

PHOTOMETRISCHE JODIDBESTIMMUNG NEBEN ÜBERSCHÜSSIGEN CHLORIDEN UND BROMIDEN

J. NOVÁK und I. SLÁMA

Institut für anorganische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6

Eingegangen am 16. September 1971

Es wurde eine einfache photometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Jodiden neben überschüssigen Bromiden und Chloriden im eutektischen Kalium- und Lithiumchloridgemisch ausgearbeitet. Als Reagens dient eine Palladium(II)-chloridlösung. So können $2 \cdot 10^{-6}$ bis $8 \cdot 10^{-6}$ mol J^- in einer auch tausendfachen Überschuß von Alkalichloriden und -bromiden enthaltenden Probe bestimmt werden.

Bei der Untersuchung von Jodidreaktionen in der Schmelze eines eutektischen Lithium- und Kaliumchloridgemisches wurden von uns Methoden gesucht, die die genaue und verlässliche Bestimmung kleiner Jodidmengen neben beträchtlichem Chloridüberschuß und schwankenden Bromidmengen gestattete. Von den beschriebenen Methoden erwies sich als annehmbarste die Methode von Chapman und Sherwood¹, von denen Chloride, Bromide und Jodide nebeneinander auf Grund der Absorption bei 230 nm und 390 nm spektrophotometrisch bestimmt wurden. In unserem Fall interessiert uns lediglich der Jodidgehalt. Daher entschieden wir uns zur Durchführung von Messungen in einem solchen Spektralbereich, in dem die Absorption von Palladium(II)-Komplexen mit Bromiden und Chloriden im Vergleich mit der Absorption von Jodidkomplexen entweder vernachlässigbar oder zumindest konstant wäre. Wie aus den Literaturaufzeichnungen^{2,3} geschlossen werden kann, dürfte dieser Bereich nicht im Ultravioletspektralbereich liegen. Auf Grund von zu Orientierungszwecken durchgeführten Versuchen wurde von uns der Bereich um 465 nm gewählt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien: Beim Palladium(II)-chlorid handelt es sich um ein Erzeugnis der Firma Laboratory BDH Reagent. Die 0,01M Lösung wurde durch Lösen einer gewogenen Menge in 10 ml HCl p.a. und Auffüllen auf 250 ml mit redestilliertem Wasser (Lösung A) hergestellt. Kaliumjodid, -bromid und -chlorid waren analysenreine Präparate der Firma Lachema, Brno. Aus ihnen wurden die Vorratslösungen hergestellt. Sämtliche Messungen wurden mittels Pulfrich-Photometers mit 2 cm-Küvetten, Filter S47 und Maximaldurchlässigkeit bei 465 nm durchgeführt.

Vorgang bei den Messungen. In ein 100 ml-Meßgefäß wurden 2,5 ml Lösung A und 50 ml redestilliertes Wasser eingebracht. Nach dem Durchmischen wurde eine entsprechende Menge an Vorratslösung, die Bromide, Chloride oder Jodide enthielt, zugegeben. Nach Mischen und Auffüllen mit redestilliertem Wasser wurde die Lösung abstehen gelassen. Nach 30 Minuten wurde die Extinktion gemessen. Die zugegebene Chloridmenge (eutektisches Gemisch von Lithium- und Kaliumchlorid) wird in Milligrammen, die Jodidkonzentration in Molen, bezogen auf 1 ml Lösung, die Jodidkonzentration in der Schmelze in Molen, bezogen auf 1000 g Schmelze, ausgedrückt.

Vorgang bei der Analyse der Schmelze. Die Schmelze wurde in Röhrchen mit dem Innendurchmesser von ca. 4 mm gesaugt. Nach dem Erkalten wurde das Ende des Röhrchens abgeschnitten und die Schmelze in verschleißbare, in einer Trockenbox befindliche Wägegläschen gebracht. Nach Verschließen kann bereits auch außerhalb dieses Raumes gearbeitet werden. Ungefähr 100 mg Schmelze werden in ein 100 ml-Meßgefäß geschüttet, in dem sich 2,5 ml Lösung A und 50 ml redestilliertes Wasser befinden. Dann werden 250 mg KBr aus der Vorratslösung zugegeben, worauf bis zur Marke mit redestilliertem Wasser aufgefüllt und gemischt wird. Nach 30 Minuten wird die Messung vorgenommen. Die Ergebnisse werden aus dem Eichdiagramm abgelesen. Die Messung wird gegen einen Blindversuch durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Einfluß des Bromidionengehaltes auf die Werte der gemessenen Extinktionen der Jodidkomplexe mit Palladiumionen ist aus Abb. 1 ersichtlich. In diesem Fall wurde die Extinktion gegen eine Vergleichsstandardlösung gemessen, die nur 2,5 ml

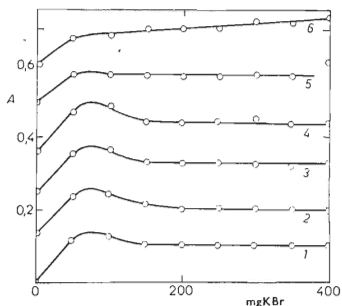


ABB. 1

Abhängigkeit der Extinktion (A) von der J^- - und Br^- -Konzentration

100 ml Lösung wurden mit 0,001N-KJ versetzt (ml): 1 0,0, 2 2,0, 3 4,0, 4 6,0, 5 8,0, 6 10,0.

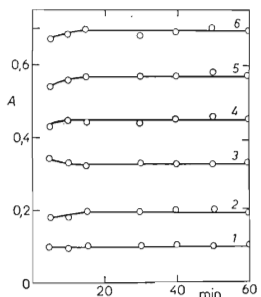


ABB. 2

Abhängigkeit der Extinktion für die J^- - und Br^- -Konzentration von der Zeit

100 ml Lösung wurden mit 0,001N-KJ versetzt (ml): 1 0,0, 2 2,0, 3 4,0, 4 6,0, 5 8,0, 6 10,0.

Lösung A in 100 ml redestilliertem Wasser enthielt. Bei Konzentrationen von Jodiden von 0 bis $8 \cdot 10^{-8}$ mol KJ/ml und von Kaliumbromid in Grenzen von 150 bis 350 mg/100 ml ist die gemessene Extinktion vom Bromidgehalt unabhängig. Mit Rücksicht auf die vorausgesetzten Konzentrationsbereiche, in denen der Jodidgehalt bestimmt wird, bewegen sich die Probeneinwaagen um 100 mg. In Abwesenheit von Chloriden enthielt die gemessene Lösung maximal 100 mg Kaliumbromid. Um sicher zu gehen, daß die Messung im Bereich durchgeführt wird, in dem das Meßergebnis vom Bromidgehalt in der Einwaage unabhängig ist, würde es demnach vollkommen genügen, wenn der zu messenden Lösung stets 250 mg Kaliumbromid zugegeben würden.

Der Einfluß verschiedener Chloridzugaben wurde von uns in einer weiteren Versuchsserie geprüft, in der das Verhältnis zwischen der Chlorid- und Bromidkonzentration in der Probe bei konstantem Jodidgehalt, und zwar stets unter Zugabe von 250 mg Kaliumbromid geändert wurde. Im Zugabenbereich von 0–100 mg Chloriden in Form eines eutektischen Gemisches von Lithium- und Kaliumchlorid ist die Extinktionsgröße vom Chloridgehalt unabhängig. Bromidzugabe zum Palladium(II)-chlorid in Abwesenheit von Jodiden (Kurve 1, Abb. 1) verursacht im Wellenlängenbereich von 465 nm eine relativ geringfügige Extinktionserhöhung. Wie festgestellt werden kann, sind die Werte der Molextinktionskoeffizienten der gemischten Jodidkomplexe im empfohlenen Konzentrationsbereich ungefähr gleich, da geringfügige

TABELLE I

Reproduzierbarkeit der Methode (mol KJ/1 ml)

x_i Jodidkonzentrationen, ermittelt aus den gemessenen Extinktionen durch Ablesen aus dem Eichdiagramm, \bar{x} deren arithmetischer Mittelwert, x Abweichung der einzelnen Messungen vom arithmetischen Mittelwert. Standardabweichung $s = K_w \cdot R$; K_w Faktor für die Standardabweichung (für 5 Messungen beträgt er 0,43), R Spannweite zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert, V Variationskoeffizient: $V(\%) = 100 \cdot s/\bar{x}$.

$2,5 \cdot 10^{-8}$		$5,0 \cdot 10^{-8}$		$7,5 \cdot 10^{-8}$	
$x_i \cdot 10^8$	$x \cdot 10^8$	$x_i \cdot 10^8$	$x \cdot 10^8$	$x_i \cdot 10^8$	$x \cdot 10^8$
2,4	+0,02	4,9	-0,06	7,50	+0,03
2,5	+0,12	5,0	+0,04	7,45	-0,02
2,4	+0,02	5,0	+0,04	7,40	-0,07
2,3	-0,08	4,9	-0,06	7,50	+0,03
2,3	-0,08	5,0	+0,04	7,50	+0,03

$\bar{x} = 2,38 \cdot 10^{-8}$	$\bar{x} = 4,96 \cdot 10^{-8}$	$\bar{x} = 7,47 \cdot 10^{-8}$
$R = 0,2 \cdot 10^{-8}$	$R = 0,1 \cdot 10^{-8}$	$R = 0,1 \cdot 10^{-8}$
$\bar{s} = 0,086 \cdot 10^{-8}$	$\bar{s} = 0,043 \cdot 10^{-8}$	$\bar{s} = 0,043 \cdot 10^{-8}$
$V = 3,62\%$	$V = 0,86\%$	$V = 0,57\%$

Änderungen im Verhältnis der Chlorid- und Bromidmenge keinen wesentlichen Einfluß auf den Wert der gemessenen Extinktion haben⁴. Diese Tatsache ermöglicht die Bestimmung kleiner Jodidmengen neben überschüssigen Chloriden, bzw. Bromiden, wiewohl sich die relative Distribution der gemischten Jodidkomplexe des Palladiums ziemlich ändert.

In Abb. 2 sind die Versuchsergebnisse angeführt, die zeigen sollen, wie die gemessene Extinktion von der Zeit abhängig ist. In einen 100 ml-Meßkolben wurden stets 250 mg Kaliumbromid und eine Kaliumjodidzugabe in Form einer 0,001M Lösung eingebracht. Offensichtlich ist 15 bis 60 Minuten nach dem Mischen aller Komponenten die Extinktion der Lösung von der Zeit unabhängig. Für die Standardzeitdauer, nach deren Verstreichen die Messung durchgeführt wurde, wurde daher ein dreißigminütiger Intervall nach dem Mischen aller Komponenten gewählt. Die Reproduzierbarkeit der Methode⁵ ist aus Tabelle I ersichtlich.

LITERATUR

1. Chapman F. W., Sherwood R. M.: *Anal. Chem.* 29, 172 (1957).
2. Suresh C., Srivastava, Newman W.: *Inorg. Chem.* 5, 1506 (1966).
3. Suresh C., Srivastava, Newman W.: *Inorg. Chem.* 6, 762 (1967).
4. Beck M. T.: *Chemistry of Complex Equilibria*. Akademia Kiadó, Budapest 1970.
5. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.