

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beitrag zur Kenntnis der Bildungswärme von
Jodwasserstoff aus den Elementen**

Stegmüller, Philipp

1907

6. Bestimmungsmethode

[urn:nbn:de:bsz:31-274712](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274712)

flüssigkeit abzugeben. Von da wird der Stickstoff durch einen zweiten Quecksilberschluß zur Gasuhr geleitet.

6. Bestimmungsmethode.

Die übergangene Jod- und Jodwasserstoffmenge wurde titrimetrisch bestimmt: Jod mit $\frac{1}{100}$ -*n*. Natriumthiosulfat und Jodwasserstoff mit $\frac{1}{100}$ -*n*. Natronlauge. Die Natronlauge wurde nach Küster¹⁾ aus reinem Alkohol und Natrium bereitet; sie wurde mit einer Salzsäure eingestellt, deren Gehalt auf zwei voneinander unabhängigen Wegen genau bestimmt war.

1) mit Sodalösung:

2,8040 g reines Natriumkarbonat wurden in 500 g Wasser aufgelöst, das entspricht einer Normalität $0,28040:2,6525 = 0,1057$ -*n*. 20 ccm dieser Lösung = $20 \times 0,1057 = 21,14$ ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. entsprechen 21,03 der einzustellenden Salzsäure.

$$21,14:21,03 = 0,1005 \text{ n.}$$

2) Durch die Wägung:

100 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure geben 1,4338 g Chlorsilber; ich erhielt mit meiner Salzsäure 1,4399 g, so daß aus dem Verhältnis 1,4399:1,4338 die Normalität der Salzsäure sich zu 0,1004 berechnet.

Die Lauge wurde während der Arbeit wiederholt mit dieser Salzsäure geprüft.

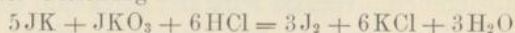
Die $\frac{1}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung wurde wegen ihrer Unbeständigkeit unmittelbar vor jeder Jodbestimmung aus $\frac{1}{10}$ -*n*. Lösung bereitet; diese war eingestellt mit Kaliumbichromat.

2,4415 g Kaliumbichromat löste ich in 500 ccm Wasser auf. Das entspricht einer Normalität von $0,24415:2,4542 = 0,09948$; für 20 ccm dieser Lösung verbrauchte ich 20,31 ccm Natriumthiosulfat, so daß sich der Wirkungswert der Thiosulfatlösung ergibt zu $19,896:20,31 = 0,0979$ *n*.

Zur Kontrolle wurde die Thiosulfatlösung mit der oben angegebenen $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure verglichen, indem ein abgemessenes Volumen Salzsäure zu Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumjodat gegeben, und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. **13**, 134 [1897].

Nach der Gleichung



ist das ausgeschiedene Jod der zugefügten Salzsäure äquivalent.

20 cem Salzsäure entsprachen 20,57 cem Thiosulfat, also ist $20,10:20,57 = 0,0977$ die Normalität der Thiosulfatlösung.

Die Titration von Jod konnte unter Anwendung von Stärke leicht und sehr scharf ausgeführt werden. Dagegen war es schwierig, für den Jodwasserstoff einen geeigneten Indikator zu finden, der in diesen verdünnten Lösungen noch einen scharfen Umschlag zeigte. Es konnte nur Phenolphthalein und Jodeosin in Betracht kommen. Nun ist nach Glaser¹⁾ Phenolphthalein der säureempfindlichste Indikator, Jodeosin der alkaliempfindlichste. Bei Versuchen mit destilliertem Wasser das in Metallkühlern kondensiert, aber nicht vor Luft geschützt worden war, verbrauchten 50 cem Wasser mit Phenolphthalein 1,20 cem $\frac{1}{100}$ -n. Lauge bis zum Auftreten der Rotfärbung, während mit Jodeosin, welches, wie weiter unten noch näher ausgeführt, in Äther gelöst ist, 0,14 cem $\frac{1}{100}$ -Säure zur Neutralisation nötig waren. Es ist also in solchem destilliertem Wasser immer noch eine verhältnismäßig große Menge Kohlensäure vorhanden, die bis auf den letzten Rest nur außerordentlich schwer durch Kochen und Absaugen entfernt werden kann. Andererseits nimmt eine kohlensäurefreie Lösung mit großer Geschwindigkeit Kohlensäure aus der Luft wieder auf, so daß es gradezu unmöglich ist, den Einfluß der Kohlensäure vollkommen auszuschalten. Da bei vorliegender Arbeit die zu titrierende Jodwasserstoffmenge sehr gering ist — sie betrug gelegentlich nur 0,2 cem $\frac{1}{100}$ -n. Lösung —, wird schon eine kleine Menge von Kohlensäure bei Anwendung eines so säureempfindlichen Indikators, wie Phenolphthalein, große Fehler bei der Titration bedingen. Deshalb entschied ich mich für Jodeosin.

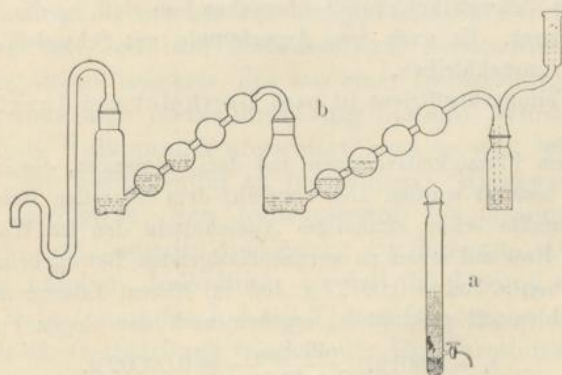
Die Anwendung von Jodeosin als Indikator für verdünnte Lösungen ist von Mylius und Förster²⁾ genau angegeben. Danach löst man 2 mg von diesem Farbstoff in einem Liter wasserhaltigen Äther auf. Zu 50 cem der zu titrierenden

¹⁾ Glaser, Indikatoren.

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 31, 248 [1892].

Flüssigkeit gibt man in einem Stöpsel­fläschchen 10 ccm der Jodeosinätherlösung, schüttelt kräftig und läßt einen Augenblick bis zur Trennung der beiden Schichten stehen. In saurer Flüssigkeit ist das Jodeosin nahezu farblos in Äther gelöst, in alkalischer färbt es die wäßrige Schicht rosa. Mit einer kleinen Bürette von 5 ccm, die bei einer feinen Auslaufspitze hauptsächlich unter der Wirkung des Äthers Tröpfchen von $\frac{1}{100}$ ccm zu entnehmen erlaubte, gelang es mir nach einiger Übung, die Titrationsen auf 0,03 ccm genau auszuführen. Selbstverständlich mußte die $\frac{1}{100}$ -„ Natronlauge, mit der ich die Jodwasserstoffsäure bestimmen wollte, ebenfalls mit diesem Indikator eingestellt werden.

Zur Kontrolle habe ich manchmal die übergegangene Jodwasserstoffsäure nach der acidimetrischen Bestimmung noch jodometrisch nach dem Verfahren von Fresenius¹⁾ bestimmt. Danach wird in einem Schüttelgefäß, wie es nebenstehende Figur 3a veranschaulicht, die Flüssigkeit, deren Jodgehalt bestimmt werden soll, mit verdünnter Schwefel-



Figur 3.

säure angesäuert. Darauf gibt man so viel farblosen Schwefelkohlenstoff zu, daß er nicht ganz zum seitlichen Ablaufhahn reicht und schüttelt mit 2–3 Tropfen einer Natriumnitritlösung. Durch den Hahn läßt man, nachdem sich der Schwefelkohlenstoff abgesetzt hat, die wäßrige Lösung über ein mit Wasser benetztes Filter abfließen, welches die mit-

¹⁾ Treadwell, S. 507 [1907].

gerissenen Schwefelkohlenstofftröpfchen zurückhält. Der im Zersetzungsapparat verbleibende Schwefelkohlenstoff wird durch dreimaliges Aufgießen und Schütteln mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Wasser läßt man jedesmal durch das zuerst benutzte Filter abfließen. Dann wird das Filter durchstoßen, der anhängende Schwefelkohlenstoff mit Wasser zur Hauptmenge heruntergespült, 1—2 Tropfen einer Natriumbicarbonatlösung zugesetzt und aus einer Bürette Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs hinzugefügt.

Das erste Abwasser habe ich immer nochmal mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt.

Die Verteilung von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{x_1}{V} = \frac{x_0 - x_1}{V_1} \cdot k, \text{ woraus } x_1 = x_0 \frac{V \cdot k}{V_1 + V \cdot k},$$

wo x_0 die g Jod bedeuten, die in V ccm Wasser gelöst waren und V_1 das Volumen des Schwefelkohlenstoffs. $x_0 - x_1$ gibt die g Jod an, die an den Schwefelkohlenstoff übergehen, so daß x_1 die Anzahl g Jod bezeichnet, die nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff im Wasser zurückbleiben.

Der Teilungskoeffizient ist nach Berthelot und Jungfleisch¹⁾ $\frac{1}{400}$.

Bei dem Flüssigkeitsvolumen und den Jodmengen, die in meinen Versuchen benutzt wurden und ungefähr dem folgenden Beispiel entsprachen, mußte schon einmaliges Ausschütteln den im Wasser verbleibenden Rest auf einen zu vernachlässigenden Betrag bringen.

1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jod = 0,00127 g Jod in 40 ccm Lösung mit 7 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt, ergeben nach der obigen Formel für

$$x_1 = 0,00127 \frac{40 \cdot \frac{1}{400}}{7 + 40 \cdot \frac{1}{400}} = 0,00002 \text{ g.}$$

Es bleiben also theoretisch nach einmaligem Ausschütteln 0,00002 g Jod im Wasser, d. h. eine zu vernachlässigende Menge.

Diese Gleichung gibt die Verteilung von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und reinem Wasser an. Bei den Bestimmungen habe ich allerdings eine Lösung; doch ist dieselbe derartig verdünnt, daß sie für vorliegenden Zweck als reines Wasser angesehen werden kann.

Zur experimentellen Prüfung der Methode habe ich die Natriumthiosulfatlösung mit einer $\frac{1}{100}$ -n. Jodkaliumlösung,

¹⁾ Compt. rend. **69**, 338 [1869].

deren Jodkaliumgehalt gravimetrisch durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Jodsilbers bestimmt war, in der geschilderten Weise eingestellt und denselben Faktor erhalten, wie bei den früheren Einstellungen mit Salzsäure und Kaliumbichromat.

Bei den Dampfdruckversuchen wurde anfänglich stets diese jodometrische Bestimmung des Jodwasserstoffs neben der acidimetrischen ausgeführt. Da sich aber größere Abweichungen als 0,1 cem $\frac{1}{100}$ -n. Titerlösung zwischen den beiden Methoden niemals ergaben, und mithin die befriedigendste Übereinstimmung bestand, so wurde danach nur die acidimetrische Methode, welche viel einfacher ist, allein weiter verwendet.

Bei den Versuchen mit jodfreier Jodwasserstoffsäure wurde Wasser vorgelegt, das gegen Jodeosin genau neutralisiert war. In diesem wurde der Jodwasserstoff völlig zurückgehalten, wie schon Gottlob¹⁾ nachwies, und konnte nach der acidimetrischen Methode mit Jodeosin und nach der jodometrischen bestimmt werden.

Schwierigkeit machte bei der jodhaltigen Säure die Bestimmung von Jod und Jodwasserstoff nebeneinander. In der Absorptionsflüssigkeit, die aus einer 10-prozentigen gegen Jodeosin neutralen Jodkaliumlösung bestand, wurden beide Bestandteile vollkommen absorbiert, und es war leicht, das Jod mit Natriumthiosulfat zu bestimmen. Hingegen war es anfangs unmöglich, den Jodwasserstoff bei Gegenwart von Jodkalium mit Jodeosinätherlösung zu titrieren. Der Äther oxydierte nämlich Jodkalium, so daß die Lösung sich gelb färbte. Nahm man das Jod mit Thiosulfat weg, so trat ziemlich rasch die Gelbfärbung wieder auf. Die Titration mit Jodeosin verlangt aber farblose klare Lösungen. Mit Kaliumbisulfid frisch geschüttelt, zeigte der Äther die oxydirende Eigenschaft nicht, er nahm sie aber schon nach circa einem Tage wieder an. Ich dachte deshalb daran, an Stelle von Äther ein anderes Lösungsmittel für Jodeosin zu verwenden, da es unmöglich ist, Jodeosin ohne Lösungsmittel bei $\frac{1}{100}$ -n. Säuren als Indikator zu benutzen. Trotz umfangreicher

¹⁾ Dissertation, Karlsruhe 1906.

Versuche konnte ich kein Lösungsmittel finden, das sich einigermaßen für diesen Zweck geeignet hätte. Es blieb mir deshalb nur das eine übrig, den Äther durch Zusatz von Reduktionsmitteln vor der Entstehung der oxydierenden Substanzen zu schützen. Ich verwendete dazu Ferrosulfat und zwar 3—5 g auf 1 l Jodeosinäther. Da Eisensulfat an und für sich sauer reagiert, und der über dieser Eisenlösung stehende Äther ebenfalls saure Reaktion annahm, mußte ich durch Zusatz von Natronlauge die Lösung neutralisieren, wobei etwas Eisenhydroxydul ausfiel. Vor jedem Gebrauch der Ätherlösung mußte diese kräftig geschüttelt werden. Auf diese Weise konnte ich den Äther auf 3—4 Wochen rein erhalten, so daß die Bestimmung in der erläuterten Art ausführbar wurde. Eine andere Schwierigkeit veranlaßte mich aber zur Änderung der Methode.

Bei dem oben beschriebenen Dampfdruckgefäß ist auch die Absorptionsfläche in dem Thermostaten. Es wurde deshalb bei den Versuchen 55,2⁰ und 67⁰ die Absorptionsflüssigkeit durch Herabschmelzen des Fettes, womit die Glasschliffe gedichtet wurden, verunreinigt; dadurch wurde das Erkennen des neutralen Punktes bei der Titration des Jodwasserstoffs sehr erschwert. Ich ließ mir deswegen zwei kleine Vollhardtsche Vorlagen machen (Figur 3 b, S. 19), die durch das U-Rohr *a* mit der Sättigungsspirale in Verbindung standen und über Wasser waren. Die Erweiterung am Ende des U-Rohres hat den Zweck, die kondensierte Flüssigkeit aufzunehmen. Der Inhalt des U-Rohres mußte mittitriert werden. Vor jedem Versuch wurde das U-Rohr sorgfältig getrocknet. Durch Anwendung zweier Absorptionsgefäße gewann ich den Vorteil, die Absorption von Jodwasserstoff und Jod in der Hauptsache getrennt vorzunehmen, indem ich in die erste Vorlage gegen Jodeosin neutral gemachtes Wasser, in die zweite 10-prozentige Jodkaliumlösung gab. Dadurch wurde auch der Einfluß der Oxydation des Äthers auf die Titration der Jodwasserstoffsäure in einfacher Weise beseitigt. Denn der Äther wirkte auf den Jodwasserstoff, der höchstens in einer Konzentration von 0,005 g in 50 ccm Wasser vorhanden war, nur äußerst langsam ein, so daß die Titration ohne Schwierigkeit ausgeführt

werden konnte. Indem ich bei den Messungen mit jodfreier Säure auch die zweite Vorlage mit neutralem Wasser beschickte, konnte ich mich überzeugen, daß selbst bei den größten Werten aller Jodwasserstoff in der ersten Vorlage blieb. In dem Blasenähler nach dem zweiten Absorptionsgefäß wurde für jodhaltige Säure ebenfalls 10-prozentige Jodkaliumlösung gegeben, die stets farblos blieb und vergeblich auf Jod nach dem Versuch geprüft wurde. Dadurch hatte ich die Gewißheit, daß alles Jod in der zweiten Vorlage absorbiert wurde. In dem ersten Absorptionsgefäß wurde durch den Jodwasserstoff auch etwas Jod zurückgehalten; es betrug meistens nur 0,5—1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lösung. Dieses wurde zuerst wegtitriert und darauf mit Jodeosinäther der Jodwasserstoff bestimmt. Die geringe Menge von Natriumthiosulfat und die Stärke hatten, wie ich durch verschiedene Versuche feststellte, keinen Einfluß auf die Titration der Säure.

7. Darstellung und Reinigung des Jodwasserstoffs und des Jods.

Zu den Versuchen wurde teils käufliche Jodwasserstoffsäure, teils nach Bodensteins Vorschrift¹⁾ aus den Elementen synthetisch dargestellte Säure verwendet.

Das käufliche Produkt war nicht rein. Die Säure entfärbte sich freiwillig, wenn geringe Mengen von Jod hinzugefügt worden waren. Durch Destillation im Wasserstoffstromen konnten sie leicht von den reduzierenden Substanzen befreit werden.

Unmöglich war es mir, bei der Destillation vollkommen farblose Jodwasserstoffsäure zu erhalten, obwohl der Wasserstoff zur Entfernung aller Verunreinigungen durch Permanganatlösung und Silbernitrat gewaschen und vor dem Eintritt in das Destillationsgefäß durch ein 50 cm langes Rohr mit glühendem Kupfer geleitet wurde, und andererseits der Destillationsapparat, wie aus Fig. 4 auf folg. Seite hervorgeht,

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 60 [1894].