

## **Eine neue störungsfreie maßanalytische Jodidbestimmung bis zum Femtogrammbereich durch die katalytische Oxydation der Tetrabase**

Von

**H. Ballezo\***

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 28. Juni 1968)*

Durch Stabilisierung der bekannten Blaufärbung der Tetramethylbase bei der durch Jodidionen bewirkten katalytischen Oxydationsreaktion wurde diese über 9 Zehnerpotenzen exakt proportionale Reaktion zum Nachweis und zur genauen Bestimmung kleinster Jodidmengen in Wässern sowie einigen Salzen angewandt.

Das blaue Oxydationsprodukt läßt sich mit 0,001*n*-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung bis zur Entfärbung titrieren. Dabei können bedeutend kleinere Jodidmengen (noch wenige Femtogramm) erfaßt werden als man für gewöhnlich radiochemisch (Nanogramm Jod) zu bestimmen imstande ist.

Stabilisation of the blue color formed in the iodide ion catalyzed oxidation reaction of the so-called tetramethyl base was employed for a quantitative determination of very small amounts of iodide ions in water and some salts. The blue oxidation product can be assayed by titration with 0,001*n*-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to discoloration. This method therefore permits of a determination of essentially smaller amounts of iodide ion (femtograms) than can be determined radiochemically (nanograms).

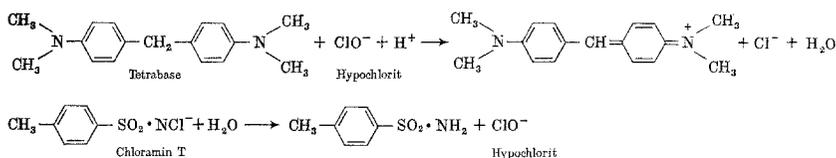
Zu den analytisch sicherlich interessantesten Substanzen gehört das N,N,N',N'-Tetramethyl-(4,4'-diaminodiphenylmethan), das schon seit langem in der Literatur auch als „Tetrabase“ (*Arnoldsches* Reagens) aufscheint.

---

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Leopold Schmid* zum 70. Geburtstag herzlichst gewidmet.

So hat bereits *K. A. Hofmann* in seinem Lehrbuch<sup>1</sup> die freie Tetrabase in Form einer alkoholischen Lösung zum Nachweis des Ozons (violette Oxydationsprodukt), des Chlors und der Chlor- und Bromsäuren (blaues Oxydationsprodukt) sowie der höheren Stickoxide (gelbes Oxydationsprodukt) empfohlen. Wasserstoffperoxid erzeugt keine Färbung. *Trillat*<sup>2</sup> wies bereits 1903 darauf hin, daß auch höhere Manganoxide diese Base in ein blaues Oxydationsprodukt verwandeln können, was dann später *Tillmans* und *Mildner*<sup>3</sup> und hernach auch *Willard*<sup>4</sup> für den Mangannachweis ausnutzten. Erst *Prodinger*<sup>5</sup> schlägt 1950 nach einer Diskussion über die möglichen Oxydationsprodukte die Lösung der Tetrabase in 2*n*-Essigsäure vor, wodurch er die kolorimetrische Bestimmung von nur 5—30 µg Mn je 100 ml Probelösung erreichte. Größere Eisenkonzentrationen stören und müssen daher durch Ausäthern aus der salzsäuren Lösung vorher beseitigt werden; diese so verbesserte Methode konnte bei einem p<sub>H</sub>-Wert um 3 noch 0,001 µg Mangan erfassen. Schließlich fanden *Feigl* und *Jungreis*<sup>6</sup> 1958, daß diese Oxydationsreaktion auch durch Chloramin T (p-Toluolsulfon-chloramid-Na) unter katalytischer Mitwirkung von Jodidionen erfolgen kann. Dies ermöglichte einen sehr empfindlichen Jodid-Nachweis, welchen dann *Jungreis* und *Gedalia*<sup>7</sup> dazu benützten, den Jodidgehalt von Trinkwässern photokolorimetrisch bis zu wenigen Nanogrammen Jod (25—200 ng) herab bei einem p<sub>H</sub> von 4,6—4,8 noch neben 100 µg Brom zu bestimmen.

Allerdings mußten die Messungen bei 600 nm wegen der Unbeständigkeit des blauen Oxydationsproduktes sofort nach Erreichen der maximalen Farbtiefe, d. i. nach 30 Sek., durchgeführt werden. Anlässlich meines Vortrages über den „Direkten Nachweis kleinster Mengen wichtiger Anionen in der Wasseranalyse“ am 23. Februar 1967 beim Symposium der Arbeitsgruppe Wasserchemie des Vereins Österreichischer Chemiker in Wien konnte ich erstmalig über eine Verbesserung dieses Verfahrens berichten. Es war mir gelungen, das so unbeständige blaue Oxydationsprodukt durch Lösen der Tetrabase in Alkohol über einige Minuten beständig zu erhalten. Damit konnte der direkte Nachweis kleinster



- <sup>1</sup> *K. A. Hofmann*, Lb. anorg. Chemie, 6. Aufl., Braunschweig 1928, S. 85.
- <sup>2</sup> *A. Trillat*, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. **136**, 1205 (1903).
- <sup>3</sup> *J. Tillmans* und *H. Mildner*, J. Gasbel. **57**, 496 (1914).
- <sup>4</sup> *H. H. Willard* und *L. H. Greathouse*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917).
- <sup>5</sup> *W. Prodinger*, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **36—37**, 580 (1951).
- <sup>6</sup> *F. Feigl* und *E. Jungreis*, Z. analyt. Chem. **161**, 87 (1958).
- <sup>7</sup> *E. Jungreis* und *I. Gedalia*, Mikrochim. Acta [Wien] **24**, 145 (1960).

Jodidmengen, wie z. B. der sehr geringe Jodidgehalt des Preblauer Mineralwassers (0,002 mg J<sup>-</sup>/kg) im Kelchglas vorgeführt werden. Dabei war auffallend, daß diese geringen Blaufärbungen in der schwach essigsäuren Lösung schon nach einigen Minuten verschwanden, während sie am Filterpapier praktisch unverändert erhalten blieben. Beim Absaugen der Farblösung am Papier wird das blaue Oxydationsprodukt vom Papier zurückgehalten, also gleichsam durch die Cellulose abgebunden und damit angereichert, wodurch nicht nur sein basischer Charakter erwiesen erscheint, sondern auch noch kleinste Farbstoffmengen erkannt werden können. Bemerkenswert ist weiters, daß dieser blaue Farbstoff in Eisessig, aber nicht in Chloroform, wohl aber in einem Gemisch beider löslich ist und dann nicht mehr vom Papier zurückgehalten wird, was hinwieder zur Vermutung Anlaß gab, daß die Instabilität des blauen Oxydationsproduktes durch die im wäßrigen Medium durch elektrolytische Dissoziation entstehenden positiv geladenen farbigen Spaltungsprodukte verursacht wird. Dies scheint durch die Möglichkeit, den blauen Farbstoff am Papier anzureichern und dadurch länger haltbar zu machen, bewiesen. Tatsächlich konnte der Farbstoff durch Zusatz von Eisessig nicht nur in Lösung gehalten, sondern auch länger unzersetzt aufbewahrt werden. Mit dieser Grunderkenntnis — aus rein mikrochemischen Beobachtungen erfahren — wurde die Stabilisierung dieser Oxydationsreaktion durch einen Eisessigzusatz und die Unterbrechung des katalytisch wirkenden Jodid—Jod-Gleichgewichtes durch einen weiteren Chloroformzusatz erreicht. Dabei zeigte sich, daß bei Zusatz von Chloroform—Eisessig-Gemischen (1 : 2 v/v) als auch von Eisessig leicht eine nahezu 80volumsprozentige Essigsäure erhalten wird, die bei dem geringen  $\epsilon$ -Wert des Eisessigs (6,15 bei 20° C) und bei dem noch geringeren  $\epsilon$ -Wert des Chloroforms (4,81 bei 20° C) eine so starke Verminderung der elektrolytischen Dissoziation bewirkt, daß dadurch der Farbstoff nicht nur auf Sekunden und Minuten, sondern sogar auf Tage und Wochen stabilisiert werden konnte. Das Reagens, als freie Base in absolutem Alkohol gelöst, erwies sich gegenüber anderen Lösungen als sehr stabil. Um jedoch bei seiner Zugabe zur Probelösung eine Ausfällung zu verhindern, mußte vorher etwas mehr Eisessig zugegeben werden als der Chloramin-T-Zusatz benötigen würde. Diese gegenüber der Literatur ( $p_H = 4,6$ — $4,8$ ) erhöhte Wasserstoffionenaktivität (gemessen: 2,3, berechnet: 2,5) und der gegenüber der Chloramin-T-Menge weit über 100fache Überschuß an Reagens bewirken eine etwas raschere, aber auch viel exaktere Einstellung des Oxydationsgleichgewichtes.

Eine sorgfältige Austestung durch eine Verdünnungsreihe erbrachte die erstaunliche Tatsache, daß die so ausgeführte Oxydationsreaktion katalytisch von einigen Mikrogrammen bis herab zu wenigen Femto-grammen Jodid streng proportional beeinflussbar ist. Dies ergab sich aus

der interessanten Möglichkeit, die erhaltenen Blaufärbungen mit einer 0,001*n*-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung maßanalytisch über 9 Zehnerpotenzen exakt bis zur Entfärbung zu bestimmen. Die von *Feigl* angegebene starke Störung durch Bromidionen konnte nicht mehr in dem Ausmaß bemerkt werden. Lediglich Eisenionen verursachen zu geringe Verbräunungen, so daß deren Maskierung durch nicht zu kleine Mengen an Äthylendiaminotetraacetat (*ÄDTA*) empfohlen wird. Dabei ist zu beachten, daß die Komplexbildung kleiner Eisenmengen eine gewisse Zeit beansprucht; wenige Minuten genügen, um das teils solvatisierte bzw. auch hydrolysierte Eisenion in den sehr festen *ÄDTA*-Komplex überzuführen. Hingegen erniedrigt die Ionenstärke bei Werten über 0,03 die Ergebnisse schon merklich.

Ferner ist auch bei dieser verbesserten Ausführung der Jodbestimmung sowohl die wäßrige Lösung des Chloramin T als auch die absol.-alkohol. Lösung der Tetrabase einer gewissen Alterung unterworfen. Die Chloramin T-Lösung wirkt bereits nach 8 Tagen, wahrscheinlich durch einen höheren Gehalt an freiem Chlor (höheres Oxydationspotential!), stärker oxydierend, wodurch höhere Analysenwerte erhalten werden. Die Lösung der Tetrabase ist wesentlich beständiger, verfärbt sich aber nach etwa 3 Wochen nach Gelb bis Braun und führt letztlich zu Überwerten. Trotzdem sind die Lösungen bei sachgemäßer Aufbewahrung und Handhabung (dunkle Flaschen, vor Licht und Staub geschützt) einige Tage verwendbar. Wesentlich ist weiters das Gefäßmaterial (nur Jenaer Glas!) und dessen Reinigung.

Die Bestimmung wird in Jenaer Glaseprouvetten durchgeführt. Hat man keine fabrikneuen zur Verfügung, so müssen sie zunächst mit Chromschwefelsäure, hernach gründlich mit heißem Leitungswasser (mindestens 5mal) und heißem destill. Wasser (etwa 10mal) gespült, 2 Stdn. ausgedämpft und getrocknet werden. Bei fabrikneuen Eproutetten genügt eine kurze Spülung (3mal) mit destill. Wasser, da sie praktisch frei von Jodiden sind. Zur Titration wird am besten der Eproutetteninhalt mit einem passenden Kugelhührstab<sup>8</sup> durchmischt; es genügt auch ein kleines Rundkölbchen aus farblosem Jenaer Glas, welches jedoch nicht mehr mit dem oben angeführtem Aufwand gereinigt werden muß, da darin nur mehr die stabilisierten Oxydationsprodukte zur Bestimmung gelangen.

### Anwendungen

Die hohe Empfindlichkeit und exakte Proportionalität dieser Oxydationsreaktion in einem so weiten Bereich ermöglichen eine geradezu ideale Mikrojodidbestimmung. So zeigt Tab. 1, daß diese Methode in der Mineralwasseranalyse schon mit kleinsten Wassermengen (Bruchteile eines Milliliters bis herab zu 1 µl) dank der dadurch nötigen großen

<sup>8</sup> *H. Balczó* und *G. Mondl*, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **36—37**, 997 (1951).

Tabelle 1. Jodbestimmungen in 1 ml verdünntem bzw. unverdünntem Mineralwasser

Bezeichnung	Herkunft	mg J <sup>-</sup> /kg ange- geben:	Quellecharakter	Bei $x$ -facher Verdünnung:		Anmerkung	
				ge- funden:	$x$ Ionen- stärke Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml $f_{20} = 0,91$		
Güssinger	Sulz, Bgld.	0,15	Hypotonischer Natronsäuerling	0,16	0,001	1,12 mg Br <sup>-</sup> /kg	
						0,320 ml 0,320 ml	1,6 ng
Thalheimer	Thalheim, Stmk.	0,02	Hypotonischer Kalksäuerling				
				0,021	0,001	0,292 ml 0,293 ml	
						0,293 ml	210 pg
						0,293 ml 0,294 ml	
Kalsdorfer	Kalsdorf, Stmk.	0,1	Hypotonischer Natronsäuerling				
				0,12	0,0002	0,283 ml 0,286 ml	0,8 mg Br <sup>-</sup> /kg störungsfreie Bestimmung!
Gleichenberger Johannisbrunnen	Gleichenberg, Stmk.	0,20	Hypotonischer Natronsäuerling				
				0,23	— 0,2	0,286 ml 0,384 ml 0,385 ml 0,386 ml	120 pg 1,5 mg Br <sup>-</sup> /kg, 7,55 mg Fe <sup>++</sup> /kg Ionenstärke!
				0,19	10 0,02	230 ng 19 ng Ionenstärke?	
						0,352 ml 0,352 ml	
				0,21	20 0,01	0,344 ml 0,344 ml 0,345 ml	10,5 ng störungsfreie Bestimmung!

Fortsetzung Tabelle 1.

Bezeichnung	Herkunft	Quellecharakter	mg J <sup>-</sup> /kg ange- geben: funden:	Bei <i>x</i> -facher Verdünnung:		Anmerkung		
				<i>x</i> Ionen- stärke Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> f <sub>20</sub> = 0,91	J <sup>-</sup> / ml			
Gleichenberger Konstantinquelle	Gleichenberg, Stmk.	Hypotonischer Natronsäuerling	0,40	—	0,394 ml	2,04 mg Br <sup>-</sup> /kg, 2,78 mg Fe <sup>++</sup> /kg Ionenstärke		
				0,2	0,394 ml	480 ng		
				0,394 ml				
Gleichenberger Ermaquelle	Gleichenberg, Stmk.	Hypotonischer Natronsäuerling	0,24	—	0,352 ml	störungsfreie Bestimmung!		
				0,01	0,352 ml		19 ng	
				0,352 ml				
				0,2	0,384 ml	2,46 mg Br <sup>-</sup> /kg, 2,15 mg Fe <sup>++</sup> /kg Ionenstärke!		
				—	0,385 ml	230 ng		
				0,386 ml				
Gasteiner	Badgastein, Salzburg	Akratische Glauber- salztherme	—	—	0,294 ml	störungsfreie Bestimmung!		
				0,0002	0,294 ml		240 pg	
				0,294 ml				
				0,24	1000	0,0002	0,294 ml	240 pg
				—	< 10 <sup>-14</sup>	0,01	0,060 ml	< 0,01fg
				0,0020	—	0,2	0,322 ml	2,0 ng
Preblauer	Preblau, Kärnten	Hypotonischer Natronsäuerling	0,002	—	0,322 ml	störungsfreie Bestimmung!		
				0,2	0,322 ml		20 pg	
				0,322 ml				
Preblauer	Preblau, Kärnten	Hypotonischer Natronsäuerling	0,0020	100	0,262 ml	20 pg		
				0,0002	0,262 ml			
				0,262 ml				

Tabelle 2. Jodbestimmungen

Bezeichnung	Herkunft	Nebenbestand- teile	Einwaage je 100 ml	Ionen- stärke
Blaues Steinsalz I	Staßfurt, Klein Schierstadt	0,16% K, Verunreinigungen organ. Substanz	100 mg	0,02
		0,10% K	100 mg	0,02
Dunkelblaues Steinsalz II	Staßfurt	0,18% K stark verunr. mit organ. Substanz	100 mg	0,02
		0,10% K	100 mg	0,02
Blaues Steinsalz III	Werra-Gebiet, Grünberger Schacht	0,02% K verunreinigt d. organ. Subst.	100 mg	0,02
			10 mg	0,002
Spaltstück 3328 „verdreckter, rötlicher Würfel mit anhaften- den Tonresten, soll jod-haltig sein“	Hallstatt, O.-Ö.	stark Fe(III)-haltig!	100 mg	0,02
			10 mg	0,002
			100 mg	0,02
			100 mg	0,02
Steinsalz- einspringling im Melaphyr	Hallstatt, O.-Ö.		100 mg	0,02
Fasersalz	Hallstatt O.-Ö.		100 mg	0,02
Derbes Steinsalz	Hallstatt, O.-Ö.		100 mg	0,02
			100 mg	0,02

Verdünnung und der damit verbundenen viel geringeren Störanfälligkeit zu einwandfreien Ergebnissen führt. Aber auch mit unverdünntem Mineralwasser erhält man gute Resultate, soweit durch die Reagenszusätze (alkohol. Lösung) keine Trübungen auftreten und die Störgrenze der Ionenstärke nicht erreicht wird. Unverdünnte Wässer geben schon bei verhältnismäßig geringen Bromidgehalten deutlich zu hohe Werte (vgl. Gleichenberger Konstantinquelle), die jedoch durch die erniedrigende Wirkung größerer Eisenmengen teilweise oder ganz kompensiert werden können (wie bei der Gleichenberger Johannisquelle und Emmaquelle). Das Gasteiner Wasser konnte zufolge seiner sehr geringen Ionenstärke direkt auf seinen Jodidgehalt untersucht werden. Es ist praktisch jodidfrei.

im Festkörper

Zusatz von	ml 0,001 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> f <sub>20</sub> = 0,91	Gehalt an Jodid		Anmerkung
		je ml:	in %	
—	0,222 ml 0,222 ml	900 fg	1 · 10 <sup>-7</sup>	blauer Anteil
—	0,256 ml 0,256 ml	12 pg	1,2 · 10 <sup>-6</sup>	farbloser Anteil
—	0,242 ml 0,244 ml	4,3 pg	4,3 · 10 <sup>-7</sup>	blauer Anteil
—	0,310 ml 0,310 ml	760 pg	7,6 · 10 <sup>-5</sup>	farbloser Anteil
K III	0,138 ml	1,5 fg	0,1 · 10 <sup>-9*</sup>	nur blaues Steinsalz
K III	0,152 ml	4,3 fg	4 · 10 <sup>-9</sup>	
K III	0,330 ml 0,330 ml	3,5 ng	3,5 · 10 <sup>-4*</sup>	roter Anteil!
K III	0,372 ml 0,372 ml	90 ng	9 · 10 <sup>-2</sup>	
K III	0,250 ml 0,250 ml	7,6 pg	7,6 · 10 <sup>-7</sup>	farbloser Anteil
—	0,250 ml 0,250 ml	7,6 pg	7,6 · 10 <sup>-7</sup>	
—	0,070 ml 0,070 ml	< 0,1 fg	< 10 <sup>-11</sup>	
—	0,210 ml 0,210 ml	360 fg	3,6 · 10 <sup>-8</sup>	
—	0,160 ml 0,160 ml	7,5 fg	0,8 · 10 <sup>-9</sup>	Fe(III)-haltig — erniedrigt!
K III	0,182 ml	42,0 fg	4,2 · 10 <sup>-9</sup>	Störung beseitigt!

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Noch besser erkennt man den Wert dieser so überaus empfindlichen Reaktion in der Festkörperanalyse, etwa bei der Analyse von Steinsalz verschiedenster Herkunft; schon vor Jahren habe ich mich im Auftrag von Herrn Professor Dr. K. Przißram für die Kaliumbestimmung blauer Steinsalzproben interessiert und diese mittels des Prinzips einer fehlerfreien Doppelbestimmung durchgeführt. Als beste Methode stand mir damals (1951) nur die Ausfällung von Kalium neben viel Natrium als Hexanitritkobaltat zur Verfügung, das nicht nur zu wenig schwerlöslich, sondern nicht einmal stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Die ausgezeichnete Kaliumbestimmung als Tetraphenylborat (*Raff* und *Brotz*<sup>9</sup>,

<sup>9</sup> P. Raff und W. Brotz, Z. analyt. Chem. **133**, 241 (1951).

Forsetzung Tabelle 2.

Bezeichnung	Herkunft	Nebenbestand- teile	Einwaage je 100 ml	Ionen- stärke
Tonwürfelsalz	Bad Ischl, O. Ö.	Fe(III)-haltig! gelb-rotbrauner Teil:	880 mg	0,2
			10 mg	0,002
		farbloser Teil:	440 mg	0,1
			100 mg	0,02
Steinsalz	Bad Aussee, O.-Ö.		500 mg	0,1
Steinsalz- würfel (recent)	Hallstatt, Bergbau, O.-Ö.		520 mg	0,1
			52 mg	0,01
NaCl p. a. Suprapur	E. Merck		1000 mg	0,2
			10 mg	0,002

\* Durch den großen ÄDTA-Zusatz (0,5 g je 100 ml) wird die Ionenstärke bereits merklich erhöht, wodurch auch eine deutliche Erniedrigung der Gehalte eintritt. Bei hohem Eisengehalt wird dieser Effekt noch verstärkt (vgl. Spaltstück Nr. 3328).

1951) war mir damals leider noch nicht bekannt. Das Grundprinzip meiner Bestimmung war dabei, daß Fällungen im gleichen Volumen bei gleichen Bedingungen gleich große Löslichkeit zeigen und daher aus der Differenz zweier solcher Fällungen ein zusätzlich unbekannter Anteil praktisch fehlerfrei erhalten wird<sup>10</sup>. Die Endbestimmung wurde nach Überführung der abgetrennten Niederschläge in die Metaborate durch Schmelzen mittels reiner Borsäure ebenfalls durch eine Doppelbestimmung, hier aber dann eine Titration (Doppeltitration)<sup>11</sup> mit 0,002*n*-HCl, durchgeführt. Dabei ergab sich ein deutlicher Unterschied im Kaliumgehalt von blauem und angrenzendem farblosen Steinsalz. Tab. 2 bringt nun in der Gegenüberstellung dieser alten Analysenergebnisse auch noch den Jodidgehalt, der interessanter Weise im blauen Anteil

<sup>10</sup> H. Ballezo und W. Schenk, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 172.

<sup>11</sup> H. Ballezo, Z. analyt. Chem. 134, 327 (1951).

Zusatz von	ml 0,001 <i>n</i> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> f <sub>20</sub> = 0,91	Gehalt an Jodid		Anmerkung
		je ml:	in %	
—	0,214 ml 0,212 ml 0,212 ml	440 fg	5 · 10 <sup>-9*</sup>	Fe(III)-haltig — erniedrigt! und Ionenstärke
K III	0,230 ml 0,232 ml 0,210 ml	1,7 pg	<b>1,7 · 10<sup>-6</sup></b>	Störung beseitigt!
—	0,212 ml 0,212 ml	400 fg	0,9 · 10 <sup>-8*</sup>	Ionenstärke — erniedrigt!
—	0,208 ml 0,208 ml	300 fg	<b>3 · 10<sup>-8</sup></b>	störungsfrei!
—	0,238 ml 0,238 ml	3 pg	6 · 10 <sup>-8</sup>	Ionenstärke?
—	0,158 ml 0,160 ml 0,160 ml	7,4 fg	1,4 · 10 <sup>-10*</sup>	Ionenstärke!
—	Leerwert	< 1 fg	<b>2 · 10<sup>-10</sup></b>	
—	0,060 ml 0,060 ml 0,060 ml	< 0,1 fg	< 10 <sup>-12</sup>	
—	0,060 ml 0,060 ml	< 0,1 fg	< 10 <sup>-12</sup>	

Die blauen Steinsalzproben wurden von Herrn Univ. Prof. Dr. *K. Przißram*, die Proben aus Hallstatt von Herrn Dr. *G. Kurat* (Naturhist. Museum) und die Steinsalzproben aus Bad Ischl sowie Bad Aussee wurden von Herrn Univ.-Prof. Dr. *A. Papp* (Paläontolog. u. Paläobiolog. Inst. d. Univ. Wien) für diese Untersuchungen in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

dieser Steinsalzproben etwa 10- bis 100mal kleiner ist als in dem an diesen grenzenden farblosen Teil dieser Proben.

Weiters wurde Steinsalz im Hinblick auf die bekannte Unterscheidungsmöglichkeit mariner von nichtmarinen Sedimenten auf seinen Jodidgehalt untersucht, was für die Auffindung von Erdöl einige Bedeutung erlangt haben soll. Jod dürfte im Steinsalz wegen des Fehlens einer Mischkristallbildung (mit NaJ und KJ!) überhaupt in keiner nennenswerten Menge vorhanden sein. Um so erstaunlicher sind daher die immerhin sehr starken Schwankungen in den so geringen Jodidgehalten der untersuchten Steinsalzproben. Ganz besonders hervorzuheben wären wohl die deutlichen Anreicherungen von Jod in den gelben bis rotbraun verfärbten stark eisenhaltigen Steinsalzproben aus Bad Ischl und den Spaltstückanteilen aus Hallstatt. Chemisch läßt sich dies aus der bekannten positiven Aufladung ausgeflockter Eisengele

durchaus verstehen. So wie Arsen und Phosphor als negativ geladene Anionen durch das positiv aufgeladene Eisen(III)-oxidhydrat adsorptiv gebunden und mitgefällt werden, scheint eine Anreicherung der negativ geladenen Jodidionen aus einer Salzsole durchaus möglich und daher auch sehr wahrscheinlich zu sein. Andererseits ist interessant, daß der Bergmann rotes Steinsalz auch als „Jodsalz“ bezeichnet.

Unglaublich rein sind die recenten Neubildungen aus dem Hallstätter Bergbau und die Steinsalzeinsprenglinge im Melaphyr. Zum Vergleich wurde das reinste mir erreichbare Natriumchlorid, ein Suprapur-Präparat der Fa. E. Merck (Art. Nr. 6406, Natriumchlorid, ultrarein), untersucht und mit einem Jodidgehalt kleiner als  $10^{-12}\%$  als praktisch jodidfrei erkannt.

Und so ermöglicht diese neue Methode auf einfachste Weise bisher fast unlösbar scheinende Probleme einer Lösung näher zu bringen. Es ist z. B. keine Unmöglichkeit mehr, etwa in einem Mikroliter Tränenflüssigkeit den Jodidgehalt bis herab auf  $10^{-6}$  ppm oder  $10^{-10}\%$  Jodid zu bestimmen. Das entspricht einer Erfassungsgrenze von  $10^{-15}$  g Jodid; radiochemisch liegt diese Grenze für das Jod bei  $10^{-9}$  g! Es dürfte sich demnach tatsächlich um einen der empfindlichsten, spezifischen Jodidnachweise überhaupt handeln.

## Experimenteller Teil

### A. Vorbereitung

#### 1. Reagenzlösungen

##### a) Tetrabase-Reagenzlösung

1 g Tetrabase (Eastman Kodak) in 50 ml absol. Äthanol (p. a., E. Merck, Art. Nr. 972). Die Lösung ist höchstens 3 Wochen haltbar. Die Zersetzung ist an einer geringen Gelb- bis Braunfärbung zu erkennen.

##### b) Chloramin T-Lösung

20 mg Chloramin T (p. a., E. Merck, Art. Nr. 2426) in 50 ml redestill. Wasser. Die Lösung darf höchstens eine Woche lang verwendet werden. Es treten sonst wahrscheinlich zufolge eines zu hohen Gehaltes an freiem Chlor stärkere Blaufärbungen auf, die dann auch höhere Jodidwerte vortäuschen.

##### c) Essigsäure 99–100% (p. a., E. Merck, Art. Nr. 90063).

d) Essigsäure— $\text{CHCl}_3$ -Gemisch 2 : 1 (v/v; beide von E. Merck, Art. Nr. 90063 bzw. 2445).

e)  $0,001n\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , stabilisiert<sup>12</sup>. 248,2 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., E. Merck, Art. Nr. 6516) werden entweder direkt zu 1 l gelöst oder durch Verdünnen einer  $0,1n$ -Lösung bereitet. Zur Lösung des Salzes darf nur doppelt aus Jenaer Glas destill. kohlensäurefreies Wasser unter Zusatz von

<sup>12</sup> H. Ballczo und G. Mondl, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **39**, 247 (1952).

wenig reinstem Natriumtetraborat verwendet werden. Außerdem wird die Lösung zum Schutz vor bakterieller Zersetzung mit einem  $\text{CHCl}_3$ —Amylalkohol-Gemisch (1 : 1, v/v) gesättigt. Bei Verwendung einer automatischen Bürette ist es ferner unbedingt notwendig, die eingepumpte Luft durch Vorschalten eines Natronkalkrohres vom  $\text{CO}_2$  und durch Filtration über einen mit Amylalkohol getränkten Wattebausch von Thiobakterien zu befreien.

## 2. Eichkurve

Nach der noch zu gebenden Arbeitsvorschrift muß zunächst noch eine Eichkurve auf einfachlogarithm. Papier angelegt werden. Entsprechend der logarithm. Mengenskala wird man zweckmäßig etwa 1,5 g KJ (p. a., E. Merck, Art. Nr. 5043) genau einwiegen und durch exakte Verdünnung jeweils auf das Zehnfache die Ordinate festlegen. Trägt man den Verbrauch an 0,001n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in  $\mu\text{l}$  ( $10 \mu\text{l} = 1 \text{ mm}$ ) auf der Abszisse auf, so erhält man eine streng lineare Abhängigkeit von der Jodidionenkonzentration. Die Standardverdünnungen sind allerdings höchstens 3 Wochen haltbar, da trotz sorgfältiger Reinigung (wie schon beschrieben) Jodidionen an der Glaswand haften bleiben. Vor erneuter Verwendung müssen daher die Jenaer Meßkolben, in denen durch Verdünnung die Standardlösungen bereitet wurden, mit verd. NaOH und hernach gründlich mit heißem, redestill. Wasser gereinigt werden. In der verd. NaOH wird ein Großteil des Jodidgehaltes der Standardlösungen wieder gefunden.

Schließlich wäre im Hinblick auf eine annehmbare Genauigkeit noch zu beachten, daß bei Kontrollbestimmungen (Zweitbestimmungen) die Verdünnung der Probelösung so gewählt wird, daß der zu erwartende Logarithmus des Jodidgehaltes in den günstig abzulesenden Bereich der logarithmischen Skala fällt (Mantissen kleiner als 0,5 entsprechend den Werten kleiner als 3!).

## B. Durchführung

### 1. Ansatz

Zunächst wird die Probelösung (Mineralwasser oder Lösung einer genauen Einwaage) auf ihren etwaigen Eisengehalt geprüft (zweckmäßig mit einer methanol. Lösung von Bathophenanthrolin [p. a., E. Merck, Art. Nr. 1642]<sup>13</sup> bei pH 2), wenn nötig, mit einem nicht zu geringen Überschuß (zehn- bis hundertfach) an Äthylendiamintetraacetat (Titriplex III, E. Merck, [Art. Nr. 8418]) versetzt, gut durchmischt (30mal umgeschüttelt!) und 20 Min. stehengelassen. Hernach wird der Eisengehalt nochmals kontrolliert. Davon wird dann 1 ml Lösung mit

- a) 2 Tropfen Eisessig (0,026 ml),
- b) 15 Tropfen Tetrabase-Reagenslösung (0,21 ml),
- c) 2 Tropfen Chloramin-T-Lösung (0,096 ml)

aus Kapillartropffläschchen (aus dunkelbraunem Jenaer Glas) versetzt und nach genau 25 Sek. der Farbwert stabilisiert.

### 2. Stabilisierung

Nach 25 Sek. ist das Farbmaximum des blauen Oxydationsproduktes der Tetrabase erreicht und kann durch:

<sup>13</sup> Vgl. Merck-Broschüre: Bathophenanthrolin, zur spektrophotometrischen Bestimmung von Eisenspuren; 7/446/10/465.

- a) 1 ml Eisessig— $\text{CHCl}_3$ -Gemisch und  
 b) 3—5 ml Eisessig

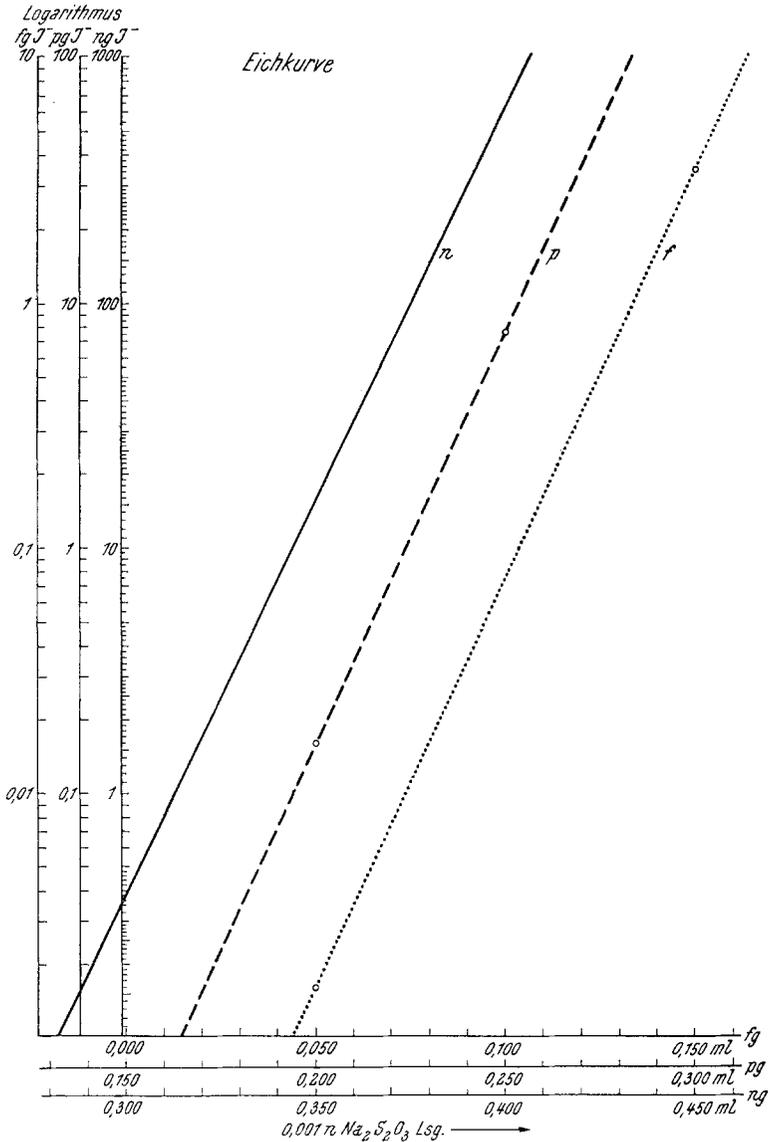


Abb. 1

stabilisiert werden. Dadurch wird nicht nur eine weitere Oxydation verhindert, sondern auch eine einheitliche Phase gebildet. Wird das Eisessig— $\text{CHCl}_3$ -Gemisch zu spät zugesetzt, so erhält man durch die unkontrolliert

weiterlaufenden Oxydationsreaktionen eine Verfärbung des sonst reinen Blautones nach grün und zu niedrige Werte. Erfolgt das Zugeben der Stabilisierungsflüssigkeiten zu früh, so dunkelt die Probe nach.

### 3. Bestimmung

Zur genauen Gehaltsermittlung an Jodidionen werden die 5—7 ml stabilisierter blauer Lösung tropfenweise mit 0,001*n*-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung langsam bis zur Entfärbung versetzt. Zu häufiges und zu starkes Umschwenken (Erniedrigung der Werte) sowie zu rasches Titrieren (Erhöhung der Werte) sind unbedingt zu vermeiden. Die Auswertung der ml-Anzahl (Verbrauch) erfolgt durch die Eichkurve (vgl. Abb.).

Abschließend sei noch Herrn *Alexander Mitter* und ganz besonders Herrn *Richard Mauterer* für ihre Mitarbeit gedankt. Gleichzeitig gilt mein besonderer Dank der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, die durch ihre finanzielle Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit erst ermöglichte.