

Über die Titration von Jod und Jodiden mit arseniger Säure.

Von

A. Thiel und E. Meyer.

Kinetische Untersuchungen an einer Reaktion, bei der die Oxydation von Jodidjod zu freiem Jod eine wesentliche Rolle spielt, stellten uns vor die Notwendigkeit, einerseits freies Jod in Gegenwart von Jodsäure, andererseits unverbrauchtes Jodid zu bestimmen. Ersteres geschah zunächst nach der Methode von O. Burchard¹⁾, d. h. mit SO₂-haltigem primärem Sulfit, letzteres gewichtsanalytisch. Mancherlei Übelstände der angewandten Methoden, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, liessen uns jedoch die Ausarbeitung einer möglichst für beide Zwecke verwendbaren, einwandfreien maßanalytischen Methode wünschenswert erscheinen. Während wir noch mit Versuchen beschäftigt waren, die Ursache gewisser Unstimmigkeiten aufzuklären, die sich bei der Titration des freien Jods mit arseniger Säure in der wohlbekannten Ausführung zeigten, erschien eine Arbeit von E. Müller und G. Wegelin²⁾, in welcher der Nachweis erbracht wird, dass sich auch Jodidjod durch Oxydation mit überschüssiger Jodsäure und Titration mit arseniger Säure bei Innehaltung geeigneter Versuchsbedingungen maßanalytisch bestimmen lässt. Somit schien die Titration mit arseniger Säure das gewünschte einheitliche Verfahren bilden zu können. Unter diesen Umständen haben wir die Grundlagen dieser Methode in Fortsetzung der bereits begonnenen Untersuchung einer eingehenden Prüfung unterzogen, über deren Ergebnis wir im folgenden kurz berichten.

Bekanntlich verläuft die Reaktion



nur dann praktisch quantitativ in der angegebenen Richtung, wenn man in nicht zu saurer Lösung arbeitet. Es handelt sich ja hier um

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **2**, 796 (1888).

²⁾ Diese Ztschrft. **53**, 20 (1914).

eine umkehrbare Reaktion, und die Gleichgewichtslage wird um so weiter zugunsten der links stehenden Stoffe verschoben, je höher die Konzentration des Wasserstoffions ist. Über die quantitativen Verhältnisse dieses Gleichgewichts sind wir durch die Untersuchung von E. W. Washburn und E. K. Strachan¹⁾ genau unterrichtet, und es liesse sich demnach bei gegebener Konzentration von H^+ und von J^- dasjenige Verhältnis von AsO_3^{3-} zu AsO_4^{3-} berechnen, das einem bestimmten Überschusse von freiem Jod entspricht. Wüsste man demnach, wie gross der letztere im Augenblicke des Endpunktes der Jodtitration mit arseniger Säure ist, so liesse sich sofort der Wert des Titrationsfehlers angeben, d. h. der durch die Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis bedingte Mehrverbrauch von Arsenigsäurelösung (oder bei umgekehrter Titration Minderverbrauch von Jodlösung). Über die Konzentration des freien Jods in der Lösung in dem Augenblicke des Umschlags der Jodstärkereaktion ist jedoch zurzeit nichts Sicheres bekannt; denn nur ein relativ kleiner Teil des der Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion entsprechenden Jodbedarfes wird als freies Jod in der wässrigen Lösung angesetzt werden dürfen, während die Hauptmenge vermutlich durch die Reaktion mit der Stärke der wässrigen Lösung entzogen wird und in die disperse Stärkephase übergeht.

Aus diesem Grunde wird man die Ergebnisse der Rechnung, die E. W. Washburn in seiner grundlegenden Arbeit über die Theorie und Praxis der in Rede stehenden Reaktion anstellt²⁾, für nicht ganz bindend ansehen können. Er berechnet nämlich einerseits die obere Konzentrationsgrenze des Wasserstoffions zu $1,0 \cdot 10^{-4}$ n, andererseits die untere zu 10^{-9} n, wenn Richtigkeit der Titration bis auf 0,001 % garantiert sein soll. Die obere Grenze ist dabei durch das Arsenit-Arseniat-Gleichgewicht bedingt, während die untere mit Rücksicht auf die umkehrbare Reaktion zwischen Jod und Hydroxylion einerseits und Jodion und Jodation andererseits gezogen werden muss. Washburn kommt infolgedessen zu dem Schlusse, dass bei gleich grosser Entfernung von den genannten beiden Grenzen, d. h. bei einer H^+ -Konzentration von etwa $10^{-6,5}$ n, die günstigsten Bedingungen für ein richtiges Ergebnis der Arsenit-Jod-Titration vorliegen. Er liefert den experimentellen Beweis dafür durch eine mit aller Präzision ausgeführte Experimentaluntersuchung, bei der er die «Säurestufe» im Titrations-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 681 (1913).

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 31 (1908).

endpunkte sehr nahe bei dem genannten Werte hält, d. h. zum Schlusse in praktisch neutraler Lösung arbeitet. In der Tat ist dann die Genauigkeit der Titration, namentlich wenn man bis zu einer Vergleichsfärbung titriert, so gross, dass diese Reaktion geradezu als zu Atomgewichtsbestimmungen geeignet erscheint.

Was nun die praktische Anwendung dieses Verfahrens angeht, so dürfte es in dieser Form kaum allgemein Eingang finden, und zwar aus dem Grunde, weil die hier erzielte Präzision über die Bedürfnisse der Praxis weit hinausgeht und Komplikationen erforderlich macht, die in der Praxis unerwünscht, aber, wie wir sehen werden, für die meisten Zwecke auch entbehrlich sind, falls man nur die landläufige Genauigkeit der Methode verlangt.

So erklärt sich denn, dass die Grundlagen der in Rede stehenden Methode immer noch nicht Gemeingut aller analytisch arbeitenden Chemiker geworden sind, wie gelegentliche Verstösse dagegen erkennen lassen (s. weiter unten).

Es zeigt sich nun, dass die Bestimmung der Grenzen für die zulässige H⁺-Konzentration etwas anders, und zwar im Sinne grösserer Bewegungsfreiheit nach unten zu, ausfällt, wenn man nicht nur die endgültige Lage der in Frage kommenden Gleichgewichte, sondern auch das Tempo ihrer Einstellung unter den Bedingungen der Praxis berücksichtigt.

Da findet man denn, dass eine Überschreitung der Säurestufe 6 nach oben zu den Übelstand mit sich bringt, dass die Einstellung des Arsenit-Arseniat-Gleichgewichtes ganz unverhältnismässig viel Zeit in Anspruch nimmt, was eine sehr unerwünschte Verzögerung der Bestimmung und Gelegenheit zum Übertitrieren bedeutet. Dagegen ist eine Senkung der Säurestufe nicht in dem Maße schädlich, wie man es nach dem Jodid-Jodat-Gleichgewichte eigentlich erwarten sollte. Hier spricht eben der Umstand mit, dass die Einstellung des letzteren Gleichgewichtes¹⁾ sehr langsam vor sich geht. Es ist demnach für die Zwecke der Praxis vorteilhafter, in etwas zu alkalischer, als in etwas zu saurer Lösung (gegenüber dem optimalen Werte der Säurestufe 6,5) zu arbeiten. Bleibt man unterhalb der Säurestufe 6,5, ohne sie jedoch ohne Not allzuweit zu unterschreiten, so erhält man sehr prompte Umschläge mit Stärke und kann die Titration in kürzester Zeit mit völlig befriedigendem Ergebnis beenden.

1) V. Sammet, Ztschrift. f. physik. Chem. 53, 641 (1905).

Uns scheint, dass gerade auf die Eigentümlichkeit der langsamen Erreichung des Endpunktes in den saureren Lösungen und den scharfen, plötzlichen Eintritt des Umschlages in den alkalischeren bisher nicht genügend aufmerksam gemacht worden ist.

Die bisher besprochenen Gesichtspunkte gelten für die Titration von Jod mit arseniger Säure. Führt man die Titration in umgekehrtem Sinne aus, indem man also das Jod als Titriermittel benutzt, so darf man noch viel weiter ins alkalische Gebiet hineingehen, ohne die Richtigkeit des Ergebnisses zu gefährden; wir kommen hierauf noch zurück.

Wir haben nun vor allen Dingen festzustellen gesucht, welche Azidität bei Beendigung der Titration vorliegen darf, damit den Bedürfnissen der Praxis möglichst weitgehend Rechnung getragen werden kann, ohne dass doch die Präzision der Bestimmung leidet. Wir haben zu diesem Zwecke bekannte Mengen von Jod mit ebenfalls genau bekannten Mengen von arseniger Säure titriert, wobei wir die Reaktion der Ausgangslösung, in der sich das Jod befand, so wählten, dass beim Endpunkte der Titration bestimmte Säurestufen vorhanden waren. Indem wir diese systematisch variierten, ermittelten wir die zulässigen Grenzen der H^+ -Konzentration aus der Beobachtung des praktischen Verlaufes und den Ergebnissen der Titration.

Jod und Arsenigsäureanhydrid waren in der bekannten Weise besonders gereinigt worden. Die Titrationsen erfolgten bei Zimmertemperatur. Zu je 200 *cem* einer Standard-Stufenlösung (gewöhnlich nach Sørensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 131, 200 [1909]) wurden 30 *cem* etwa $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugefügt und teils sofort, teils nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäss mit etwa $\frac{1}{10}$ -Arsenitlösung titriert. Als Zusatz diente 1 *g* Jodkalium und kurz vor Beendigung der Titration 2 *cem* Stärkelösung. Jodlösung, Arsenitlösung und Stärke wurden genau nach der Vorschrift hergestellt, die Treadwell in seiner «Analytischen Chemie» gibt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde umgekehrt die Arsenitlösung zur Stufenlösung gefügt und dann mit der Jodlösung titriert. Die Ergebnisse sind in den nebenstehenden Tabellen enthalten.

Was die Feststellung der Endstufen betrifft, so wurde diese nach dem neuerdings vielfach angewandten koloroskopischen Verfahren ausgeführt; zur Anfärbung dienten Indikatoren mit passenden Umschlagsstufen und zwar in der folgenden Reihenfolge (nach sinkenden Säure-

stufen geordnet): Tropäolin 00, Methylorange, Phenazetolin, Alizarin, Neutralrot, Phenolphthaleïn, Poirier's Blau.

Tabelle 1.

Titration von Jod mit arseniger Säure. 30 *ccm* Jodlösung sind äquivalent 29,17 *ccm* Arsenitlösung.

| Anfangsstufe | Endstufe | <i>ccm</i> Arsenit verbr. | | Äquiv. Arsenit auf 1 Äquiv. Jod | |
|--------------|----------|---------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|
| | | ohne Stehen | nach 15 Std. | ohne Stehen | nach 15 Std. |
| 1 | 2,0 | 85 | — | 2,9 | — |
| 1,3 | 2,5 | 34 | — | 1,8 | — |
| 3,0 | 3,2 | 29,22 | — | 1,002 | — |
| 4,5 | 5,8 | 29,19 | — | 1,001 | — |
| 6,0 | 6,1 | 29,20 | — | 1,001 | — |
| 7,5 | 6,8 | 29,19 | — | 1,001 | — |
| 8,5 | 7,1 | 29,18 | 29,02 | 1,000 | 0,995 |
| 10,0 | 9,2 | 29,10 | — | 0,998 | — |
| 11,0 | 9,4 | 26,37 | 9,24 | 0,904 | 0,317 |
| 11,5 | 9,65 | 21,69 | — | 0,744 | — |

Tabelle 2.

Titration von arseniger Säure mit Jod. Konzentrationen wie oben.

| Anfangsstufe | Endstufe | <i>ccm</i> Jod verbr. | Äquiv. Jod auf 1 Äquiv. Ars. |
|--------------|----------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 | 2,0 | ca. 10 | ca. 0,33 |
| 3,0 | 3,2 | 30,82 | 0,9985 |
| 5,5 | 5,8 | 30,86 | 1,000 |
| 10,0 | 9,2 | 30,87 | 1,000 |
| 11,5 | 9,65 | 30,87 | 1,000 |
| 13,0 | 12,5 | 31,7 | 1,03 |

Wenn wir die Tabelle 1 überblicken, so sehen wir, dass man die übliche Genauigkeit (bis auf etwa 0,02 *ccm* Titriermittel) erzielt, wenn man die Anfangsstufen zwischen 4,5 und 8,5 und die Endstufen entsprechend zwischen 5,8 und rund 7 wählt. Alsdann ist der Titrationsfehler nicht grösser als 0,1%, was für die gewöhnlichen Zwecke der Praxis ausreicht. Von der Stufe 6 an aufwärts macht sich aber die

schon erwähnte Trägheit der Reaktion in ihren letzten Stadien bemerkbar. Sie prägt sich darin aus, dass die Bläuung der Stärke nur allmählich verschwindet, so dass man leicht übertitriert. In den höheren Säurestufen dauert es stundenlang, bis die Reaktion ihr natürliches Ende, d. h. das der Säurestufe entsprechende Gleichgewicht, erreicht hat. Mit Rücksicht auf diesen Übelstand geht man zweckmäßig nicht über die Stufe 6,5 hinaus. Von da ab hat man nach unten Spielraum bis etwa zur Stufe 8,5, falls man die Titration rasch erledigt. Lässt man allerdings, was aber für die Praxis nicht in Frage kommt, das Jod genügend lange mit derartigen schwach alkalischen Lösungen in Berührung, so zeigt sich schon bei einer Anfangsstufe von 8,5 ein deutlich nachweisbarer Jodverbrauch durch Jodatbildung, und dieser nimmt mit fortschreitender Alkalität rapide zu, wie der mit der Anfangsstufe 11,0 angestellte Versuch zeigt. Bei einer Anfangsstufe von 10 ist ein solcher Jodverbrauch auch bei raschem Arbeiten schon zu erkennen.

Man kann das Ergebnis der vorstehenden Versuche kurz dahin zusammenfassen, dass die Lösung bei Beendigung der Titration möglichst eine Säurestufe zwischen 6,5 und 7,5 besitzen soll und zu Anfang eine Säurestufe nicht unter 8,5. Dann ist der Umschlag mit Stärke rasch und deutlich und ein Jodverbrauch durch Reaktion mit OH' nicht zu befürchten.

Wesentlich andere Verhältnisse treffen wir aber an, wenn wir die Titration in umgekehrter Richtung vornehmen, d. h. Arsenit mit Jod titrieren. Hierüber gibt die Tabelle 2 Auskunft. Auch hier geht die Reaktion in den sauren Lösungen gegen Schluss recht träge vor sich, wie an dem fortgesetzten Verschwinden der bereits aufgetretenen Bläuung der Stärke zu erkennen ist. Dagegen besteht hier eine grosse Unempfindlichkeit gegen stärkere Alkalität. Denn das Ergebnis der Titration ist auch dann noch vollkommen richtig, wenn man als Anfangsstufe 11,5 wählt, d. h. eine Lösung, die einer $\frac{n}{300}$ -Natronlauge entspricht. Die Ursache dieser Erscheinung kann nur die sein, dass das zulaufende Jod mit viel zu grosser Geschwindigkeit verbraucht wird, als dass die langsamere Jodatbildung gegenüber dem Verbrauche durch das Arsenit wirksam werden könnte. Wir haben mithin bei dieser Versuchsanordnung in der Wahl der geeigneten Säurestufen einen viel grösseren Spielraum nach unten hin.

Dadurch erklärt sich die Tatsache, dass G. Lunge bei der Einstellung von Jod gegen arsenige Säure durchaus richtige Werte be-

obachtete ¹⁾, als er die letztere in Karbonatlösung mit Jod titrierte (die Säurestufe einer $\frac{1}{5}$ -Sodalösung ist etwa 11,5), während man bei der umgekehrten Titration bei weitem nicht so tief ins alkalische Gebiet hineingehen darf.

Unter den eben genannten Umständen ist die Umschlagsfärbung allerdings unbeständig, was leicht verständlich ist, und man muss daher die erste deutliche Bläuung als Endpunkt nehmen ohne Rücksicht darauf, dass sie nach einiger Zeit wieder verschwindet. Das bedeutet aber keine Schwierigkeit für die praktische Ausführung der Titration.

Im Hinblick auf die Berechnungen von Washburn sei bemerkt, dass unsere Lösungen erheblich verdünnter an Jodion waren als die seinen, die Bestimmung der Grenzen mithin auch für die gleichen maximalen Versuchsfehler unter den von ihm eingeführten Voraussetzungen etwas abweichend ausfallen muss.

Es lässt sich nunmehr in jedem einzelnen Falle angeben, ob die Titration von Jod mit arseniger Säure ein richtiges, ein zu hohes oder zu niedriges Ergebnis haben muss. Das richtet sich danach, ob (unter unseren Konzentrationsverhältnissen) die Säurestufe der Versuchslösung, innerhalb des als günstig ermittelten Intervalls, höher oder tiefer liegt.

So liefert die Vorschrift, die E. Deiss ²⁾ für die Einstellung von Jod gegen Arsenit gibt (2 g Natriumbikarbonat, 2 ccm Salzsäure sp.G. 1,12, 2 g Jodkalium in 150 ccm) gerade genau richtige Werte, weil in dieser Lösung die optimale Stufe 6,5 vorliegt, wie wir festgestellt haben. Auch die Qualität des Umschlages lässt demgemäß nichts zu wünschen übrig.

Andersseits erklärt sich nunmehr auf sehr einfache Weise unsere Beobachtung, dass wir beim Arbeiten nach der von E. Müller und G. Wegelin mitgeteilten Methode stets merklich zu wenig Jodidjod fanden. Wir führen einige solche Resultate an:

| KJ angewandt | KJ gefunden | Differenz |
|--------------|-------------|-----------|
| <i>g</i> | <i>g</i> | % |
| 0,3599 | 0,3511 | — 2,5 |
| 0,3599 | 0,3525 | — 2,1 |
| 0,5471 | 0,5411 | — 1,1 |
| 0,6071 | 0,5982 | — 1,5 |

Die Abweichungen sind also recht beträchtlich und schwankend.

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 1298 (1901).

²⁾ Chem. Ztg. **38**, 413 (1914).

Die genannte Methode¹⁾ besteht in der Oxydation des Jodidjods zu freiem Jod durch einen Überschuss von Jodsäure in schwefelsaurer Lösung, Ausschütteln des Jods mit Benzol, Abstumpfen der Säure mit Borax und Titration mit Arsenit unter fortgesetztem Schütteln, wobei das Jod aus dem Benzol wieder herausgelöst wird. Die zu titrierende Jodidlösung wird mit 10 ccm 10⁰/₀iger Schwefelsäure versetzt, mit Benzol überschichtet und nach Zugabe von Kaliumjodatlösung im Überschuss geschüttelt. Dann fügt man 4 g wasserfreien Borax zu (ein Mehr davon soll unschädlich sein) und titriert unter Schütteln das Jod mit ²/₁₀-Arsenit. Als Endpunkt gilt das Verschwinden der Jodfärbung aus wässriger Lösung und Benzol. Namentlich die Entfärbung der Benzolphase ist sehr genau zu treffen und macht auch nach unseren Erfahrungen die Anwendung von Stärke völlig entbehrlich.

Die vorstehend mitgeteilten fehlerhaften Ergebnisse liessen es uns wahrscheinlich werden, dass die Lösung nicht die richtige Säurestufe besäße. In der Tat fanden wir diese am Schlusse der Titration zu 8,5, also im Hinblick auf die lange Reaktionsdauer in Verbindung mit dem geringen Gehalt an Jodion offenbar zu tief. Wie dieses Ergebnis mit dem Befunde von Müller und Wegelin selbst in Einklang zu bringen ist, vermögen wir nicht anzugeben. Wir vermuten jedoch, dass ein Versehen bei der Aufstellung der Vorschrift für die Mischung von Schwefelsäure und Borax vorliegt. Wir erhielten nämlich sofort einwandfreie Resultate, als wir den Zusatz von Borax nur so gross bemessen, dass wir am Ende der Titration nicht unter die Stufe 7 kamen. Dem entspricht eine Menge von 2,1 g wasserfreiem Borax auf die angegebene Schwefelsäuremenge.

In dieser Versuchsanordnung fanden wir 0,3594 und 0,3597 g KJ statt der angewandten 0,3599 g, also im Mittel bis auf 0,1⁰/₀ den theoretischen Wert.

Man kann die Vorschrift von Müller und Wegelin in eindeutiger Weise verbessern, wenn man verlangt, dass die Lösung bei Beendigung der Titration eine Säurestufe besitzen soll, die nicht höher als 6,5 und nicht tiefer als 7,5 ist. Das ist der Fall, wenn Methylrot noch rein gelb (nicht nach rötlich umgeschlagen) und α -Naphtholphtalein noch rein rosa (nicht nach graublau umgeschlagen) ist. Nach dieser Vorschrift kann jedermann die zu der angewandten Menge von Säure

¹⁾ Diese Ztschrft. 53, 26 (1914).

erforderlichen Mengen abstumpfender Zusätze ohne weiteres selbst empirisch ermitteln.

Auf unsere Bitte hat Herr Stud. E. Baars im hiesigen chemischen Institut nach der obigen allgemein gehaltenen Vorschrift eine Jodkaliumlösung von ihm unbekannter Konzentration titriert und beim ersten Versuche sofort den richtigen Wert von 0,3597 bis 0,3598 g KJ (theoretisch 0,3599 g) gefunden, obwohl er mit malsanalytischen Methoden noch kaum näher vertraut war.

Unverständlich muss nach diesen Erfahrungen die Angabe bleiben, dass ein Überschuss von Borax, durch den doch die Säurestufe noch immer weiter herabgedrückt wird, unschädlich sein soll.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die exakte Titration von freiem Jod, sowie von Jodidjod, nach der verbesserten Methode von Müller und Wegelin keinerlei Schwierigkeiten bietet, falls man nur die azidimetrische Reaktion der Versuchslösung zwischen den Säurestufen 6,5 und 7,5 hält. Auch die Qualität des Umschlages lässt dann nichts zu wünschen übrig.

Wir stimmen übrigens Washburn vollkommen darin bei, dass es aus den von ihm erörterten Gründen zweckmäßiger ist, die als günstig bekannte Säurestufe durch Borat- oder Phosphatmischungen herzustellen, als durch Bikarbonat + Kohlensäure.

Marburg a. L., Abteilung für physikalische Chemie
beim Chemischen Institut der Universität.

Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

(2. Mitteilung.)

Von

Otto Nolte, Göttingen.

Vor einiger Zeit¹⁾ hatte ich gezeigt, dass bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ein Zusatz grösserer Mengen organischer Substanz von verschiedenem Einfluss bei der Ammoniakbildung sein kann, je nach der Art der zu zersetzenden Substanz. Es wurden so drei Gruppen unterschieden:

A. Stoffe, welche leicht und gleichmäßig zersetzt werden, und bei denen eine grosse Menge organischer Substanz keinen sichtbaren Einfluss ausübt.

¹⁾ Diese Ztschrft. 54, 259 (1915).