

Neue massanalytische Bestimmung von Jodiden

Von

Nobuji Sasaki.

(Eingegangen am 29. Februar 1924)

Die hier vorgeschlagene neue massanalytische Methode der Jodidbestimmung kann, wenn auf folgende Weise ausgeführt, ein sehr befriedigendes Resultat liefern:— Die auf etwa 300 ccm verdünnte, höchstens 1 mg Äquivalent Jodid enthaltende Flüssigkeit (ca. 16°) wird in einem mit eingeschliffenem Stopfen geschlossenen Gefäss zuerst mit 60 ccm ca. 6n Schwefelsäure und um etwa 10 ccm in Überschuss abgemessener ca. n/10 Kaliumbichromatlösung, dann nach 10—60 Sekunden mit 20 ccm ca. n/5 Mohrscher Salzlösung versetzt und sofort mit Thiosulfatlösung titriert. Nach dieser Methode kann man 1 mg Äquivalent Jodid bei einzelner oder gleichzeitiger Gegenwart gleicher Menge von Bromiden und einer 40-fach so grosser Menge von Chloriden genau bestimmen, bei verdünnterer Jodidlösung sind noch grössere Mengen dieser Salze unschädlich. Bei solchen Gemischen soll man aber die Wirkungsdauer vom Bichromat möglichst verkürzen. Das direkte Sonnenlicht ist stets zu vermeiden, das diffundierte aber nicht.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass das Jodid in genügend saurer Lösung durch überschüssiges Kaliumbichromat in freies Jod und das gebliebene Bichromat seinerseits durch überschüssiges Ferrosalz ins Chromisalz schnell und vollständig umgesetzt wird, während die Reaktion zwischen dem Jod- und Ferrisalze bei Gegenwart vom

Ferrosalz¹, sowie auch die zwischen dem freien Jod und Ferrosalze² nur äusserst langsam vor sich geht.

Die Probenjodidlösung, dessen Jodgehalt unmittelbar durch das Volum der Thiosulfatlösung ausgedrückt werden kann, ist sehr zweckmässig, um die Genauigkeit der Analysenmethode zu entscheiden. Solche Jodidlösung kann man leicht herstellen, indem man eine abgewogene Menge eines nur vom Chlor und Brom, aber nicht nötigerweise vom Wasser befreiten Jodes mit reinem äquivalenten Natriumsulfit reduziert und auf ein bekanntes Volum verdünnt, während man den Thiosulfattiter einer gesondert abgewogenen Menge des nämlichen Jodes auf gewöhnliche Weise bestimmt: 5ccm der auf diese Weise hergestellten Jodidlösung entsprechen 10·36 ccm Thiosulfatlösung.

1. Einfluss des Flüssigkeitsvolums:— Um die Abscheidung vom Jod in gröberem Zustand zu vermeiden und die Farbe des Chromsalzes möglichst unschädlich zu machen, muss man die Jodidprobe wenigstens auf 300 ccm verdünnen.

2. Einfluss der Schwefelsäuremenge:— Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Jodid und Bichromat hängt vom Säuregehalt stark ab. Zum schnellen Erfolg der Reaktion muss die Lösung, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, mindestens 40 ccm ca. 6n Schwefelsäure enthalten.

Tabelle 1³.

ca. 6n H ₂ SO ₄ in ccm	Wirkungsdauer von K ₂ Cr ₂ O ₇ in Minuten	Thiosulfattiter in ccm	Proz. Abweichung
100	1/6- 1	10·36	0·0
80	1/6- 1	10·35	-0·1
60	1/6- 1	10·36	0·0
40	1	10·34	-0·2
20	1	10·04	-3·1
20	2	10·29	-0·7
20	5	10·36	0·0

¹ Vgl. meine Abhandlung über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodsalz, Mem. Coll. Sci. Kyoto, VII, 205; Z. anorg. u. allg. Chem, **137** 181, 1924.

² Vgl. meine Abhandlung, Mem. Coll. Sci. Kyoto, V, 315, Zeit. anorg. u. allg. Chem., **122**, 61, 1922.

³ Die Versuchsbedingungen sind ohne weiteres dieselben wie am Anfang erwähnt.

3. Einfluss der Bichromatmenge :— Zur schnellen Vollendung der Reaktion ist ein gewisser, aber nicht zu grosser Überschuss an Bichromat notwendig ; beim letzten Fall tritt die Jodatbildung ein. Die Versuchsdaten sind wie folgt :—

Tabelle 2.

ca. n/10 $K_2Cr_2O_7$ in ccm	Wirkungsdauer von $K_2Cr_2O_7$ in Minuten	Thiosulfattiter in ccm	Proz. Abweichung
12	1	10·16	—1·6
12	5	10·36	0·0
16	1	10·38	+0·2
20	1	10·36	0·0
30	1	10·44	+0·8
30	1/3	10·37	+0·1

Bei den letzten zwei Versuchen wurden 60 ccm ca. 6n Mohrsche Salzlösung gebraucht.

4. Einfluss der Mohrschen Salzmenge :— Dieses Salz muss in grossem Überschuss benutzt werden, um dadurch die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodid möglichst herabzusetzen.

5. Einfluss des Lichtes :— Das Gemisch vom freien Jod und Ferrosalze ist lichtempfindlich; es wurde aber gefunden, dass im direkten Sonnenlicht für 1 Minute Wirkungsdauer von Ferrosalze die proz. Abweichung —1·7 und für 1/3 Minute —0·4 beträgt, während im diffundierten Tageslicht kein Einfluss bemerkbar ist.

6. Einfluss von Bromiden und Chloriden :— Das Vorhandensein von durch Bichromat gewissermassen oxydierbaren Bromiden und Chloriden muss die Jodidbestimmung erschweren. Wie aber aus Tabelle 3 ersichtlich, kann man in ziemlich grossem Überschuss solcher Salze noch ganz genaue Resultate erhalten.

Tabelle 3

Jodidmenge in ccm Thiosulfatlösung ausgedrückt	$\frac{\text{Br}}{\text{J}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{J}}$	Thiosulfattiter in ccm	Proz. Abweichung
10·71	1	0	10·72	+0·1
10·71	2	0	10·82	+1·0
0·520	3	0	0·521	+0·2
0·520	6	0	0·520	0·0
0·520	10	0	0·531	+2·0
10·36	0	3	10·37	+0·1
10·36	0	6	10·38	+0·2
10·71	0	40	10·37	+0·2
10·71	0	80	10·80	+0·9
10·36	1	40	10·37	+0·1
10·36	2	40	10·45	+0·9

Die Wirkungsdauer vom Bichromat muss hierbei 10—15 Sekunden sein.

Zum Schluss möchte ich gerne Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Unterstützung und Herrn Kenzi Nakamura für seine eifrige Assistenz meinen herzlichsten Dank aussprechen.