



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

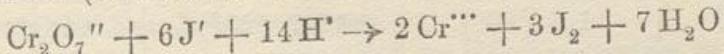
Leipzig [u.a.], 1948

Jod

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

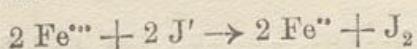
entziehen und sich rotviolett färben. Auch durch Blaufärbung von Stärkekleister lässt sich das ausgeschiedene Jod nachweisen (s. S. 309).

8. Kaliumdichromat scheidet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure aus Jodidlösungen in der Kälte Jod aus, das durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann (Unterschied von Brom):

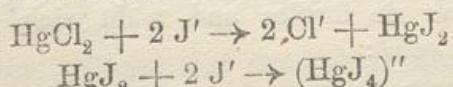


Durch Erhitzen eines Gemenges von festem Jodid und festem Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach obiger Gleichung Jod, das mit den Wasserdämpfen fortgeht und in einer Vorlage kondensiert werden kann. Im Destillat findet sich aber kein Chrom (Unterschied von Chlor).

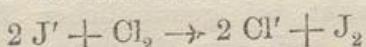
9. Ferrisalze scheiden aus Jodiden Jod aus und werden dabei zu Ferrosalzen reduziert:



10. Merkurichlorid erzeugt scharlachrotes Merkurijodid, löslich im Überschuß von Jodkalium:

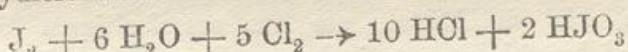


11. Chlorwasser scheidet aus Jodiden Jod aus:



das Schwefelkohlenstoff rotviolett und Stärkekleister blau färbt.

Durch einen Überschuß von Chlorwasser verschwindet die rot-violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Nachweis von Jod in Nichteletrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Jod J. At.-Gew. = 126.93.

Ordnungszahl 53; Dichte 4.94; Atomvolumen 25.7; Schmelzpunkt 113.4° (unter Druck); Siedepunkt 184°; Potential $\text{J}_2/\text{nKJ} = 0.566$.

Das freie Jod bildet graue, graphitähnliche Kristallschuppen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen. Der Joddampf ist violett gefärbt.

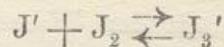
Das Jod ist nur sehr wenig in Wasser löslich (100 Teile Wasser lösen 0.02 Teile Jod), reichlicher in Alkohol und Äther mit brauner

Farbe, noch leichter mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so daß man einer wässrigen Jodlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln fast alles Jod entziehen kann.

In 100 gr Lösung sind enthalten

in	Chloroform	C S ₂	Benzol
gr Jod	1·8 (10°)	12·7 (20°)	14·09 (25°)

Noch reichlicher löst sich das Jod in Jodwasserstoff oder in Alkalijodiden mit brauner Farbe nach:



Die Dissoziationskonstante beträgt

$$K = \frac{(J') \cdot (J_2)}{(J_3')} = 10^{-3}$$

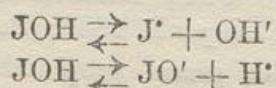
Jod in wässriger Lösung ist ein schwaches Oxydationsmittel.

Leitet man durch eine wässrige Jodlösung Schwefelwasserstoff, so wird sie farblos und trübt sich infolge der Ausscheidung von Schwefel:

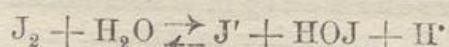


Festes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelwasserstoff ein, weil zur Erzeugung des endothermen Jodwasserstoffes Wärmezufuhr erforderlich ist. In der wässrigen Lösung wird die zur Reaktion nötige Wärme durch das Lösen des gebildeten Jodwasserstoffes erzeugt. Dadurch, daß festes Jod Schwefelwasserstoff nicht angreift und zersetzend auf Arsenwasserstoff wirkt (s. S. 236), haben wir ein Mittel, um aus arsenhaltigem Schwefeleisen arsenfreien Schwefelwasserstoff darzustellen. Man leitet das Gasgemisch über festes Jod, wobei der Arsenwasserstoff zurückgehalten wird.

Bei der Reduktion des Jods kommt man zum einwertigen negativen Jodion. Durch Oxydation erhält man Verbindungen des ein-, drei-, fünf- und siebenwertigen Jods. Die einwertige positive Stufe zeigt amphoteren Charakter entsprechend der Dissoziation der unterjodigen Säure nach den Gleichungen:



Andererseits stellt sich die unterjodige Säure mit Jodwasserstoffsäure ins Gleichgewicht nach:



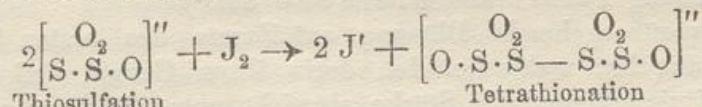
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H')(J')(HOJ)}{(J_s)} = 0.10 \cdot 3^{-12}$$

Das dreiwertige Jod hat basischen Charakter und bildet mit Säuren Jodisalze, so z. B. das Jodisulfat und Jodacetat $J(C_2H_3O_2)_3$. Besonders ausgeprägt ist die basische Natur des dreiwertigen Jods in den organischen Jodoniumbasen.

Das fünf- und siebenwertige Jod ist das Zentralatom der Anionen JO_3^- und JO_5^- .

Natriumthiosulfat wird von Jod zu Tetrathionat oxydiert¹⁾:



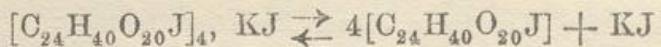
Chlor und Brom reagieren in derselben Weise, solange sie nicht im Überschuß vorhanden sind. Gegen einen Überschuß derselben ist die Schwefelkette nicht beständig. Die Oxydation führt weiter zum Sulfat, während ein Teil des Schwefels zunächst ausgeschieden wird, um schließlich vom überschüssigen Halogen langsam zu Schwefelsäure oxydiert zu werden.

Stärkekleister. Freies Jod färbt Stärkekleister blau, jedoch nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden. Über die Zusammensetzung des blauen Körpers, der „Jodstärke“, gehen die Meinungen auseinander. Einerseits wird sie als chemische Verbindung, anderseits als feste Lösung, als Adsorptionsverbindung aufgefaßt.²⁾ Nach Mylius³⁾ ist Jodstärke die Jodwasserstoffverbindung eines Jodadditionsprodukts der Stärke mit ca. 18% Jod von der Formel: $[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4$, HJ. Diese Verbindung trägt vollkommen den Charakter einer Säure. Erzeugt man die Jodstärke in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodiden, so bilden sich die Salze obiger Säure, von welchen Mylius das Bariumsalz isoliert hat. Dieselben können als komplexe Salze, etwa wie der Karnallit ($MgCl_2$, KCl), aufgefaßt werden. Als solche müßten sie in verdünnter Lösung nach dem Schema in ihre Komponenten zerfallen; z. B. das Kaliumsalz:

¹⁾ Wie das Jod wirken andere schwache Oxydationsmittel wie Ferri- und Cuprisalze (siehe Thioschwefelsäure).

²⁾ Küster, Ann. 283 (1894), S. 689. Man vergleiche ferner C. O. Harz, Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 1018. — Andrews und Götsch, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1906), S. 865. — Padoa und Savori, Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 1593. — M. Katayama, Z. f. anorgan. Ch. 56 (1907), S. 209.

³⁾ Mylius, B. 20, S. 688, und C. Lönnes, Zeitschr. für anal. Chemie XXXIII, 409. Siehe auch Pringsheim, Die Polysaccharide (1922); Samec u. Mayer, Koll. Beih. 16, 89 (1922) und P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, S. 2.



die Lösung müßte entfärbt werden, vorausgesetzt, daß das $C_{24}H_{40}O_{20}J$ farblos ist; durch Erhöhung der Konzentration des Jodids müßte die Dissoziation zurückgedrängt werden und die Blaufärbung wieder zum Vorschein kommen, was in der Tat zutrifft. Läßt man zu einer verdünnten wässerigen Stärkelösung tropfenweise eine wässerige Jodlösung (erhalten durch Schütteln von Jod mit Wasser) fließen, so beobachtet man an der Einfallsstelle eine schwache Bläuing, die beim Umrühren sofort verschwindet. Fügt man zu der farblosen Lösung Jodkalium (oder irgend ein Jodid), so tritt die Blaufärbung sofort und bleibend auf.¹⁾

Die vorübergehende Bläuing auf Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung hat wahrscheinlich darin ihren Grund, daß das Jod auch substituierend auf die Stärke einwirkt unter Bildung von Jodwasserstoff, wodurch die Bedingungen zur Jodstärkebildung gegeben sind.

Daß eine jodidhaltige Stärkelösung empfindlicher ist als eine rein wässerige, ist schon längst bekannt.

Nachweis von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander.

Die zu prüfende Lösung enthalte die Alkalialze obiger Säuren. Man verwendet eine Hälfte derselben zur Prüfung auf Brom und Jod, die andere zur Prüfung auf Chlor.

a) Prüfung auf Brom und Jod.

1. Man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit ca. 1 ccm farblosem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, fügt einige Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttelt. Bei Anwesenheit von Jod, auch wenn Brom zugegen ist, färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett.

Um das Brom nachzuweisen, fährt man mit dem Chlorwasserzusatz fort, wobei die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwindet, sobald das Jod völlig zu Jodsäure oxydiert ist; der Schwefelkohlenstoff nimmt die braune Farbe des Broms an und wird auf weiteren Chlorzusatz weingelb.

2. Anstatt durch Chlorwasser kann man das Jod oft vorteilhaft (besonders wenn nur sehr geringe Mengen vorliegen, wie in Mineralwässern) durch salpetrige Säure abscheiden. Man verfährt wie folgt: Die auf Jod und Brom zu prüfende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, fügt Schwefelkohlenstoff und

¹⁾ Durch Erhitzen der Lösung verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.