

327. Helmut Doering: Zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen.

[Aus d. Universitäts-Kinderklinik Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 29. Juli 1937.)

Während das gewichtsanalytische Verfahren nach Carius bei der Bestimmung von Chlor und Brom sehr gute Ergebnisse liefert, sind diese beim Jod weniger befriedigend, was nach Linnemann¹⁾ von einer gewissen Löslichkeit des Jodsilbers in silbernitratthaltiger Salpetersäure herrührt. Ferner ist das AgJ infolge des hohen Atomgewichts des Jods keine geeignete Bestimmungsform für dieses Element. Unvorteilhaft ist außerdem noch, daß die auch bei sorgfältigem Arbeiten nur zu leicht in den Niederschlag geratenden Glassplitter nicht ebenso wie bei der Chlor- oder Brombestimmung durch Abfiltrieren nach vorheriger Auflösung des AgCl und AgBr in Ammoniak entfernt werden können.

Diese ungünstigen Verhältnisse bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Jods als AgJ ließen es wünschenswert erscheinen, die quantitative Erfassung dieses Elementes im Anschluß an die vollkommene Oxydation im Bombenrohr nach Carius auf titrimetrischem Wege vorzunehmen.

Eine indirekte Bestimmung des Jods nach der Volhardschen Rhodan-Silbermethode²⁾ kommt hierbei nicht in Frage, da beim Erhitzen des Bombenrohrs gewisse Mengen Silber vom Glase aufgenommen werden (Küster³⁾).

Bei der Methode von L. W. Winkler⁴⁾ wird das Jod-Ion mit Chlor- oder Bromwasser zu Jodat oxydiert und dieses nach Beseitigung des überschüssigen Oxydationsmittels jodometrisch bestimmt. Der große Vorzug vor allen anderen Verfahren liegt darin, daß durch die Umsetzung des Jodats mit Jodid nach der Reaktion: $\text{JO}_3' + 5\text{J}' + 6\text{H}' = 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1) die 6-fache Menge des ursprünglich in der Analysenlösung vorhandenen Jods zur Titration mit Thiosulfat gelangt, und somit ein Titrationsfehler sich nur zu $\frac{1}{6}$ auswirkt. Diese Methode hat sich gerade bei der Bestimmung kleinster Jodmengen in organischen Stoffen (Blut, Leber, Milz, Milch usw.) außerordentlich bewährt und ist von Leipert⁵⁾ auch in die organische Mikroanalyse eingeführt worden.

Die Vereinigung der Oxydation nach Carius und der Titration nach Winkler bereitet aber Schwierigkeiten. Zerstört man nämlich organische Jodverbindungen ohne Zusatz von AgNO_3 , so besteht beim Öffnen des Rohrs immer die Gefahr von Verlusten des in elementarer Form und als HJ vorhandenen Elements. Der Zusatz von AgNO_3 verhindert zwar jeden Verlust von Halogen mit Sicherheit, bringt aber Komplikationen für die Weiterverarbeitung mit sich, da das Jod im AgJ nicht zu Jodsäure oxydierbar ist und in ein leicht lösliches Jodid übergeführt werden muß. Eine Entfernung aller Silber-Ionen aus der Lösung ist auch deswegen erforderlich, weil bei der Oxydation mit Chlorwasser und bei der Zugabe des Kaliumjodids zum Schluß der Analyse derartig große Niederschläge auftreten würden, daß eine Titration des Jods mit Thiosulfat nicht mehr möglich wäre.

1) A. **160**, 205 [1871].

2) Volhard, Journ. prakt. Chem. **9**, 217 [1874].

3) A. **285**, 340 [1895].

4) Ztschr. angew. Chem. **28**, 494 [1915].

5) Pregl-Festschrift, S. 266 [1929].

Alle diese Schwierigkeiten lassen sich, wie ich fand, umgehen, wenn man in das Bombenrohr statt Silber-Quecksilbernitrat gibt. Die Hg^{++} -Ionen bewirken ebenso wie die Ag^+ -Ionen die Überführung des gesamten Jods in ein undissoziiertes Jodid, das sich jedoch nach Zugabe von Quecksilbernitrat ganz, oder zum größten Teil in gelöster Form in der Salpetersäure vorfindet⁶⁾. Trotzdem das Gleichgewicht der Reaktion $\text{HgJ}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + 2\text{J}^-$ fast vollkommen zugunsten der undissoziierten Verbindung verschoben ist, läßt sich das Jod durch Chlorwasser quantitativ zu Jodat oxydieren. Eine Entfernung der Quecksilber-Ionen wird hier auch von der weiteren Anfarbung nicht gefordert, da Sublimat leicht löslich ist und das beim Zusatz von Kaliumjodid zunächst ausfallende Quecksilberjodid sich im Überschuß von Jodkalium zu Kaliumquecksilberjodid, K_2HgJ_4 , löst.

Beschreibung der Bestimmungsmethode.

a) Reagenzien.

1) Konz. halogenfreie 63-proz. Salpetersäure; 2) Mercurinitrat; 3) etwa 1-n. Chlorkalk-Lösung in einer braunen Flasche⁷⁾; 4) 20-proz. Natriumformiat-Lösung in einer Tropfflasche; 5) Kaliumjodid p. a.; 6) 0.1-n. Natriumthiosulfat, gegen 0.1-n. Kaliumjodat in bekannter Weise eingestellt. Man entnimmt dabei beide Lösungen aus sorgfältig gereinigten Mikrobüretten von 10 ccm Inhalt und titriert auf 0.01 ccm genau. Der besseren Haltbarkeit wegen macht man die Thiosulfatlösung schwach alkalisch. 7) Frische, etwa 1-proz. Stärkelösung.

b) Ausführung der Bestimmung.

1) Zerstörung der organischen Substanz: Zur Oxydation, welche nach der üblichen Arbeitsweise nach Carius erfolgt, gibt man statt des Silber- 1 g Quecksilbernitrat in das Bombenrohr und zweckmäßigerweise etwas mehr von der Salpetersäure, nämlich 5 ccm. Flüssigkeiten kommen am besten in zugeschmolzenen Glaskügelchen zur Wägung, die im geschlossenen Rohr durch Schütteln mit 2 größeren Glasperlen zertrümmert werden. Geht man von Substanzmengen aus, die weniger als etwa 70 mg Jod enthalten, so ist die Lösung nach der Oxydation im erkalteten Bombenrohr vollständig klar. Sind größere Jodmengen analysiert worden, so finden sich auch in der Lösung Krystalle von Quecksilberjodid der gelben Modifikation vor, die beim Zusatz von Wasser in die rote Form übergehen.

2) Maßanalytische Bestimmung des Jods nach Winkler: In das geöffnete Bombenrohr gibt man nach sorgfältiger Ausspülung der abgesprengten Glasspitze mit Wasser 20 ccm der Chlorkalklösung. Dadurch werden die Stickoxyde zu Salpetersäure oxydiert und das Jod in Jodsäure übergeführt. Sind Krystalle von HgJ_2 vorhanden, so schüttelt man das Rohr so lange, bis sich alles gelöst hat⁸⁾. Darauf verdünnt man die Lösung weiter mit dest. Wasser und gießt den Inhalt der Röhre sorgfältig in einen Jenaer Erlenneyerkolben von 300 ccm⁹⁾. Das Bombenrohr wird mehrmals

⁶⁾ Das Quecksilberjodid bildet mit überschüss. Quecksilbernitrat ein leicht lösliches Complexsalz.

⁷⁾ Einfachste Zubereitung dieser Lösung siehe: Ztschr. analyt. Chem. **108**, 257 [1935], Anmerkung.

⁸⁾ Die Anwesenheit von Glasperlen begünstigt die Lösung. Es ist auch zweckmäßig, nicht zu schmale Bombenrohre zu gebrauchen.

⁹⁾ Glassplittler stören nicht, doch ist es zweckmäßig, die Capillare vom Glaskügelchen bei der Verbrennung von Flüssigkeiten mit einem Glasstabe vorsichtig zu zerdrücken.

mit dest. Wasser ausgespült und die gesamte ungefähr 200 ccm betragende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Zur Beseitigung des überschüssigen Chlorwassers gibt man vorsichtig tropfenweise ungefähr 2 ccm der Natriumformiatlösung, kocht kurz auf und spritzt die Glaswände des Kolbens sicherheitshalber mit dest. Wasser ab. Nach einigen Minuten kühlt man unter der Wasserleitung ab und gibt ungefähr 4 g festes Kaliumjodid hinzu. Das zunächst ausfallende scharlachrote Quecksilberjodid löst sich im überschüss. Jodkalium, und das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert. Wenn die Lösung hellgelb geworden ist, gibt man Stärke hinzu und titriert zu Ende.

c) Berechnung.

Einem Grammatom des aus der Analysensubstanz stammenden Jods entsprechen 6 Grammatome freies Jod bei der Titration (s. Gleichung 1), 1 ccm 0.1-n. Thiosulfat entspr. daher $\frac{126.93}{10 \times 6} = 2.1155$ mg Jod in der Einwaage.

Verbindung	mg Stbst.	Verbrauch ccm 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Gef. % J
Jodmethan (141.95). Ber. J 89.42%	81.4	34.5	89.66
	87.4	37.0	89.56
	120.8	50.9	89.14
	171.1	72.45	89.58
Jodäthan (155.97). Ber. J 81.38% ..	114.4	43.95	81.27
	89.6	34.55	81.57
	143.1	54.90	81.16
	79.3	30.55	81.50
n-Jodbutan (184.00). Ber. J 68.98%	104.9	34.2	68.97
	166.2	54.2	68.99
	164.3	53.5	68.88
	186.2	60.7	68.96

Der Fehler bei diesen Analysen beträgt nie mehr als $\pm 0.3\%$ und liegt in den meisten Fällen unter $\pm 0.2\%$.

Zusammenfassung.

Die beschriebene Methode gestattet eine sehr genaue Bestimmung von Jod in organischen Substanzen. Bei der Oxydation im Bombenrohr mittels konz. Salpetersäure wird das Jod durch zugesetztes Quecksilbernitrat gebunden. Mit einer Chloralkalilösung wird darauf das Jod zu Jodsäure oxydiert und diese nach Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels jodometrisch bestimmt. Dieses Verfahren vereinigt die Vorzüge einer Carius-Veraschung mit denjenigen einer Winkler-Titration und erlaubt auch, das Jod bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor zu bestimmen.