

#### 144. Erich Müller: Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse.

[Aus dem elektrochemischen Institut der K. S. Technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 26. Februar 1902.)

Von den zahlreichen Methoden zur Trennung des Jods von den anderen Halogenen hat bisher keine mit Vortheil durch ein elektrolytisches Verfahren verdrängt werden können.

Das Freudenberg'sche<sup>1)</sup> Prinzip der Elektroanalyse, welches sich bei Metallen mit verschiedener Haftintensität mit gutem Erfolg anwenden lässt, hat sich bisher nicht auf die Trennung der Halogene übertragen lassen, obgleich deren Zersetzungsspannungen — Jod 0.52, Brom 0.99, Chlor 1.31 — genügend weit auseinander liegen.

Ein modificirtes Verfahren, nach dem die Halogene an Silberanoden abgeschieden als Halogensilber zur Wägung gelangen, bezeichnet Haber<sup>2)</sup> als »wenig bequem und heikel.«

Die Gründe, welche einer auf der verschiedenen Haftintensität beruhenden Trennung der Halogene bisher im Wege standen, werde ich in nächster Zeit in der Zeitschrift für Elektrochemie eingehend besprechen.

H. Specketer<sup>3)</sup> äussert sich darüber ungefähr wie folgt: »Trotz Wegnahme des Jods mit Schwefelkohlenstoff gelingt es nicht, mit einer Spannung von 1.2 Volt sämtliche Jodwasserstoffsäure quantitativ zu zersetzen. Es lag dies daran, dass Jod theilweise an der Kathode zu Jodwasserstoff reducirt wurde.«

Der im Folgenden anzuführenden Methode der quantitativen Jod-Bestimmung und -Trennung liegt auch das Freudenberg'sche Prinzip zu Grunde, nur arbeite ich nicht in sauren, sondern in neutralen oder alkalischen Lösungen. In solchen wird bei der Elektrolyse kein freies Jod abgeschieden, sondern es entsteht jodsaures Salz. Gelingt es nun, sämtliches Jodid in Jodat überzuführen, so lässt sich durch die jodometrische Bestimmung des Letzteren das ihm entsprechende Jodidjod finden.

Hierbei ergibt sich der grosse Vortheil, dass für ein Aequivalent Jod, welches die zu analysirende Lösung enthält, sechs Aequivalente Sauerstoff entstehen und hierdurch gegenüber anderen Verfahren eine sechsfache Genauigkeit erzielt wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chemie 12, 97; Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1883. (Kiliani).

<sup>2)</sup> Grundriss d. techn. Elektrochemie, 245.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 4, 539; Monatshefte für Chem. 15, 280; Elektrochem., Zeitschr. 1894, 137.

Für die so skizzierte Bestimmung des Jods ist nun Folgendes zu beachten.

1. Jodat wird bei der Elektrolyse nach den Versuchen von F. Foerster<sup>1)</sup> leicht wieder zu Jodid reducirt.

Dies lässt sich jedoch völlig vermeiden, wenn man wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, dem Elektrolyten eine kleine Menge eines löslichen Chromates zusetzt. Ein bis zwei Centigramme Kaliumchromat auf 100 ccm Lösung erwiesen sich, wie ich neuerdings feststellte, als völlig hinreichend.

Gleichzeitig wird die kathodische Stromdichte möglichst hoch gewählt. Zu dem Ende benutzte ich als Kathode einen zu einer Schleife gewundenen glatten Platindraht, der 10 cm lang und  $\frac{1}{2}$  mm dick ist.

Da Chromate mit Jodkalium und Schwefelsäure Jodausscheidung geben, so muss man die dem Chromate entsprechende Anzahl ccm Thiosulfatlösung kennen und bei der Berechnung der Analyse in Abzug bringen.

2. Es entsteht in alkalischen Lösungen von Jodat, wie ich darge-  
gethan<sup>3)</sup>, bei der Elektrolyse überjodsaures Salz. Auch diese That-  
sache stellte sich für die Analyse als belanglos heraus, da bei den  
verwendeten Spannungen eine Bildung überjodsaurer Salze nicht  
eintritt.

3. Bei der Verwendung eines glatten Platinbleches als Anode ist man nicht imstande, selbst mit einer Spannung von 2 Volt und mehrtägiger Elektrolyse, sämtliches Jodid in Jodat überzuführen. Es gelingt dies jedoch leicht, wenn man als Anode ein nach Lummer und Kurlbaum platinirtes Platinblech verwendet. Ich nehme als Anode ein Platinblech mit einer einseitigen Oberfläche von 14 qcm und platinire jede Seite mit 1 Amp.  $1\frac{1}{2}$  Minuten lang.

4. Ein solches platinirtes Platinblech verliert mit dem Gebrauche an Wirksamkeit. Es empfiehlt sich deshalb, vor einem jeden Versuche dasselbe frisch zu platiniren oder ein gebrauchtes Blech zwei Minuten mit 1 Amp. als Kathode in verdünnter Schwefelsäure zu benutzen, wodurch es wieder wirksam wird.

Die Zersetzungsspannung der normalen Jodwasserstoffsäure wird zu 0.52 Volt<sup>4)</sup> angegeben. Zur Zersetzung von Jodidlösungen, welche normal in Bezug auf Jodionen sind, aber weniger Wasserstoffionen enthalten als die Normalsäure, ist eine grössere Zersetzungsspannung erforderlich, die sich für jeden Fall nach der Nernst'schen Formel berechnen lässt. So ergibt sich z. B. für *n*-alkalische *n*-Jodkaliumlösungen, da in ihnen das Potential des Wasserstoffs ca. 0.8 Volt

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 7, 509.    <sup>2)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 5, 469.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 7, 509.

<sup>4)</sup> Nernst, Theoretische Chemie II, 675.

tiefer liegt, als in  $n$ -saurer, eine Zersetzungsspannung von  $0.8 + 0.52 = 1.32$  Volt, für gleich zusammengesetzte Lösungen der Bromide  $0.8 + 0.99 = 1.79$  Volt. Unterhalb des letzteren Werthes müsste sich theoretisch das Anodenpotential in  $n$ -alkalischen Lösungen bewegen, wenn sie gleichzeitig Jod- und Brom-haltig sind, und eine Bildung von Bromat oder Hypobromit vermieden werden soll.

Ich möchte hier nicht darauf eingehen, dass meine Versuche gezeigt haben, dass auch unterhalb dieser theoretisch berechneten Spannungen Jodat resp Bromat und Hypobromit entsteht, und weiter nur erwähnen, dass, wenn man bei der von mir gewählten Anordnung: Anode: platinirtes Platinblech, Kathode: glatter Platindraht, z. B. eine äussere Spannung von 1.7 Volt anlegt, keineswegs auch das Potential der Anode, auf welche es doch wesentlich ankommt, 1.7 Volt gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung ist. Nur als schliessliches Resultat zahlreicher Versuche und Potentialmessungen sei angeführt, dass man bei der gewählten Versuchsanordnung mit 1.6 Volt aus Jodidlösungen jeder Concentration, die  $1/10$ - —  $1/100$ - $n$ -alkalisch sind, sämtliches Jodid in Jodat quantitativ umwandeln kann, ohne eine gleichzeitige Entstehung von Hypobromit und Bromat, resp. Hypochlorit und Chlorat befürchten zu müssen, wenn die Lösungen gleichzeitig Bromionen bis zur normalen Concentration enthalten, resp. mit Kalium- oder Natrium-Chlorid gesättigt sind.

### Versuche.

Als Stromquelle diene in allen Fällen eine Thermosäule von Gülcher. Das Ende der Elektrolyse kann man leicht daran erkennen, dass eine Probe in ein Reagensglas gebracht, in welchem sich wenig Schwefelsäure und Stärkelösung befindet, keine Blaufärbung zeigt. Ist hierdurch die völlige Oxydation des Jodids zu Jodat angezeigt, so lässt man noch ein bis zwei Stunden den Strom passiren.

Zur Analyse wurden folgende Lösungen verwandt:

No. 1. Lösung von Kaliumchromat; 1 ccm = 10.6 ccm  $1/100$ - $n$ -Thiosulfat.

No. 2. Normal-Kalilauge.

No. 3. Lösung von Jodkalium; 1 ccm = 9.13 ccm  $1/100$ - $n$ -Silbernitrat.

#### 1. Bestimmung des Jods ohne Gegenwart anderer Halogene.

Zusammensetzung der zu elektrolysirenden Lösung:

2 ccm Lösung No. 1, 1 ccm Lösung No. 2, 10 ccm Lösung No. 3, 90 ccm Wasser. Die Lösung enthielt 0.1158 g Jod. Dauer der Elektrolyse 20 Stdn. Spannung 1.6—1.61 Volt.

Die Lösung brauchte nach der Elektrolyse nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Jodkalium

Versuch 1.	56.97 ccm $1/10$ - $n$ -Thiosulfat, davon sind abzuziehen
	— 2.12 » » für Chromat
	<hr/> 54.85 ccm: 6 = 9.14 = 0.11594 g Jod, berechnet 0.1158 g.

Versuch 2.	57.12 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, davon sind abzuziehen
— 2.12 »	» für Chromat
	55.00 ccm: 6 = 9.17 = 0.11632 g Jod, berechnet 0.1158 g.

## II. Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Chlor.

Zusammensetzung der Lösung:

2 ccm Lösung No. 1, 1 ccm Lösung No. 2, 1 ccm Lösung No. 3, 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung. Die Lösung enthielt 0.01158 g Jod. Dauer der Elektrolyse 20 Stdn. Spannung 1.59–1.60 Volt.

Die Lösung gebrauchte nach der Elektrolyse nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Jodkalium

Versuch 3.	76.23 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-Thiosulfat, davon sind abzuziehen
— 21.20 »	» für Chromat
	55.03 ccm: 6 = 9.17 = 0.01163 g Jod, berechnet 0.01158 g.
Versuch 4.	76.41 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-Thiosulfat, davon sind abzuziehen
— 21.20 »	» für Chromat
	55.21 ccm: 6 = 9.20 = 0.01167 g Jod, berechnet 0.01158 g.

## III. Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom.

Zusammensetzung der Lösung:

2 ccm Lösung No. 1, 1 ccm Lösung No. 2, 1 ccm Lösung No. 3, 100 ccm einer normalen Lösung von Bromkalium. Die Lösung enthielt also 0.01158 g Jod. Dauer der Elektrolyse 22 Stdn. Spannung 1.60–1.61 Volt.

Die Lösung gebrauchte nach der Elektrolyse nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Jodkalium

Versuch 5.	75.97 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-Thiosulfat, davon sind abzuziehen
— 21.20 »	» für Chromat
	54.77 ccm: 6 = 9.13 = 0.01158 g Jod, berechnet 0.01158 g.
Versuch 6.	76.52 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-Thiosulfat, davon sind abzuziehen
— 21.20 »	» für Chromat
	55.32 ccm: 6 = 9.22 = 0.01170 g Jod, berechnet 0.01158 g.

Für die exacte Analyse sind noch folgende Punkte zu beachten:

1. Alle zur Verwendung gelangenden Reagentien müssen zuvor darauf geprüft werden, ob sie mit Jodkalium und Schwefelsäure eine Ausscheidung mit Jod geben. Die Natron- und Kali-Laugen des Handels thun dies häufig.

Die Anode muss völlig in die Flüssigkeit eintauchen, da sonst Verluste eintreten können durch Verdampfung von Jod. Um namentlich die Letztere zu vermeiden, habe ich nicht in neutralen, sondern schwach alkalischen Lösungen gearbeitet. Das als Anode zu verwendende Blech wird an einen Platindraht geschweisst und dieser in Glas eingeschmolzen. Die Einschmelzstelle muss dann unter das Flüssigkeitsniveau tauchen.

3. Enthält die zu untersuchende Lösung Salze der Erdalkalien, so werden diese zuvor zweckmässig entfernt, damit sich nicht ihre

Hydrate an der Kathode ausscheiden und dort einen grossen Widerstand erzeugen.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass es leider nicht möglich ist, auf die gleiche Weise Brom mit der gleichen Genauigkeit von Chlor zu trennen. Auf die Gründe, die einer solchen Trennung entgegenstehen, werde ich in der oben angekündigten Abhandlung demnächst zu sprechen kommen.

Dresden, im Februar 1902.

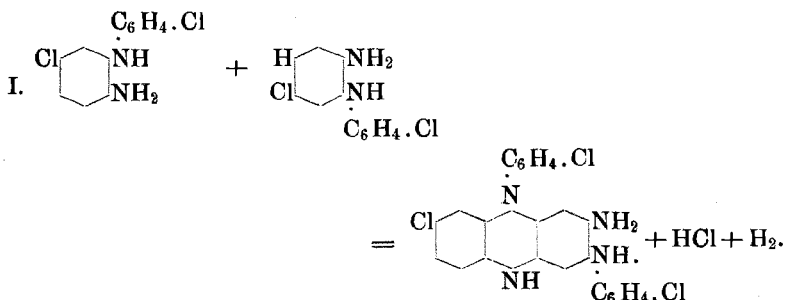
145. E. Wilberg: Ueber das 2-Amino-5.4'-dichlordiphenylamin.

(Eingegangen am 26. Februar 1902.)

Vor elf Jahren beobachtete O. Ernst<sup>1)</sup>, dass salzsaures 2-Amino-5-chlordiphenylamin beim Schmelzen einen blauen, spritlöslichen Farbstoff liefert, den er, seinen Eigenschaften nach, der Klasse der Fluorindine zurechnete, aber nicht näher untersuchte.

Vor einigen Jahren wurde im hiesigen technologischen Institut, ohne Kenntniss dieser kurzen Notiz, eine ähnliche Farbstoffbildung beim Schmelzen des salzsauren 2-Amino-5.4'-dichlordiphenylamins beobachtet und später, mit gütiger Genehmigung des Hrn. Prof. Dr. E. Täuber, von mir näher verfolgt.

Als Hauptproduct entstand bei dieser Umwandlung ein Gemenge fluorindin- bzw. indulin-artiger Körper. Ferner traten 1) Chlorwasserstoffsäure, 2) Ammoniumchlorid, 3) salzsaures *p*-Chloranilin, 4) salzsaures 2-Amino-4'-chlordiphenylamin, 5) salzsaures 2-Aminodiphenylamin, als Nebenproducte auf, ein Umstand, der folgenden, aus den Formelbildern ersichtlichen, Reactionsverlauf wahrscheinlich macht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3427 [1890].