

ben vagy csiszolatos Erlenmeyer-lombikban tartható el szénmonoxid-atmoszférában.

Gondos munka esetén egyszerre 8–10 g, összesen tehát 55–70 g kobaltkarbonilhidrid (0,32–0,41 mól) állítható elő

Összefoglalás

Kobaltacetáttól és piridinből 15–30% hidrogént tartalmazó szénmonoxiddal 100–200 atmoszférán és 150–200 C°-on gyors reakcióban sikerült piridiniumkobalttetrakarbonilátot előállítanunk. A kapott termékből kénsavval kobaltkarbonilhidrid szabadítható fel, a Co-ra számított végső hozam 80%-os. Tapasztalataink szerint ez a módszer a legelőnyösebb nagyobb mennyiségű kobaltkarbonilhidrid és dikobaltoktakarbonil előállítására laboratóriumban. Erős ásványi savak Co-sói is reagálnak, csak jóval lassabban.

Die Herstellung von Kobaltcarbonylhydrid und Dikobaltoktacobonyl L. Markó

Kobaltacetat und Pyridin reagieren in schneller Reaktion bei 100–200 Atm. und 150–200° C mit 15–30% Wasserstoff enthaltendem Kohlenoxyd unter Bildung von Pyridiniumkobalttetracarbonylat $[C_5H_5NH]^+[Co(CO)_4]^-$. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Kobaltcarbonylwasserstoff in 80%-iger Ausbeute, auf das Ausgangsmaterial berechnet. Unseren Erfahrungen gemäss hat sich diese Methode zur Herstellung von grösseren Mengen von $HCo(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ im Laboratorium am besten bewährt. Kobaltsalze starker Säuren reagieren auch, aber viel langsamer.

Veszprém, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.
Érkezett: 1955. I. 27.

Variaminkék (4-amino-4'-metoxidifenilamin) mint kolorimetriás reagens II.

Jódmeghatározás

ERDEY LÁSZLÓ és SZABADVÁRY FERENC

Több mint száz éve vezette be Dupasquier¹, illetve Bunsen² a jodometriás térfogat elemzési eljárást az analitikai kémiába és azóta sem akadt térfogat módszer, amelyik elterjedtségben vagy jelentőségben felülmúlta volna. Nyilvánvaló, hogy ezen nagy analitikai szerepét a jód–jodid rendszer ama szerencsés tulajdonságának köszönheti, hogy segítségével mind oxidáló, mind redukáló tulajdonságú anyagok egyaránt titrálhatók. Várható lett volna, hogy ezen tulajdonsága alapján kolorimetriás meghatározásoknál is alkalmazásra találjon. Ez azonban nem igen történt meg, mégpedig feltehetően elsősorban azért, mert a jódnak saját színnyelése eléggé gyenge, megbízható, egyszerű színreakciója pedig nem ismeretes. Ennek igazolására a három legelterjedtebb, új kiadású kolorimetriás szakkönyvet idézzük. Babko–Pilipenko³ műve kolorimetriás jódmeghatározást egyáltalán nem közöl. Charlot–Gauguin⁴ könyve ultrabolyában történő saját színnyelés mérését és egy keményítő eljárását ajánl Goss, Wood és Hargue⁵ nyomán. Lange⁶ könyve kizárólag az utóbbi eljárást említi meg.

A jódkeményítő reakciónak kolorimetriás jódmeghatározásra való alkalmazása régen foglalkoz-

tatja a kutatókat. Az a törekvés is elég régi, hogy meghatározott mennyiségű jodidokkal (pl. KJ vagy CdJ₂) és jól definiált savasság mellett olyan reagenst készítsenek, amelyben a jódkeményítő színnyelése bizonyos körülmények között lineáris összefüggést ad az oldat jódkoncentrációjával^{5,7}. Mindenesetre a jódkeményítő reakció kolorimetriás alkalmazásával foglalkozó közlemények közül legalább ugyanannyi cáfolja, mint ahány állítja a módszer alkalmazhatóságát. Nekünk nem sikerült keményítővel megfelelő eredményeket kapni.

A jód saját színének ultrabolyában való fotometrállása jó eredményeket ad,^{8,9} de különleges berendezéseket igényel. A felsorolt módszereken kívül az irodalom egy o-tolidint alkalmazó módszert is megemlíti,¹⁰ amelyet azonban igen sok ion zavar. Ismeretesek még közvetett módszerek is, mint amilyen a hidroxilaminnak jóddal történő oxidálása salétromsavvá és annak meghatározása¹¹. Végül meg kell említeni a Kolthoff és Sandell¹² munkáján alapuló különféle katalitikus eljárásokat, melyek ceriszulfát és arzénessav vagy ceriszulfát és

⁷ Arthur, P., Mosse, T. E., Lambert, J.: J. Am. Chem. Soc., 71. 1949. 3260.

Lambert, J. L.: An. Chem. 23. 1951. 1247.

⁸ Brode, W. R.: J. Am. Chem. Soc., 48. 1926. 1877.

⁹ Sendroy, J., Alving, A. A.: J. Biol. Chem., 142. 1942. 159.

¹⁰ Custer, J. J., Natelson, S.: Anal. Chem., 21. 1949. 1004.

¹¹ Lange, N. A., Ward, L. A.: J. Am. Chem. Soc., 47. 1935. 1000.

¹² Eudies, A., Kaufman, H.: Z. physiol. Chemie, 243. 1936. 144.

¹³ Sandell, E. B., Kolthoff, I. M.: J. Am. Chem. Soc., 56. 1934. 1426.

¹ Dupasquier, A.: Ann. chim. phys., 73. 1840. 310.

² Bunsen, R.: Lieb. Ann., 85. 1853. 265.

³ Babko, A. K.—Pilipenko, A. T.: Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.

⁴ Charlot, G.—Gauguin, R.: Dosage colorimétrique. Masson et Cie., Paris, 1952.

⁵ Goss, W. G., Wood, L. K., Mc Hargue, J. S.: Analyt. Chem., 20. 1947. 900.

⁶ Lange, B.: Kolorimetrische Analyse. V. Chemie Weinheim, 1952.

salétromosav reakciósebességéből állapítják meg a jelenlevő jód mennyiségét. Azonban ezek sem pótolják a jód kolorimetriás meghatározását, mert ezek már ultramikro méretű eljárások.

A Variaminkék (4-amino-4'-metoxidifenilamin) redoxi indikátor kék színt ad minden olyan redoxi rendszerrel, mely $r_{H\frac{1}{2}} = 24,7 = \frac{E_0 + 58,1 r_{H\frac{1}{2}}}{29}$

értéknél nagyobb $r_{H\frac{1}{2}}$ -értékű. Ezen kék szín erőssége az oxidáló anyag mennyiségével arányos, mint erről már a vas(III)-ionnak 4-amino-4'-metoxidifenilaminos kolorimetriás meghatározásával foglalkozó közleményünkben¹³ beszámoltunk. Említett cikkünkben jeleztük, hogy a módszert jód kolorimetriás meghatározására is alkalmasnak találtuk. Ezen munkánk eredményeiről kívánunk jelen dolgozatunkban beszámolni.

Vegyszerek és eszközök:

Jód-törzsoldat: 0,6530 g jódmentes KJ-ot 0,5 ml vízben oldottunk, majd 0,5000 g szublimált jódot adtunk hozzá, és teljes feloldódás után egy literre feltöltöttük. Ezen oldat 100 ml-ét 1 literre hígítva, oly törzsoldatot kapunk, melynek minden ml-e 50 μg jódot és ugyanannyi jodidot tartalmazott. Készítettünk ezenkívül ugyanilyen koncentrációjú jódmentes, alkoholos jódoldatot is. Ahol külön nem jegyeztük meg, ott a továbbiakban mindig a vizes, jodidos oldat használata értendő. Kísérleteinkhez kétfajta 4-amino-4'-metoxidifenilamin készítményt használtunk. Az egyik egy intézetünkben tisztított, képletének megfelelő összetételű, fehér, pelyhes termék, a másik a belföldi ipar által textílfestékként Variaminkék B bázis név alatt forgalomba hozott technikai kék színű, poralakú készítmény. Mindkettőt 1%-os vizes oldatban alkalmaztuk. A technikai termék nem oldódott teljesen. Mózárban kevés vízzel az utóbbiból 1 g-ot összedörzsöltünk, majd vízzel felvettük, leszűrtük, és a szűrletet használtuk reagensként. A két termék azonos mennyiségű jóddal közel azonos extinkció-értékeket adott (1. és 2. ábra). A technikai termék oldata a levegő hatására elég gyorsan oxidálódik és kék színű lesz. Ezért alkalmazása esetén saját színnyelését vakértékként korrekcióba kell venni. A tiszta terméknel az állás közbeni oxidálódás jóval lassabban következik be. Egy méréshez általában 2 ml 1%-os reagensoldatot használtunk.

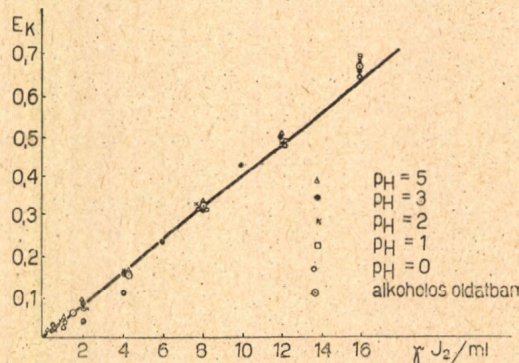
Kísérleteinknél a 0–5-ig terjedő p_{H} -értékeket sósavval, illetőleg ecetsav—acetát pufferekkel állítottuk be. A 3 p_{H} -jú pufferoldat 100 ml-e 92,5 ml 0,1 n ecetsavat és 7,5 ml 0,1 n nátriumacetátot tartalmazott.

Az abszorpciós görbe lefutása teljesen azonos volt a vas kolorimétrálásánál talált görbével,¹³ amely 570 $m\mu$ -nál határozott maximumot mutatott. A méréseket Pulfrich-fotométer S 57-es szűrőjénél végeztük.

¹³ Erdey L., Szabadvány F.: Magyar. Kém. Folyóirat, 60. 1954. 311.

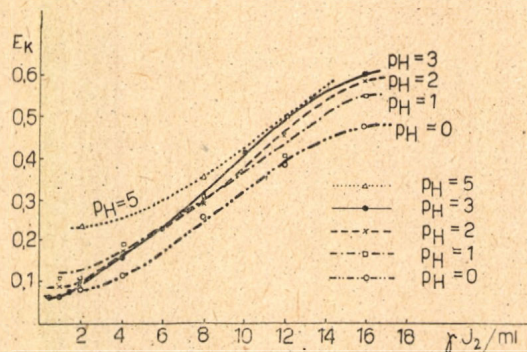
A színreakció kísérleti körülményeinek vizsgálata

A Lambert—Beer-törvény érvényességét már előkísérleteinkkel megállapítottuk. Az extinkciós görbe savas közegben 0–5 p_{H} között, ahogy az 1. a) ábra, illetve az 1. táblázat adataiból látható,



1. a) ábra

minden p_{H} -nál azonos lefutású. Normál savas közegben a keletkezett szín valamivel ibolyásabb



1. b) ábra

árnyalatú és kisebb jódkoncentrációknál (4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ -ig) alacsonyabb extinkciós értékeket mutat. Ettől eltekintve 12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ -ig az összes p_{H} -nál ugyanazon

1. táblázat

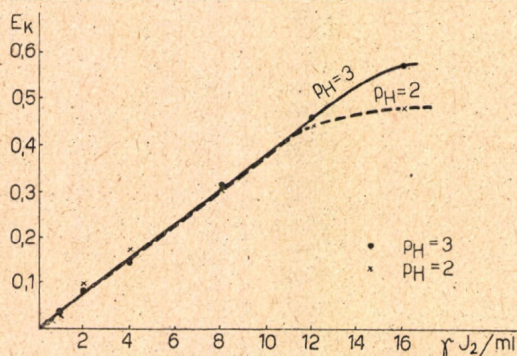
J_2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	E_k					Alkoholos oldat
	$p_{\text{H}}=0$	$p_{\text{H}}=1$	$p_{\text{H}}=2$	$p_{\text{H}}=3$	$p_{\text{H}}=5$	
0,5				0,021	0,030	0,020
1		0,029	0,046	0,040	0,045	0,046
1,5				0,063		
2	0,040	0,070	0,081	0,082	0,086	0,081
4	0,109	0,163	0,160	0,156	0,161	0,164
6				0,230		
8	0,320	0,325	0,321	0,310	0,330	0,331
10				0,432		
12	0,490	0,495	0,482	0,503	0,512	0,482
16	0,670	0,700	0,680	0,660		

extinkciós értékek adódnak. Ennél nagyobb J_2 -koncentrációnál az extinkciós értékek nem követik szigorúan a Lambert—Beer-törvényt.

2. táblázat
Vak érték: $E_k = 0,030$

J_2 $\mu\text{g/ml}$	Küvetta cm	Mért E $p_H=2$	E_k	Mért E $p_H=3$	E_k
0,5	5	0,23	0,016	0,24	0,016
1	5	0,30	0,030	0,33	0,036
2	2	0,25	0,095	0,22	0,080
4	2	0,40	0,170	0,35	0,145
8	1	0,34	0,310	0,35	0,320
10	1	0,48	0,450	0,50	0,470
12	0,5	0,26	0,490	0,30	0,590

A technikai Variaminkék B-vel kapott extinkciós értékek majdnem ugyanilyen hajlásszögű egyenest adnak (2. táblázat, illetve 2. ábra). Nagyobb jódkoncentráció esetén (12 $\mu\text{g/ml}$ felett)



2. ábra

azonban itt negatív eltérések mutatkoznak, mégpedig minél savasabb az oldat, annál erősebben. Normál savas közegben a keletkezett szín technikai termék esetén a görbe egész hosszában lényegesen gyengébb.

Állás közben a színerősség változik. Az 1. a) ábra a különböző p_H -nál azonnal, az 1. b) ábra a félóra múlva felvett extinkciós görbét mutatja. Az extinkció félóra múlva kevés jód esetén általában nagyobb, nagy jódkoncentrációnál pedig kisebb, mint a kezdeti érték. Az extinkciós csökkenés nagy J_2 -koncentrációk esetében annál rohamosabb, minél kisebb a p_H . Különösen nagy az extinkciós csökkenés $p_H = 0$ -nál, ahol az extinkciós csökkenés az egész görbére kiterjed. A legállandóbb görbét 3-as p_H -nál kaptuk, ahol a legkisebb és legnagyobb jódkoncentrációktól eltekintve, a görbe félóra múlva is még változatlan lefutású. 5-ös p_H -nál az extinkciónövekedés nagyobb jódkoncentrációig mutatkozik mint másutt. Két óra múlva az extinkció kivétel nélkül mindenütt további még jelentősebb gyengülést mutat, mégpedig továbbra is a jódmennyiséggel és p_H -val arányosan. Technikai Variaminkék B alkalmazása esetén ugyanezen jelenségeket tapasztaltuk. Az extinkciónövekedés

és -csökkenés mértéke azonban még fokozottabb volt. A szín különben nem pillanatszerűen fejlődik ki a reagens hozzáadása után. Körülbelül 2 percet kell várni, hogy maximális erősségét elérje. Ezután normál savas, illetőleg vizes oldattól (5 p_H) eltekintve a többi p_H -nál 10 percn belül eléggé változatlanul mutatkozik az extinkció. Mindezeket összevetve a minden jódkoncentrációnál legállandóbb extinkciót 3-as p_H -nál szobahőfokon kapjuk. A reagens hozzáadása után 2 és 10 perc között azonban 1–5 p_H mellett tetszés szerint bárhol mérhetünk. 30 $^{\circ}\text{C}$ -ig a hőmérséklet növekedése nem befolyásolta az eredményeket. E felett már észrevehetően csökkent az extinkció.

3. táblázat
200 μg jód/50 ml, $p_H = 2$

Reagens ml	E_k
1	0,37
2	0,41
5	0,47
10	0,56
20	0,73

A reagens koncentrációjának növelésére az extinkció is nő (3. táblázat). Az extinkció növekedése azonban nem lineáris a reagensmennyiséggel. Nagyobb reagenskoncentrációval a reakció érzékenysége fokozni nem lehet. Túl sok reagens alkalmazása esetén úgy találtuk, hogy az eredmények, feltehetően az egyre jelentősebb vakérték miatt jobban szórnak. Méréseinknél általában 50 ml térfogathoz 2 ml 1%-os Variaminkék-oldatot használtunk.

Jód kolorimétrálására az esetek túlnyomó részében indirekt meghatározásoknál kerül sor, vagyis olyan esetekben, amikor valamilyen oxidálószer által jodidból felszabadult jódot mérjük. Jód meghatározásoknál tehát többnyire jodidfelesleg jelenlétével kell számolnunk. Ez okból különleges figyelemmel vizsgáltuk a reakció alkalmazhatóságát jodidionok jelenlétében.

Elméleti megfontolások alapján előrelátható volt, hogy a megengedhető jodid mennyiségét elsősorban az oldat p_H -ja szabja meg. Erdey és Bodor¹⁴ közleményükben megadták a Variaminkék indikátor általuk meghatározott átesapási potenciálértékét különböző p_H -nál. Ezt 0 p_H -nál 0,690, 1 p_H -nál 0,652, 2 p_H -nál 0,600, 4 p_H -nál pedig 0,484 volt-nak találták.

Nyilvánvaló, hogy egy oxidálószer hatására, adott p_H -nál akkor vesz fel a Variaminkék B kék színt, ha az oldat redoxi potenciálja az indikátor átesapási potenciálértékénél nagyobb lesz. Könnyebben kiszámítható tehát az az $[\text{ox}] : [\text{red}] = [\text{J}^0] : [\text{J}^-]$ viszony, amelynek a Variaminkék B

¹⁴ Erdey L., Bodor E.: MTA Kémiai Oszt. Közleményei, 3. 1953. 15.

indikátor éppen átmeneti színt mutat. Ha ugyanis az

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]}$$

képletben E_0 helyébe a jód/jodid rendszer normálpotenciálértékét, $[\text{ox.}]$ helyébe 1-et, E helyébe pedig a Variaminkék B-nek az illető p_{H} -nál érvényes átcsapási potenciálértékét helyettesítjük, akkor $[\text{red.}] = x$ megadja azt az egységnyi mennyiségű jódra eső jodidmennyiséget, amely a rendszer redoxi potenciálját a Variaminkék átcsapási potenciáljára tolja el. 2 p_{H} -nál tehát a

$$600 = 620 + 29 \log \frac{1}{x}$$

egyenletet megoldva, $x = 5$ -öt kapunk, ami annyit jelent, hogy 2-es p_{H} -nál 1 μg jódra 5 μg jodid eshet, hogy a kolorimetralás még elvégezhető legyen, ennél nagyobb mennyiségű jodid jelenlétében a Variaminkék B színe erősen halványodik. Ugyanígy 1 p_{H} -nál 1 μg jódra 0,01 μg , 3 p_{H} -nál már 400 μg , 5 p_{H} -nál pedig már $2 \cdot 10^6 \mu\text{g}$ megengedhető J^- -mennyiséget nyerünk.

Noha ezen számítások is világosan mutatják, hogy növekvő p_{H} -val erősen emelkedik a megengedhető jodid mennyisége, kísérleteink azt mutatták, hogy az egyes p_{H} -értékeknél a számítottnál jóval nagyobb jodidmennyiség sem zavar.

Ennek az az oka, hogy kolorimetralásnál a Variaminkék B nagy feleslegben van jelen a jóddhoz képest. A Variaminkék oxidált formája ilyenkor éppen egyenértékű a jód mennyiségével. A rendszer redoxi potenciálját tehát most a Variaminkék oxidált és redukált formájának koncentrációviszonya szabja meg. Kis mennyiségű jód és nagy mennyiségű Variaminkék jelenlétében, vagyis a kolorimetria kísérleti körülményei között, e potenciálérték nyilván jóval negatívabb az átcsapási potenciál értékénél, amelynél ugyanis a Variaminkék oxidált és redukált formájának koncentrációviszonya éppen 1:1. A szimultán fennálló jód-jodid rendszer redoxi potenciálja e negatívabb értéket jóval nagyobb jodid-ionkoncentrációnál érheti csak el, mint amennyi az átcsapási potenciál eléréséhez szükséges volt. Nyilvánvaló, ha a jodid-ionkoncentrációt ez értéknél nagyobbra választjuk, a jód-jodid rendszer redukálónak válik a Variaminkék — oxidált Variaminkék rendszerre nézve és a kék szín gyengül. Azt találtuk, hogy 250 μg jód és 2 ml 1%-os Variaminkék B reagenst alkalmazva 50 ml térfogatra, a rendszer redoxi potenciálja $p_{\text{H}} = 1$ -nél 0,560 volt, $p_{\text{H}} = 2$ -nél, 0,515 volt, $p_{\text{H}} = 3$ -nál 0,455 volt és $p_{\text{H}} = 4,8$ -nál 0,315 volt. Ez értékek mindenütt negatívabbak, 0,08–0,09 voltal a megfelelő átcsapási potenciál-értékeknél.

Hasonló viszonyokat tapasztaltunk egyébként a vas(III)-ionok variaminkékes kolorimetriás meghatározásánál is a vas(II)-ionok befolyását illetően.

A jodid-ionok befolyásával kapcsolatos vizsgálataink eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze. Látható innen, hogy $p_{\text{H}} = 1$ -nél a meghatá-

4. táblázat

J_2 $\mu\text{g/ml}$	J^- mg/ml	p_{H}	E_k	mV
250	—	1,2	0,22	—
250	0,25	1,2	0,22	595
250	2,5	1,2	0,22	590
250	25,0	1,2	0,22	590
250	100,0	1,2	0,12	560
250	250,0	1,2	0,05	530
250	—	2,3	0,22	—
250	0,25	2,3	0,22	540
250	2,5	2,3	0,22	540
250	25,0	2,3	0,22	540
250	50,0	2,3	0,22	540
250	100,0	2,3	0,20	525
250	250,0	2,3	0,14	515
250	—	3,0	0,22	—
250	0,25	3,0	0,22	480
250	2,5	3,0	0,22	480
250	25,0	3,0	0,22	480
250	250,0	3,0	0,22	480
250	1000,0	3,0	0,19	475
250	2500,0	3,0	0,03	450
250	2500,0	4,8	0,21	310

rozandó jódmennyiség százszorosának megfelelő mennyiségű jodid lehet jelen, anélkül, hogy a kolorimetriás meghatározást zavarná. E jodidmennyiség azonban a p_{H} növekedtével nő. Így $p_{\text{H}} = 2$ -nél 400-szoros, $p_{\text{H}} = 3$ -nál 4000-szeres, $p_{\text{H}} = 4,8$ -nál még 10 000-szeres mennyiségű jodid jelenlétében is ugyanazt az extinkciós értéket kaptuk, mint jodid nélkül. Ilyen nagy mennyiségű jodidfelesleg esetében is elvégezhető tehát a kolorimetriás meghatározás. A színállandóság szempontjából legkedvezőbbnek talált $p_{\text{H}} = 3$ érték tehát jodid-tűrés szempontjából is igen előnyös, mert itt a meghatározást még 1:4000 jodid-fölösleg jelenlétében is elvégezhető.

A módszer érzékenysége

A térfogatossá jód meghatározás alsó határa Kolthoff, Menzel és Furmann¹⁵ szerint 7,5 $\mu\text{g/ml}$. Custer és Natelson⁹ szerint ultraibolyában spektrofotométerrel 1 $\mu\text{g/ml}$ jód még meghatározható. Azt tapasztaltuk, hogy módszerünkkel 0,5 $\mu\text{g/ml}$ jódot még pontosan meg lehet határozni. Az extinkciós értékek 12 $\mu\text{g/ml}$ J_2 felett már a p_{H} -tól függően többé-kevésbé eltértek az egyenestől. A módszer tehát legjobban 0,5–12 $\mu\text{g/ml}$ J_2 meghatározására használható. Amennyiben a jódot megelőzően jodáttá oxidáljuk és annak segítségével KJ-ből szabaddá tett jódot határozzuk meg,

¹⁵ Kolthoff, I. M., Menzel, H., Furman, N. H.: Volumetric Analysis. Vol II. 618–21 old. New-York, John Wiley and Sons, 1929.

akkor hatszorta kevesebb, azaz kb. 0,1 μg jódot is meg lehet még mérni. A fajlagos extinkcióérték kb. a fele a vas hasonló meghatározásánál talált értéknek. A moláris extinkciós koefficiens értékét mind vas, mind jód esetében 5000 körülinek találtuk.

A meghatározás módja

A 25–600 μg jódot tartalmazó gyengén savas, legfeljebb 25 ml térfogatú oldatot 50 ml-es mérőlombikba mérjük, majd 3-as pH -jú ecetsav—acetát pufferoldattal feltöltjük annyira, hogy ezután még 2 ml 1%-os Variaminkék B reagensoldatot adhasunk hozzá. Ennek megtörténte után a pufferoldattal a térfogatot jelleg kiegészítjük. A lombik tartalmát elegyítjük, majd bedugaszolva két percre félretesszük. A kialakult kék színű oldat fényelnyelését Pulfrich-fotométeren az S 57-es szűrőnél megmérjük. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használunk. A mérést igyekezzünk 10 perccel belül befejezni. Amennyiben a jodid-ionok mennyisége nem nagyobb a jód százszorosánál, úgy 0,1 vagy 0,01 n sósavas vagy kénsavas közegben is dolgozhatunk. A kiértékelő egyenest a már leírt módon készített jódoldat segítségével vesszük fel.

Technikai Variaminkék vagy állott reagens használata esetén 2 ml reagens vak értékét jód nélkül, ugyanazon körülmények mellett, azonos szűrőnél 5 cm-es küvétében meghatározzuk, és az ismeretlen meghatározás eredményéből levonjuk.

Idegen ionok hatása

Idegen ionok befolyását a meghatározás pontosságára a következőképpen vizsgáltuk: 50 ml-es mérőlombikban 250 μg jódoldathoz az idegen ionokat tartalmazó sókból annyit adtunk, amennyi 100 mg ionnak megfelelt, majd 2 ml 1%-os reagens hozzáadása után 3 pH -jú pufferoldattal feltöltöttük, és 5 perc múlva kolorimetráltuk. Egy másik lombikba ezeken felül még 10 mg KJ-ot is adtunk, és ugyancsak mértük az extinkciót. Ha 100 mg idegen ion jelenlétében az extinkciós érték eltért a jódoldat normál színnyelésétől, akkor 10 mg, 1 mg és 250 μg idegen ion jelenlétében is megismételtük a mérést.

Minden mennyiségben zavarnak természetesen azok az oxidáló ionok, melyek Variaminkékkel ugyancsak kék színt adnak, mint pl. vas(III)-, kromát-, permanganát-, ezüst-, mangán(IV)-, vanádát-, jodát-ionok. Bár ezek jelenléte jód mellett nem valószínű, mert hisz ezek jodidból többnyire jódot szabadítanak fel és redukálódnak, megkíséreltük mellőlük a jódot extrahálni. A szokásos extrahálószerként mint széntetraklorid, benzol, toluol, kloroform nem bizonyultak alkalmasnak, mert jelenlétükben a szín nem jött elő. Ezért több szénatomszámú alkoholokkal próbáltuk az extrakciót elvégezni. Ezek a kísérletek biztató eredményeket mutattak, és róluk a vizsgálatok befejezése után kívánunk beszámolni.

Természetszerűleg zavarnak a jódot redukáló ionok, mint arsenit, ón(II), szulfid stb. is. Említette-

ken kívül a kationok közül a cink és a kadmium 100 mg mennyiségben nagymértékben csökkentette az extinkciót, 10 mg mennyiségben több reagens alkalmazása esetén zavaró hatásuk megszűnt. Feltehető, hogy szintelen komplex vegyület képeznek a 4-amino-4'-metoxidifenilammal. Az ólom KJ jelenlétében természetesen zavar, de jodidmentes oldatban 10 mg feletti mennyiség esetén szintén csökkenti a színerősséget. A réz KJ-os oldatban 100 mg mennyiségben már növeli az extinkciót, 10 mg jelenlétében 3 pH -nál a zavaró hatás még elhanyagolható. Jodidmentes közegben a réz nem zavar. A higany 10 mg feletti mennyiségben zavar. Minden mennyiségben zavar a bizmut, hidrolízise miatt.

Megvizsgáltuk még a nátrium, kálium, ammónium, magnézium, kalcium, bárium, stroncium, nikkel, alumínium, mangán(II), króm(III) kationok hatását. Ezek az adott körülmények mellett nem zavartak.

A már említett oxidáló és redukáló anionokon kívül a cianid-, oxalát- és borát-ionok csökkentették az extinkciót, minden mennyiségben. Növelte az extinkciót viszont a nitrit-ionok legkisebb mennyisége is. Foszfát 1 mg nagyságrendben már szintén zavart. Bromát csak KJ jelenlétében zavart. A nitrát-ion túl nagy mennyisége (100 mg felett) szintén növelte az extinkciót.

Klorid-, bromid-, szulfát-, acetát-, citrát- és fluorid-ionok nem befolyásolták az eredményeket.

Összefoglalás

A jód hatására a 4-amino-4'-metoxidifenilamin (Variaminkék) kék színű terméké alakul. Ez a színreakció a jód kolorimetriás meghatározására hasznosítható, 1–5 pH között 0,5–12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ jód esetében. Színállandóság szempontjából legelőnyösebb a 3 pH . A jelenlevő jodid-ion bizonyos pH -tól függő mennyiségen túl az extinkciót csökkenti. A 3 pH e téren is kedvezőnek bizonyult, mert itt a meghatározandó jódhoz képest 4000-szeres mennyiségű jodid jelenlétében is elvégezhető a meghatározás. Idegen ionok közül csak kevés hat zavarólag.

Variaminblau B als kolorimetrisches Reagens. Jodbestimmung. L. Erdey und F. Szabadvány

Auf Einwirkung von Jod umwandelt sich das 4-Amino-4'-methoxydiphenilamin (Variaminblau) in ein blaues Produkt. Diese Farbreaktion ist zur kolorimetrischen Bestimmung von 0,5–12 μg Jod/ml zwischen pH 1–5 geeignet. Betreffs Farbeständigkeiten ist das pH 3 das beste. Die anwesenden Jodid-Ionen erniedrigen über einer gewissen, vom pH abhängigen Menge die Extinktion. Der pH -Wert 3 ist auch diesbezüglich zu empfehlen, da hier noch eine 4000-fache Menge von Jodid in Bezug auf Jod die Bestimmung nicht beeinflusst. Von den fremden Ionen wirken nur einige störend.

Budapest, Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1955. II. 2.