Die gravimetrische Bestimmung des freien Jods durch Einwirkung von metallischem Silber.

Von

F. A. GOOCH und CLAUDE C. PERKINS.¹

Mit 1 Figur im Text.

Wenn es sich bei analytischen Operationen darum handelt, freies Jod neben Jodion zu bestimmen, so pflegt man zu volumetrischen Verfahren zu greifen, wozu man für neutrale und saure Flüssigkeiten eine Normal-Thiosulfat-, oder für bicarbonatalkalische Flüssigkeiten eine Normal-Arsenitlösung herzustellen hat.

In der vorliegenden Mitteilung sind die Versuche beschrieben, die in der Absicht ausgeführt wurden, die bekannte Affinität zwischen Silber und Jod als Basis einer gravimetrischen Bestimmung von Jod im allgemeinen und insbesondere für die gravimetrische Gehaltsbestimmung von Jodlösungen der Titrieranalyse zu verwenden.

Da das Verbindungsvermögen zweier Stoffe mit ihren physikalischen Eigenschaften wechselt, wurden verschiedene Silberpräparate untersucht, um festzustellen, welche Form des Silbers am besten zur Aufnahme des Jods bei der Analyse geeignet ist. Die benutzte $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung (12.7 g Jod und 18 g Kaliumjodid im Liter) wurde in der üblichen Weise hergestellt und ihr Gehalt durch Arsenitrioxyd ermittelt.

Das Verfahren war einfach. Die $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung wurde aus einer Bürette in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt einfließen gelassen, in dem sich eine gewogene Menge von fein vertheiltem Silber befand. Die mit einem geeigneten Verschluss versehene Flasche befand sich an einem mechanischen Schüttelapparat, der die Flüssigkeit in Rotation setzte; das Schütteln setzte man so lange fort, bis die Jodfarbe verschwunden war. Sodann verdünnte man die Flüssigkeit, gewöhnlich 50 ccm — auf 100 ccm, sammelte den Rückstand von Silber und Silberjodid auf einem

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

Filtertiegel mit Asbest, wusch und trocknete ihn bei $130-140^{\circ}$ und brachte ihn zur Wägung. Die Differenz zwischen dem Gewicht des angewandten Silbers und dem des Silber-Silberjodidrückstandes sollte nach der Theorie der Einwirkung ein Maß für das freie Jod sein. Die nebenstehende Figur zeigt den mechanischen Rührer und die Anordnung des bei der Untersuchung benutzten Apparates. Die an

der Seite dargestellte Flasche mit dem durch ein Gummiband von außen festgehaltenen Kugelschluß wurde bei den in Tabelle 1 und 2 verzeichneten Versuchen benutzt. Die Flasche auf dem Schüttelapparat kam bei den Versuchen mit Wasserstoff zur Anwendung, die in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt sind. In Tabelle 1 finden sich die Ergebnisse der Versuche mit reduziertem Silber; die Reduktion auf nassem Wege erfolgte durch Einwirkung von Zink auf Silberchlorid (A), Silbernitrat (B) oder Silberjodid (C); auf trockenem Wege wurde Silber durch Wasserstoff aus Silbersulfid (D) und Silberoxyd (E) reduziert. Bei den ersten Versuchen mit jeder Silbersorte trocknete man das Silber und verwendete es ohne weitere Vorbehandlung; bei den weiteren Versuchen schüttelte man zuerst das reduzierte Silber mit Kaliumjodidlösung und wusch und trocknete es vor der Absorption des Jods. Der Zweck dieser Behandlung mit Jodkalium bestand darin, jedes etwa vorhandene nicht reduzierte Silbersalz (Chlorid, Nitrat, Sulfid) in Silberjodid zu verwandeln und tatsächlich werden dadurch auch die bei Anwendung des nicht vorbehandelten Silbers auftretenden ziemlich er-

Tabelle 1.
Wirkung des chemisch reduzierten Silbers.

Angew. Silber g	Angew. Jod g	Gewichtszu- nahme d. Ag g	Fehler in Jod g	Bemerkungen
(A)				
Durch Zink aus AgCl reduziertes Silber.				
3	0.6473	0.6833	+0.0360	} Silber nicht vorbehandelt
3	0.6473	0.6861	+0.0388	
3	0.6473	0.6877	+0.0404	
3	0.6473	0.6830	+0.0357	
3	0.6473	0.6829	+0.0356	
3	0.6461	0.6475	+0.0014	} Silber vorbehandelt mit KJ
3	0.6461	0.6483	+0.0022	
3	0.6461	0.6494	+0.0033	
(B)				
Durch Zink aus AgNO ₃ reduziertes Silber.				
3	0.6461	0.6677	+0.0216	} Silber nicht vorbehandelt
3	0.6461	0.6656	+0.0195	
3	0.6461	0.6464	+0.0003	
3	0.6461	0.6472	+0.0011	} Silber mit KJ vorbehandelt
3	0.6461	0.6470	+0.0009	
(C)				
Durch Zink aus AgJ reduziertes Silber.				
3	0.6461	0.6513	+0.0052	} Silber nicht vorbehandelt
3.27	0.6461	0.6519	+0.0058	
3	0.6461	0.6514	+0.0053	
3	0.3217	0.3257	+0.0040	
3	0.3217	0.3261	+0.0044	
3	0.6434	0.6444	+0.0010	} Silber mit KJ vorbehandelt
3	0.3217	0.3231	+0.0014	
(D)				
Durch Wasserstoff aus Ag ₂ S reduziertes Silber.				
3	0.6473	0.6574	+0.0101	} Silber nicht vorbehandelt
3	0.6473	0.6577	+0.0104	
3.002	0.6461	0.6473	+0.0012	
3	0.6461	0.6472	+0.0011	} Silber mit KJ vorbehandelt
3	0.6461	0.6475	+0.0014	
3	0.6461	0.6483	+0.0022	
3	0.6461	0.6525	+0.0064 ¹	
(E)				
Durch Wasserstoff aus Ag ₂ O reduziertes Silber.				
3	0.3217	0.3250	+0.0033	Silber nicht vorbehandelt

¹ Stand mehrere Stunden in der Lösung.

heblichen Fehler vermindert. Die ähnliche, wenn auch weniger ausgesprochene Wirkung auf das aus dem Jodid reduzierte Silber legte jedoch den Gedanken nahe, daß ein Teil des ungünstigen Einflusses des nicht vorbehandelten Silbers auf die Wirkung zwischen Kaliumjodid und metallische Bestandteile des Zinks zurückzuführen sei. Selbst bei den Versuchen, wo das reduzierte Silber mit Kaliumjodid vorbehandelt war, waren die Fehler für ein gutes analytisches Verfahren zu groß und zu wechselnd.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt mit einem elektrolytisch aus Silbernitratlösung auf einer Platinkathode niedergeschlagenen Silber; während der Elektrolyse befand sich die Anode in einer porösen Zelle, um zu verhindern, daß sich Silberdioxid von der Anode dem Silber an der Kathode beimischte. Versuche zeigten, daß der glänzende krystallinische Niederschlag auf einer feststehenden Kathode keine Absorptionsfähigkeit besaß; dagegen erwies sich das auf einer fortwährend oszillierenden Kathode abgeschiedene unansehnliche Metall als rein und aufnahmefähig für Jod. Die Ergebnisse mit dem so hergestellten elektrolytischen Silber sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Einwirkung von elektrolytischem Silber.

Angew. Silber, g	Angew. Jod, g	Gewichtszunahme des Silbers, g	Fehler im Jod g
2.8184	0.6461	0.6494	+0.0033
3.2130	0.6461	0.6490	+0.0029
2.0514	0.6461	0.6491	+0.0030
3.0102	0.6461	0.6490	+0.0029
7.5943 (kryst.)	0.6479	0.6513	+0.0034

Obwohl das bei diesem Verfahren benutzte Silber rein war, sind die Fehler positiv und groß; diese Tatsache läßt einen naheliegenden Schluss aus den früheren Versuchen hervortreten, daß nämlich der Gewichtsüberschuß zurückzuführen ist auf die Absorption des aus Kaliumjodid durch längere Einwirkung von Luft freigemachten Jods durch das Silber. In Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daß der Fehler bei allen Versuchen mit chemisch reduziertem und mit Kaliumjodid vorbehandeltem Silber am größten ist bei den Versuchen, wo die Zeitdauer für die Absorption am längsten war. Dies zeigte sich besonders bei den Versuchen mit in

Wasserstoff reduzierten Silber, wo am meisten Zeit erforderlich war wegen der geringen Empfindlichkeit des glänzenden fadenartigen Metalles.

Überdies bestätigten direkte Versuche, bei denen man Silber mit 50 ccm Kaliumjodidlösung (20 g im Liter) schüttelte, völlig die Auffassung, daß die Einwirkung der Luft bei der Behandlung der Jodidlösung mit Silber ausgeschlossen werden müsse; denn es zeigte sich hierbei, daß fein verteiltes elektrolytisches Silber beim Schütteln mit Jodkaliumlösung in Gegenwart von Luft 0.0010 g Jod in 15 Minuten absorbierte, während hierbei durch Zink aus Silberjodid reduziertes Silber in derselben Zeit 0.0012 g aufnahm; das aus Sulfid durch Wasserstoff hergestellte Metall verband sich mit 0.0032 g Jod in einer Stunde und krystallinisches Elektrolytsilber absorbierte 0.0051 g Jod in 1 Stunde 45 Minuten.

Nachdem diese Wirkung der Luft einmal erkannt war, bestand der nächste Schritt darin, das Verhalten von Silber gegen Kaliumjodidlösung bei Ausschluss von Luft festzustellen. In Tabelle 3 sind die Einzelheiten der Versuche mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jod-Jodkaliumlösungen zusammengestellt, die mit Silber in mit Wasserstoff gefüllten und verschlossenen Kolben geschüttelt wurden. (S. Tabelle 3, S. 323.)

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß freies Jod in Gegenwart von Kaliumjodid durch Schütteln mit metallischem Silber in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben mit Genauigkeit bestimmt werden kann, indem man die Gewichtszunahme des Silbers feststellt. Das aus einem Silbersalz durch Zink oder aus Silbersulfid durch Wasserstoff reduzierte Silber kann diesem Zweck dienen, wenn es vorher mit Kaliumjodid behandelt ist; auch durch Wasserstoff aus dem Oxyd reduziertes Silber ist brauchbar. Die beste Form des Silbers jedoch, die sich auch am leichtesten rein herstellen läßt, ist das auf einer kleinen oszillierenden Platinkathode aus Silbernitratlösung abgeschiedene Elektrolytmetall, bei dessen Bereitung die Anode in eine poröse Zelle eingeschlossen wird. Das Schütteln des Silbers kann von Hand erfolgen oder durch eine einfache Schüttelvorrichtung, wie auf der Figur dargestellt. Die für die Absorption von ungefähr 0.65 g Jod in 50 ccm Flüssigkeit erforderliche Zeit betrug 15—25 Minuten. Der mittlere Fehler von 11 Bestimmungen mit elektrolytischem Silber betrug nur -0.0001 g zwischen den äußersten Grenzen von $+0.0005$ und -0.0004 g.

Um die Genauigkeit des Verfahrens in alkalischer Lösung zu untersuchen, wurden Versuche in ähnlicher Weise wie oben be-

Tabelle 3.

Einwirkung von Silber auf $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösungen in einer Wasserstoffatmosphäre.

Angew. Silber g	Angew. Jod g	Gewichtszunahme an Jod g	Fehler im Jod g	Mittlerer Fehler im Jod g
-----------------------	--------------------	--------------------------------	-----------------------	---------------------------------

(A)

Silber aus AgCl durch Zink reduziert und mit KJ behandelt.

3.0000	0.6461	0.6464	+0.0003	
1.0000	0.6447	0.6448	+0.0001	+0.0002

(B)

Silber aus AgJ durch Zink reduziert und mit KJ behandelt.

3.6293	0.3217	0.3221	+0.0004	
3.2049	0.3217	0.3225	+0.0008	
3.0000	0.3217	0.3219	+0.0002	
3.0068	0.3217	0.3212	-0.0005	
3.0049	0.3217	0.3221	+0.0004	
3.0026	0.6434	0.6441	+0.0007	
2.9990	0.3217	0.3214	-0.0003	
3.0005	0.3217	0.3214	-0.0003	+0.0002

(C)

Silber aus Ag₂S durch Wasserstoff reduziert und mit KJ behandelt.

3.0000	0.6461	0.6463	+0.0002	
3.0000	0.6461	0.6460	-0.0001	+0.0001

(D)

Silber aus Ag₂O durch Wasserstoff reduziert.

3.0000	0.6434	0.6443	+0.0009	
3.0000	0.6434	0.6430	-0.0004	+0.0003

(E)

Silber elektrolytisch aus AgNO₃ reduziert.

4.4189	0.6447	0.6447	± 0.0000	
3.0025	0.6447	0.6448	+0.0001	
3.0009	0.6447	0.6443	-0.0004	
3.0157	0.6447	0.6445	-0.0002	
3.0000	0.6447	0.6444	-0.0003	
3.0000	0.6447	0.6452	+0.0005	
3.0004	0.6447	0.6443	-0.0004	
3.0043	0.6447	0.6443	-0.0004	
3.0000	0.6434	0.6430	-0.0004	
3.5810	0.3217	0.3221	+0.0004	
3.0000	0.3217	0.3219	+0.0002	-0.0001

geschrieben ausgeführt, bei denen das Gemisch von Silber und Jod durch Zusatz von etwa 10 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonat-

lösung alkalisch gemacht wurde. Die Ergebnisse der Versuche aus Tabelle 4, die in Gegenwart von Luft unregelmäßig sind, beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre aber einen hohen Grad von Genauigkeit aufweisen, zeigen, daß die Absorption von Jod in alkalischer Lösung ebenso genau ist wie in neutraler Lösung.

Tabelle 4.

Einwirkung von Silber auf $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung in Gegenwart von Alkali.

Angew. Silber g	Angew. Jod g	Gewichtszunahme des Silbers g	Fehler in Jod g	Mittlerer Fehler g
(A)				
Einwirkung von Silber neben NaHCO_3 in Luft.				
2.0110	0.3217	0.3221	+0.0004	+0.0022
3.6684	0.3217	0.3219	+0.0002	
3.0056	0.3217	0.3235	+0.0018	
3.0093	0.3217	0.3245	+0.0028	
3.0058	0.3217	0.3224	+0.0007	
3.6686	0.3217	0.3243	+0.0026	
2.9993	0.3217	0.3261	+0.0044	
3.0013	0.3217	0.3235	+0.0018	
3.0014	0.6434	0.6485	+0.0051	
(B)				
Einwirkung von Ag neben NaHCO_3 in Wasserstoff.				
3.0014	0.3217	0.3216	-0.0001	+0.0001
3.0169	0.3217	0.3216	-0.0001	
3.0083	0.6434	0.6433	-0.0001	
3.0016	0.2500	0.2503	+0.0003	
3.0069	0.3217	0.3219	+0.0002	

Das beschriebene Verfahren, bei dem das Jod durch Elektrolyt-silber in neutraler oder bicarbonatalkalischer Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre absorbiert wird, ist bei vielen analytischen Operationen anwendbar sowie auch bei der gravimetrischen Gehaltsbestimmung der in der volumetrischen Analyse gebräuchlichen Jodlösung.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1909.