

# BEITRÄGE ZUR JODOMETRISCHEN ENDPUNKT- INDIKATION

Von

L. ERDEY und L. PÓLOS

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Da der Jodometrie auf dem Gebiete der chemischen Analyse eine wichtige Rolle zukommt, befassen sich zahlreiche Autoren seit langem sowohl mit der Frage der jodometrischen Endpunktindikation als auch mit der Struktur der Jodstärke. Dennoch kann letztere selbst heute noch nicht als völlig geklärt gelten.

Nach F. MYLIUS [1], der die komplexe Struktur der farbigen Jodstärke als erster untersuchte, ist diese als eine chemische Verbindung mit der Zusammensetzung  $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$  anzusehen. Als Ergebnis späterer Forschungen schreiben einige Autoren [2] die Farbe der Jodstärke der festen Lösung des Jods in Stärke, andere dagegen seiner kolloidalen Lösung in Stärke zu. In der Literatur finden sich sogar Hinweise darauf, daß die Blaufärbung durch Jodadsorption an den makromolekularen Stärkemolekülen bewirkt wird [4]. Die neuesten Forschungsergebnisse weisen darauf hin, daß die Bildung des farbigen Komplexes auf die Amylose-Komponente der Stärke zurückzuführen ist. Die Amylose besteht aus spiralförmigen Kettenmolekülen, an deren Achsen die Polyjodketten sich einkeilend, sich sozusagen als Einschlüsse placieren. Dieser Verbindungstyp wird Einschlußverbindung genannt. Die Elektronen der in der Spirale Platz nehmenden Polyjodkette stehen in Resonanz zu den leichtbeweglichen Elektronen des Amylose-Donators, wodurch sich die Vertiefung der Farbe erklären läßt [6].

Die Intensität und Spektralverteilung der Farbe hängt von mehreren Faktoren ab. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe. Da bei niedrigeren Temperaturen die Reaktion empfindlicher ist, arbeitet man im 0,001 n Maß gewöhnlich bei der Schmelztemperatur des Eises. Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Empfindlichkeit wurde von I. M. KORENMAN [7], derjenige der verschiedenen Salze dagegen von C. MEINEKE [8] eingehend untersucht. Verbreitete Versuche wurden auch im Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum der Farbe unternommen. Die einzelnen Verfasser führen die Erscheinung der roten Farbe neben der blauen jeweils auf verschiedene Gründe zurück. Laut K. H. MEYER [9] ist die rote Farbe eine Folge der Verzweigkeit des Stärkemoleküls. Die unverzweigte, etwa 30 Kettenglieder ent-

haltende Amylose bildet einen blauen Komplex, während das Verzweigungen enthaltende Amylopektin violette, das Dextrin rote und das noch verzweigtere Glykogen mit Jod bräunlich rote Färbungen liefert. R. R. BALDWIN und Mitarbeiter [10], F. CRAMER [11] sowie S. ONO und Mitarbeiter [12] sehen einen Zusammenhang zwischen der Länge der Stärkekettens und der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Komplexes. Das Erscheinen der roten Farbe wird im allgemeinen auf die Eigenschaften der Stärkefraktionen oder auf die Verdorbenheit bzw. auf den desagregierten Zustand der Stärke zurückgeführt. Der Unterschied wird zum Nachweis der verschiedenen Stärkefraktionen herangezogen.

Hinsichtlich der jodometrischen Endpunktindikation ist die Bildung des roten Jodstärkekomplexes mit unvermeidlichen Nachteilen verbunden, weshalb das reine Amylosepräparat als Indikator empfohlen wird [13]. Bei der kolorimetrischen Jodbestimmung spielt auch die Spektralverteilung der Farbe eine wichtige Rolle. Damit läßt sich erklären, daß die sogenannten linearen Stärkearten in der Kolorimetrie heutzutage zunehmend Verwendung finden. Die mit Jod gebildeten farbigen Komplexe der linearen Stärkearten folgen dem Lambert—Beerschen Gesetz. Hinsichtlich der jodometrischen Endpunktindikation untersuchten auch wir aus dem erwähnten Grunde die Bedingungen der Bildung des roten Jodstärkekomplexes als Funktion der Kaliumjodidkonzentration.

### Reagentien

1. 0,1 n Kaliumjodidlösung: 16,6010 g Kaliumjodid p. a. wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Lösungen von geringerer Konzentration wurden durch Verdünnen dieser Lösung bereitet. Konzentriertere Lösungen wurden dagegen durch direkte Einwaage hergestellt.

2. 0,1 n Kaliumjodatlösung: Von dem bei 150° C getrockneten Kaliumjodat p. a. wurden 1,7835 g mit destilliertem Wasser auf 500 ml gelöst. Die 0,01 n Kaliumjodatlösung wurde durch genaues Verdünnen der 0,1 n Lösung bereitet.

3. 0,1 n Natriumthiosulfatlösung: 25,0 g krist. Natriumthiosulfat p. a. wurden in einen 1000 ml Meßkolben eingewogen, und mit 0,2 g wasserfreiem Natriumkarbonat und 10 ml Isobutanol versetzt. Der Kolben wurde sodann mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

4. Wäßrige Jodlösung: Sublimiertes Jod analytischer Reinheit wurde in destilliertem Wasser zwei Tage lang stehengelassen und von Zeit zu Zeit gründlich durchgeschüttelt. Titer der gesättigten Lösung wurde nach Zugabe von Kaliumjodid durch Titration mit 0,01 n Natriumthiosulfatmaßlösung bestimmt

5. *Amylosepräparat*: Die Stärke wurde mit Methanol extrahiert und der Rückstand nach Zugabe von Wasser und Butanol in einem Autoklav auf  $109^{\circ}$  C erhitzt. Aus der sich abkühlenden Lösung schied sich die Amylose als butanolischer Brei aus, während das Amylopektin in der Lösung verblieb. Butanol fördert die Stabilisation des Amylosepräparats und stört dabei in kleiner Menge die Indikation nicht. Aus diesem Präparat wurde eine etwa 1%ige wäßrige Lösung bereitet. Das Präparat löst sich im Wasser nicht vollständig; als Indikator wird die klare Lösung verwendet.

### Experimenteller Teil

Wir untersuchten bei der jodometrischen Endpunktindikation die Farbänderung der Stärke als Funktion der Kaliumjodidkonzentration. 20 ml 0,1 n Kaliumjodatlösung wurden bei ständigen Säurekonzentrationen und ständigem Endvolumen mit verschiedenen Mengen Kaliumjodid im Überschuß versetzt und das ausscheidende Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatmaßlösung titriert. Bei beendeter Titration, als die Farbe des Jods zu Strohgelb erblaßte, wurden der Lösung 3–5 Tropfen 1%ige Amyloselösung zugesetzt und mit 0,1 n Natriumthiosulfatmaßlösung weitertitriert. Es wurde dabei beobachtet, daß sich der Endpunkt gut beobachten läßt, solange die Kaliumjodidkonzentration geringer ist als 0,1 Mol/Liter; ist jedoch die Kaliumjodidkonzentration im Endpunkt höher, so bleibt die Lösung nach Verschwinden der blauen Farbe violettrot. Der rote Komplex reagiert mit dem Natriumthiosulfat nur sehr langsam, weshalb die Lösung nicht übertitriert werden kann. Dieser Fehler kann selbst 0,1–0,2 ml betragen, läßt sich aber durch Verdünnen der Lösung vermindern. Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist zum scharfen Farbumschlag bei Anwendung von 1 g Kaliumjodid mindestens ein Titrier-Endvolumen von 100 ml erforderlich.

Den Farbänderungen der Jodamylose kann man durch Untersuchung ihrer Absorptionskurve gut folgen. Gleiche Mengen gesättigter wäßriger Jodlösung wurden mit verschiedenen Kaliumjodidmengen bei beständigen Säure- und Salzkonzentrationen versetzt, worauf nach 10 Minuten Wartezeit in einem Pulfrich Photometer die Absorptionskurve ermittelt wurde. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, bewirkt die zunehmende Kaliumjodidkonzentration in dem Gebiet der Wellenlängen unter  $600\text{ m}\mu$  eine Absorptionsverstärkung d. h. die rote Farbe wird stärker. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse stimmen mit den Messungen von *R. E. Rundle* überein.

Unsere Versuche führten zu der Schlußfolgerung, daß sich das auf eben beschriebene Weise bereitete Amylosepräparat zur jodometrischen Endpunktindikation als gut geeignet bewährt. Das Präparat gibt schon in kleiner Konzentration eine intensive Färbung, während sein bei der Herstellung in ge-

**Tabelle I**  
Einfluß der Kaliumjodidkonzentration auf die Schärfe der Endpunktindikation

End- volumen ml	KJ g	KJ-Konzentration bei be- stimmter Titration Mol/Liter	Verbrauch an 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lg ml	Mittelwert ml	Abweichung des Mittelwertes vom Sollwert		Bemerkungen
					ml	%	
50	0,5	0,0668	20,17	20,18	+ 0,02	+ 0,1	Die violette Farbe erscheint. Der Endpunkt ist gut wahrnehmbar
			20,20				
			20,18				
50	1,0	0,1271	20,19	20,18	+ 0,02	+ 0,1	Die violette Farbe erscheint. Der Endpunkt ist unscharf, aber noch feststellbar
			20,18				
			20,17				
50	2,0	0,2476	20,28	20,26	+ 0,10	+ 0,5	Die Lösung ist tief violett, der Endpunkt ist kaum feststellbar
			20,23				
			20,26				
150	0,5	0,0223	20,17	20,16	± 0,00	± 0,0	Die Lösung ist klar blau, die violette Farbe er- scheint nicht, der Endpunkt ist scharf
			20,15				
			20,16				
150	1,0	0,0429	20,15	20,17	+ 0,01	+ 0,05	Die Lösung ist klar blau, die violette Farbe er- scheint nicht, der Endpunkt ist scharf
			20,18				
			20,19				
150	2,0	0,0824	20,18	20,16	± 0,00	± 0,0	Die violette Farbe erscheint, der Endpunkt ist jedoch gut wahrnehmbar
			20,15				
			20,15				
300	5,0	0,1005	20,18	20,17	+ 0,01	± 0,05	Die violette Farbe erscheint, der Endpunkt ist jedoch wahrnehmbar
			20,19				
			20,15				

ringem Maße zurückgebliebener Butanolgehalt stabilisierend wirkt. Bei jodometrischen Bestimmungen muß man darauf achten, daß die Kaliumjodidkonzentration unter 0,1 Mol/Liter bleibe, da der Farbumschlag bei hö-

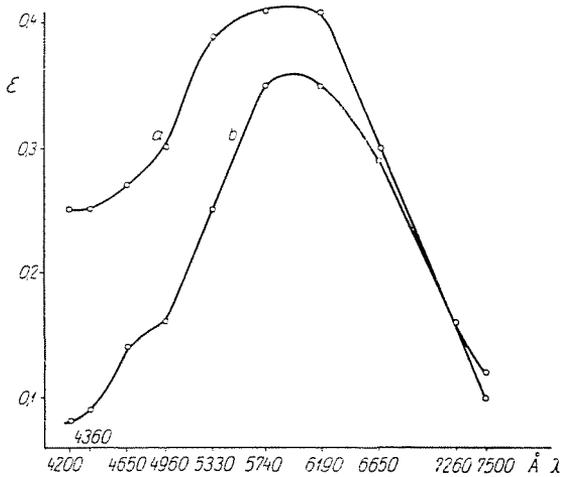


Abb. 1. Absorptionskurve der  $2 \cdot 10^5$  m Jodlösung a: in Anwesenheit von 2,50 g KJ.  
b: in Anwesenheit von 0,05 g KJ

heren Kaliumjodidkonzentrationen unscharf ist. Die Anwendung kleiner Kaliumjodidmengen ist außerdem im Hinblick auf den hohen Preis der Jodverbindungen auch aus ökonomischem Grunde wichtig.

### Zusammenfassung

Verfasser untersuchten den Einfluß der Kaliumjodidkonzentration auf die Farbe der Jodamylose sowie auf die Schärfe der jodometrischen Endpunktindikation. Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse empfiehlt es sich, tunlichst bei kleiner Kaliumjodidkonzentration zu arbeiten.

### Literatur

1. MYLIUS, F.: Berichte **28**, 385 (1895).
2. KARRER, P.: Helv. Chim. Acta **4**, 987 (1922).
3. HARRISON, W.: Z. Ch. Ind. Koll. **9**, 5 (1911).
4. KOLTHOFF, I. M., BELCHER, R.: Volumetric Analysis (1957) Band III. Seite 205.
5. CRAMER, F.: Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **75**, 891 (1956).
6. CRAMER, F.: Naturwissenschaften **39**, 256 (1952).
7. KORENMAN, I. M.: Mikrochemie **15**, 25 (1934).
8. MEINEKE, C.: Chem. Ztg. **1894**, 157.

9. MEYER, K. H., MARK, H.: Makromolekulare Chemie, Akademie Verlag, Leipzig 1950.  
Seite 557.
10. BALDWIN, R. R., BEAR, R. S., RUNDLE, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **66**, 111 (1944).
11. GRAMER, F.: Naturwissenschaften **39**, 256 (1952).
12. ONO, S., TSUCHIHASHI, S., KUGE, T.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3601 (1953).
13. LAMBERT, J. L.: Anal. Chem. **25**, 984 (1953).
14. LAMBERT, J. L.: Anal. Chem. **23**, 1251 (1951).

Prof. L. ERDEY }  
L. PÓLOS } Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn