von KCN ml	Was- ser ml	10%- ige HCl ml			
4.273	1 g K ₂ SO ₄	—	70	8	2.02 2.02	4.273	± 0
4.273	1 g CaCl ₂ . 6H ₂ O	—	70	8	2.01 2.02	4.262	— 0.2
4.273	0.5 g Mg acetat	20	70	14	2.02 2.02	4.273	± 0
4.273	1.0 g Mg acetat	20	70	14	2.03 2.03	4.294	+ 0.5

TABELLE VIII

Die untersuchte Lösung enthält in der Reihe der Hinzugabe:							Verbraucht 0.01 N Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung ml	J- gefun- den mg	Δ % der Ein- wage
KJ in mg J- ausge- drückt	KBr g	Was- ser ml	N NaOH ml	Frisch gesättigtes Chlorwas- ser ml	Was- ser ml	10%- ige HCl ml			
0.2115	0.5	20	10	3	70	8	1.00 1.01	0.2126	+ 0.5
0.4273	0.5	18	10	4	70	8	2.02 2.02	0.4273	0
1.051	0.5	15	10	4	70	8	4.96 4.96	1.049	— 0.2
2.109	0.5	10	10	5	70	8	9.97 9.95	2.107	— 0.1

das ausgeschiedene Jod, von dessen Menge abhängig mit 0.1 oder 0.01 N Na₂S₂O₃-Lösung wie üblich gemessen. Die Methode liefert ausgezeichnete Werte und hat den Vorteil, dass es hier von der Umkehrung der Reaktion nichts zu befürchten ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach Oxydieren der Jodide mittels Hypohalogenite (BrO⁻ bzw. ClO⁻) zu Jodaten, wird das Reaktionsgemisch mit KCN versetzt, dann alkalisch gemacht um das BrCN hydrolytisch zu spalten. Das aus dem Jodat nach Jodidzugabe und nach Ansäuern ausgeschiedene Jod wird gemessen. Der Reaktionsmechanismus der Hypobromitbildung als Grundlage einer Bromidbestimmung wird kritisch besprochen.

Literatur S. 259.

SUMMARY

Iodides can be oxidised to iodates by hypobromite or hypochlorite. KCN in excess removes the excess of oxidising agents. The cyanogen halides thus formed disappear by hydrolysis in strong alkaline medium. The mechanism of hypobromites formation as a basis of a method for determination of bromides is critically discussed.

RÉSUMÉ

Les iodures peuvent être oxydés en iodates au moyen d'hypobromite ou d'hypochlorite. L'excès d'oxydant peut être détruit par KCN en excès. Le cyanohalogénure formé est décomposé par hydrolyse en milieu fortement alcalin. Le mécanisme de formation des hypobromites pour le dosage des bromures est discuté.

LITERATUR

- ¹ L. W. WINKLER, *Z. anal. Chem.*, 39 (1900) 85.
- ² E. SCHULEK, *Anal. Chim. Acta*, erscheint demnächst.
- ³ E. SCHULEK, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 137.
- ⁴ E. SCHULEK, *Z. anal. Chem.*, 66 (1925) 161.
- ⁵ L. FARKAS UND M. LEWIN, *Anal. Chemi.*, 19 (1947) 665.

Eingegangen den 28. September 1950