

# Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung von Jod in organischen Substanzen.

Von **Theodor Leipert.**

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.)

(Eingelangt am 7. Mai 1929.)

Die gravimetrische mikroanalytische Bestimmung von Jod wurde zuerst von PREGL unternommen und in seinem Buche „Die quantitative organische Mikroanalyse“ eingehend beschrieben<sup>1)</sup>. Er verbrennt die Substanz in einem Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom und leitet den Joddampf über Glasperlen, die mit konzentrierter Sodalösung benetzt sind. Dabei wird das Jod durch das Alkali als Jodid gebunden. Ein Zusatz von Natriumsulfit dient zur Reduktion etwa gebildeten Jodats. In der Spülflüssigkeit dieses „Perlrohres“ wird dann das Jodid durch Fällung mit Silbernitrat gravimetrisch bestimmt. Die Methode liefert bei Chlor- und Brombestimmungen ausgezeichnete Werte, stößt jedoch bei der Jodbestimmung auf erhebliche Schwierigkeiten. PREGL selbst schreibt darüber: „Es sei bemerkt, daß Jodbestimmungen zu den schwierigsten Aufgaben der Mikroanalyse gehören, weil die geringsten Verunreinigungen, z. B. Staub, das Gewicht des Jodsilberniederschlages vermehren und damit zu merklich höheren Jodwerten Anlaß geben, entfallen doch mehr als 50% des gewogenen Jodsilberniederschlages auf das zu bestimmende Element Jod.“

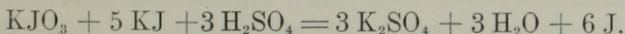
Noch eine weitere Fehlerquelle verdient Berücksichtigung. Bei der mikroanalytischen Halogenbestimmung wird zur Entfernung des überschüssigen Sulfits etwas Perhydrol zugesetzt und die Lösung damit erhitzt. Während dies nun bei Chlor- und Brombestimmungen einwandfrei durchführbar ist, ergeben sich bei der Jodbestimmung Schwierigkeiten, da die Gefahr besteht, daß beim Erhitzen mit Perhydrol Jodatbildung eintritt. Man nimmt daher bei Jodbestimmungen reichlicher Perhydrol und unterläßt das Erhitzen. Damit ist jedoch keineswegs die Möglichkeit einer geringen Jodatbildung beseitigt, die dann zu höheren Werten führt.

Die maßanalytische Bestimmung kleiner Jodmengen durch di-

---

<sup>1)</sup> FRITZ PREGL: Die quantitative organische Mikroanalyse. J. SPRINGER, Berlin.

rekte Titration des auf irgendeine Weise elementar abgeschiedenen Jods mit entsprechend verdünnter Thiosulfatlösung ist von vornherein wenig aussichtsreich. Infolge des hohen Atomgewichtes des Jods zeigt sich ein Titrationsfehler in der Größe eines Tropfens einer n/100-Thiosulfatlösung bereits als wesentlicher Fehler im Endresultat. Es bleibt so nur die Möglichkeit übrig, das zu bestimmende Jod zu oxydieren und das gebildete Jodat in saurer Lösung mit Kaliumjodid umzusetzen:



Ein etwa vorhandener Titrationsfehler verringert sich so auf ein Sechstel seines Betrages. Die maßanalytischen Mikrojodbestimmungen, die auf dieser Grundlage bereits unternommen wurden, erstrecken sich in der Mehrzahl der Fälle auf biologisches Material.

J. BUCHHOLZ<sup>2)</sup> bestimmte kleine Jodmengen im Blut nach dem Verfahren von GRÖGER<sup>3)</sup>: Die organische Substanz wird durch Permanganat in alkalischer Lösung zerstört, gleichzeitig aber auch das vorhandene Jod zu Jodat oxydiert. Den Überschuß des Permanganats entfernt man durch einige Tröpfchen Alkohol, filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab und setzt das schwach angesäuerte Filtrat mit Kaliumjodid um. Eine Schwierigkeit der Methode liegt jedoch unleugbar in der Filtration des Braunsteins, der äußerst leicht durch das Filter läuft. BUCHHOLZ empfiehlt daher dichte Filter. Ist das Filtrat jedoch nicht wasserklar und zeigt es auch nur die Spur einer Gelbfärbung, herrührend von kolloidalem Braunstein, dann erhält man wesentlich zu hohe Werte.

FELLENBERG's Methode<sup>4)</sup> besteht im Prinzip im Verbrennen der organischen Substanz (tierischen und pflanzlichen Materials) unter Alkalizusatz. Das Jodid der Asche wird mit Alkohol ausgelaugt, das Jod durch Nitrit-Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und kolorimetriert. Zur Kontrolle schließt sich nun die maßanalytische Bestimmung an. Sie gründet sich auf die Methode von WINKLER<sup>5)</sup>. Das in Chloroform gelöste Jod wird durch Chlorwasser oxydiert, das überschüssige Chlor verkocht und das entstandene Jodat auf bekannte Weise mit Kaliumjodid

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 81, 289.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 52—54.

<sup>4)</sup> Biochem. Zeitschr., Bd. 139, 394, 399; Bd. 152, 116.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 81 (1900) (WESZELSKY); Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 495 (1915).

umgesetzt. Vergleicht man nun die nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Werte, so zeigt sich, daß die Titration meist zu hohe Resultate ergibt. Die Unterschiede betragen bei den kleinsten Jodmengen 20 bis 50% oder noch mehr und FELLEBERG selbst empfiehlt, sich in diesen Fällen an die Kolorimetrie zu halten.

Die Zerstörung der organischen Substanz nach den angegebenen Verfahren ist wohl nur bei biologischem Material am Platze. Bei wohlcharakterisierten, jodhaltigen organischen Substanzen, also für Zwecke der organischen Elementaranalyse, ist die Verbrennung im Perrohr nach PREGL entschieden vorzuziehen. Das Jod der Spülflüssigkeit dagegen bestimmt man am zweckmäßigsten maßanalytisch. Der Versuch, das bei der Verbrennung sich elementar abscheidende Jod durch Ausspülen des Verbrennungsrohres mit Kaliumjodid zu lösen und direkt zu titrieren, scheidet aus den bereits angeführten Gründen und die Oxydation zu Jodat läßt sich auf keinen Fall umgehen. So bestimmte BENEDETTI-PICHLER<sup>6)</sup> bereits mit Erfolg das Jod in der Spülflüssigkeit des Perlrohres nach der Methode von BUCHHOLZ, doch veröffentlichte er seine Untersuchungen nicht. Einfacher scheint uns die Anwendung von WINKLER's, bezw. FELLEBERG's Methodik. Oxydiert man nun das Jod der Spülflüssigkeit, die nach dem Ansäuern zirka 40 ccm beträgt, durch Zusatz von 1 bis 2 ccm frischen Chlorwassers und kocht auf ein Drittel ihres Volumens ein, wie es FELLEBERG verlangt, so findet man regelmäßig zu niedrige Werte: Das Jodat hat sich zersetzt. Der Fehler beträgt 1 bis 2% auf die Einwage bezogen. Kocht man weniger stark ein, dann wird nicht alles Chlor ausgetrieben und die Resultate sind zu hoch. Blindversuche, die mit frischem Chlorwasser angestellt wurden, zeigten übereinstimmend, daß man zur vollständigen Entfernung des Chlors mindestens auf ein Drittel des Flüssigkeitsvolumens einkochen muß. Will man eine Konzentration der Flüssigkeit vermeiden und das Chlor durch Wasserdampf austreiben, dann ist langes Durchleiten erforderlich, denn die letzten Reste Chlors werden auch hier hartnäckig zurückgehalten. Prüft man eine so von Chlor befreite Lösung mit Kaliumjodid und Stärke, so tritt augenblicklich wohl keine Blaufärbung auf, doch setzt in auffallend kurzer Zeit ein starkes „Nachbläuen“ ein, so daß bei Verwendung von Chlorwasser große Vorsicht geboten ist.

<sup>6)</sup> KLEIN-STREBINGER: Fortschritte d. Mikrochemie 1928, 356.

Viel geeigneter zur Oxydation erweist sich Bromwasser. Auch die letzten Spuren Broms verflüchtigen sich leicht schon nach kurzem Kochen der Lösung. Ein Nachbläuen wurde nie beobachtet, selbst wenn die Lösung über Nacht stehen blieb.

Die unerwünschte Eigenschaft des Chlors, sich nur schwer verkochen zu lassen, stellte auch HÖJER<sup>7)</sup> fest, der in einer jüngst erschienenen Arbeit über die Fehlerquellen der FELLEBERG'schen Methodik auch die Verwendbarkeit des Chlorwassers zur Oxydation des Jods einer kritischen Betrachtung unterzog. Auch er gibt dem Bromwasser den Vorzug. Immerhin ist es nicht ratsam, das überschüssige Brom durch Verkochen zu entfernen, da durch die dabei eintretende Konzentrierung der Lösung auch ihre Azidität zunimmt. Damit wächst aber gleichzeitig auch die Gefahr, daß sich Jodat zersetzt und Jod so verlorengeht. Nach HÖJER genügt bereits eine n/10-Säure-Konzentration, um meßbare Mengen Jod aus dem Jodat abzuspalten. An einer Reihe von Versuchen ließ sich zeigen, daß es weit zweckmäßiger ist, den Überschuß des Broms durch Wasserdampf auszutreiben, wodurch man in wenigen Minuten eine bromfreie Lösung erhält.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Jods hat sich daher folgende Methode gut bewährt: Die Substanz wird im Perlrohr nach PREGL verbrannt. Das Jodid der schwach angesäuerten Spülflüssigkeit oxydiert man durch Bromwasser, treibt den Überschuß des Broms durch Wasserdampf aus, setzt das gebildete Jodat mit Kaliumjodid um und titriert das frei werdende Jod mit n/100 Thio-sulfat.

Ausführung der Bestimmung: 3 bis 5 mg der zu analysierenden Substanz werden im PREGL'schen Perlrohr verbrannt. Die Perlen benetzt man nur mit reiner konzentrierter Sodalösung. Über das freie Ende des Rohres stülpt man zum Schutze einen etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit nicht zu engem Hals, der dann die Spülflüssigkeit aufnehmen soll. Im übrigen halte man sich genau an PREGL's Vorschrift. Nach Beendigung der Verbrennung läßt man im Sauerstoffstrom erkalten, entfernt Platinschiffchen und Kontaktstern, bringt einige Tropfen konzentrierter Sodalösung in das Verbrennungsrohr zur Bindung etwa noch vorhandenen freien Jods und spült das Rohr dreimal mit destilliertem Wasser aus. Zur Spülflüssigkeit gibt man einen

<sup>7)</sup> Biochem. Zeitschr., Bd. 205, 273.

Tropfen Methylorange, neutralisiert genau mit 2n Schwefelsäure, die man aus einer Bürette zutropfen läßt, fügt drei weitere Tropfen Schwefelsäure zu bis zur deutlich sauren Reaktion und verdünnt mit Wasser auf 50 bis 60 ccm Flüssigkeit. Nun oxydiert man durch Zusatz von 2 ccm frischem Bromwasser und leitet durch die Lösung einen lebhaften Wasserdampfstrom. Als Einleitrohr dient zweckmäßig ein Glasrohr, das an seinem Ende zu einer siebartig durchlöcherten Kugel erweitert ist. Nach sieben Minuten, vom beginnenden Sieden an gerechnet, senkt man den Kolben, spült das Einleitrohr mit destilliertem Wasser ab und fängt noch die nächsten Tropfen des abtropfenden Kondenswassers auf. Nach dem vollständigen Erkalten fügt man zur Probe 1 g Kaliumjodid, das man sich kurz vor Gebrauch auf einer Handwaage abwägt und in wenig Wasser löst, schwenkt um und läßt n/100 Thiosulfat bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen. Erst jetzt setzt man Stärke zu und titriert bis zum vollständigen Verschwinden der Blaufärbung (Vergleich mit destilliertem Wasser!). Ein Sechstel der gefundenen Jodmenge entfällt auf die Substanz. Das n/100 Thiosulfat stellt man sich zu jeder Analysenreihe durch entsprechendes Verdünnen einer n/10-Lösung frisch her. Längeres Aufbewahren einer derartigen Lösung ist unzulässig.

## Analysen:

Dijododiphenyl  $C_{12}H_8J_2$  Ber. 62,54% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
4,356	12,86	62,45
4,818	14,22	62,43

 $\beta$ -Jodnaphthalin  $C_{10}H_7J$  Ber. 49,98% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
3,806	8,98	49,91
4,799	11,30	49,81

Jodmethylamidooxazolin  $C_4H_9ON_2J$  Ber. 55,67% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
5,313	14,00	55,74
4,654	12,28	55,81

Tetraiodpyrrol  $C_4H_4N_2J_4$  Ber. 88,96% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
4,419	18,55	88,80
3,942	16,54	88,75

Jodoform  $CHJ_3$  Ber. 96,69% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
4,014	18,30	96,44
3,822	17,42	96,41

Trithioformaldehyddijodid  $C_3H_6S_3J_2$  Ber. 64,75% J

mg Subst.	ccm n/100 Thiosulfat	% J gef.
4,491	13,74	64,72

Die Werte sind in der Regel um 0,1 bis 0,2% niedriger, als der Theorie entspricht. Die Methode ist leicht zu handhaben und stellt an die Geschicklichkeit des Analytikers keine Anforderungen, so daß sie auch der Anfänger ohne Schwierigkeit bewältigt.

---