

Järelsinistumisperioodist joodilahuste tiitrimisel.

A. Väärismaa.

Tiitrides lahjat joodilahust ($< 0,01$ n.) lahja naatrium-tiosulfatiga (0,01 m. või veel lahjemaga) tärkliindikaatori manulusel, näeme, et pääle tiitrimise lõppu mõne aja möödudes tagasi pöördub jood-tärglise sinine värvus. Katse õnnestub vaid siis, kui lahuse jood-ioon-kontsentratsioon on väga väike. Siinjuures on muidugi eelduseks, et lahus on vaba säärastest komponentidest, mis võiksid joodi pidevalt välja tõrjuda.

Samuti on tähtis, et lahus oleks neutraalne ja et katse-aeg oleks lühike.

Tavaliselt ei pöörata sellele tähelepanu, sest kardetakse ületitrimis-hädaohtu, ja selleks on kirjanduses küllaldaselt andmeid, mis juhivad tähelepanu järelsinistumise kui õhu hapniku, säri, lahuse happesuse või teissuguste tegurite poolt esilekutsutud sekundaarsele nähtusele, millel puuduks nagu igasugune seos lahuse joodsisaldisega tiitrimise hetkel.

Nii leiame Gmelin'i anorg. keemia käsiraamatust (1931)¹⁾, et veel pole leitud üldise kehtivusega seletust järelsinistumisnähtustele.

Ja seda ei leia me ka uuemast kirjandusest. Kättesaadav empiiriline materjal on juhuslik ja korraldamata²⁾.

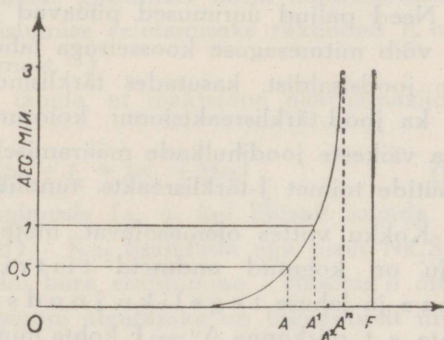
Selge on, et hapendavate komponentide pideval toimel esilekutsutud järelsinistumine on iseküsimus, ja lahjades neutraalsetes lahustes, tugevate hapendavate tegurite puududes, kiire tiitrimise järel esiletulev järelsinistumine on jällegi iseküsimus ja neid peame teineteisest teravalt lahutama.

1) Gmelins Hb. d. anorg. Chemie, S. — Nr. 8. Jod. 1931, lhk. 215.

2) E. C. Grey, J. chem. Soc. (London) 1929, 35. Gmelini käsiraamatus pole seda uurimust mainitud.

Käesolevas kirjutises peatun ainult selle järelsinistumise juurest, mis ilmub neutraalsete lahjade joodilahuste kiirel tiitrimisel ja mida tuleb analüütikul alati arvestada.

Selle efekti iseloomu ja ulatust näitab skemaatiliselt järgnev joonis. Asetame sirsigele lahja $[J_2]$ ja $[J']$ lahuse tegeliku J_2 sisaldise meelevaldseis ühikuis — pikkus O—F. Kui tiitrida kiirelt (20—30 sek.) lah-



Joonis 1.

Tiitritud joodi hulk näit. ml. $Na_2S_2O_3$ -es.

ja $Na_2S_2O_3$ -ga, kaob tärglise värvus näit. kohal A; minuti möödudes tekkinud järelsinistumist uuesti tiitrides jõuame kohani A^1 ; järgmine tiitrimine, teise minuti möödudes, viib A^2 -ni; tulemused koonduvad ikka enam ja enam, et näiteks A^n juures püsivalt kustuda. Lahus jääb nüüd värvusetuks tihti isegi mitmeks tunniks. Tiitrimine on lõppenud, kuid kättesaamata jäi lahuse tegelik joodisisaldis (F). Skemaatiline kõver ülaltoodud joonisel iseloomustab hästi järelsinistumise muutust ajaga. Tiitrimiskõver läheneb pea-aegu eksponentsiaalselt teatud piirväärtusele A^n , kätte saamata lahuse tegelikku joodisisaldist.

Kui tutvuda kirjandusega, mis käsitleb joodi tiitrimist $Na_2S_2O_3$ -ga, ja eriti jood-tärglisreaktsiooni tundlikkust sel puhul, siis leiame sel alal väga palju uurimistöid. Hää ülevaate, ka uuemast kirjandusest, annab Gmelin'i käsiraamat¹⁾ lk. 202, 214—216; siis ka Kolthoff'i mõõtanalüüsi käsiraamat³⁾. Kõige uuemast kirjandusest, mis ei ole nimetatud eeltähendatud käsiraamatuis, tuleks siin mainida

3) I. M. Kolthoff ja H. Menzel, Die Massanalyse, II, 1931, lhk. 360—372.

Turner'i⁴), Remington'i ja ta kaastööliste⁵), Turner'i ja Weeks'i⁶), Sah'i⁷), Korenman'i⁸), Woodard'i⁹) ja LaMer'i ning Lewinsohn'i¹⁰) uurimusi.

Need paljud uurimused püüavad näidata, kuivõrt täpsalt võib mitmesuguse koosseisuga lahuste puhul tiitrida lahuse joodsisaldist, kasutades tärglisindikaatorit. Uuritakse aga ka jood-tärglisreaktsiooni kolorimeetrilist kasutatavust väga väikeste joodihulkade määramiseks, siis mitmes. elektrolüütide toimet J-tärglisreakts. tundlikkusele jne.

Kokku võttes olemasolevat materjali võib öelda, et palju on kogutud andmeid tiitrimise lõpptulemuse ja lahuse tegeliku joodsisaldise vahekorra kohta, s. t. piirkonna $A^n - F$ kohta minu graafikus (joon. 1).

Praktiliselt mõteldes oli see muidugi analüütiku seisukohalt tähtsaim probleem; järelsinistumise mehhanismi uurimiseks ei jätku aga lõppoleku tundmisest ja süstemaatilised uurimised piirkonna $A - A^n$ (joon. 1) kohta peavad tooma siin selgust. Vastavaid uurimusi pole aga seni avaldatud.

Nii siis, vaatamata rohkete uurimuste arvule jood-tärglisreaktsiooni tundlikkuse üle peame ikka määrama empiirilise korrektuuri vastavalt katsetingimusele ja eriti lahjade joodilahuste puhul maksab siin kõigepealt "the personal equation of the observer", nagu Popoff ja Whitman¹¹) seda nimetavad. On põhjust oletada, et kindlusetus lahjade joodilahuste tiitrimisel on tingitud just järelsinistumisperioodi mittetundmisest.

4) R. G. Turner, J. Am. chem. Soc. 52. 2768 (1930).

5) Roe E. Remington, J. F. McClendon ja Harry v. Kolnitz, J. Am. chem. Soc., 53. 1245 (1931).

6) R. G. Turner ja Minna Z. Weeks, J. Am. chem. Soc. 54. 829 (1932).

7) Peter P. T. Sah, Chem. Zbl. 1933, II. 3163.

8) J. M. Korenman, Mikrochemie. 15. 25 (1934).

9) H. Q. Woodard, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 6. 331, 1934.

10) Victor K. LaMer ja M. Helene Lewinsohn, J. Phys. Chem. 38. 171 (1934).

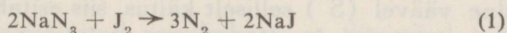
11) S. Popoff ja J. L. Whitman, J. Am. chem. Soc. 47, 2260 (1925).

Järelsinistumise teooriast.

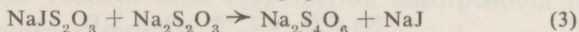
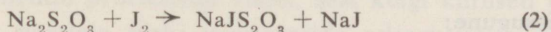
1) Kolthoffi teooria^{3) 12)}.

Lahjade joodilahuste tiitrimisel lahja naatriumtiosulfatiga ilmneva järelsinistumise seletamiseks rakendab Kolthoff Raschig'i uurimust.¹³⁾

Raschig pani tähele, et reaktsioon naatriumaziidi ja vaba joodi vahel:

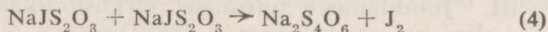


ei kulge harilikese tingimuses (s. o. kui lihtsalt segada vastavad puhtad lahused). Kui lisandada aga pisut $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, algab kohe lämmastiku kiire eraldumine. Raschig'il õnnestus näidata, et reaktsiooni algatajaks on tõenäoliselt mingisugune lühikese elueaga vaheprodukt joodi ja tiosulfati vahelises reaktsioonis. See tähendab, et joodi ja tiosulfati vahelisele reaktsioonile tuleb vaadata kui kaheastmelisele reaktsioonile:



Neid reaktsioone kasutab Kolthoff järelsinistumise seletamiseks.

Ta oletab, et küllalt lahjades lahustes tekib kiirel tiitrimisel $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ kõrval ka veel NaJS_2O_3 (värvuseta), mis suures lahjenduses ei jõua lühikese aja vältel reageeruda reaktsiooni (3) järgi. Tekkinud NaJS_2O_3 , mis ei jõudnud reageeruda reaktsiooni (3) järgi, reageerib teise samasuguse molekuliga (õigemini vastava iooniga), vabastades joodi:



II) Feigl on kriitiliselt sõna võtnud Raschig'i katsete kohta¹⁴⁾.

Tal õnnestus näidata, et Raschig'i poolt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -le omistatud toime reaktsioonis (1) ilmneb ka lihtsate sulfiidide puhul.

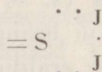
12) J. M. Kolthoff, Z. anal. Chem. 60, 343 (1921).

13) F. Raschig, Ber. 48, 2088 (1915).

14) F. Feigl, Z. anal. Chem. 74, 369 (1928).

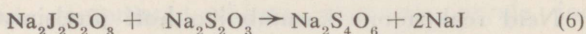
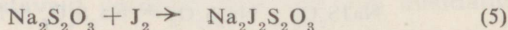
Nii algatavad seda reaktsiooni ZnS , PbS , Ag_2S , Sb_2S_3 ja veel paljud teised anorgaanilised kui ka orgaanilised sulfiidid. Reaktsioon on sealjuures sulfiidide suhtes isegi nii tundlik, et Feigl sel alusel välja töötas meetodi sulfiidide mikrokeemiliseks määramiseks.

Feigl järeldas, et tõenäoliselt on siin tegemist ainult koordinatiivse seosega joodi ja väävli vahel. Et ainult sulfiidne väävel (S'') selliselt käitus, siis esitab Feigl sellele seosele oma käsiraamatus¹⁵⁾ järgmise struktuuri:

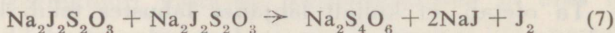


On tõenäolik, et koordinatiivne seos joodi ja väävli vahel võib aktiveeruvalt toimida joodi molekulisse.

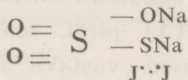
Kui seda Feigl'i vaadet järelsinistumiseeffekti seletamiseks rakendada, jääb alles joodi ja tiosulfati vahelise reaktsiooni kaheastmeline iseloom, protsessi käik on aga teissugune:



ja järelsinistumise esilekutsuv protsess oleks siis:



Joodi koordinatiivne seos naatriumtiosulfati molekulis annaks ühendile $\text{Na}_2\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_3$ järgmise struktuuri¹⁶⁾:



III. Joodilahuste tiitrimisel tärkisindikaatori manulusel toimuvad alati kaks täiesti erilaadilist protsessi, enne kui mõõtja silm registreerib tiitrimise tulemust; need on:

- 1) Redoks-reaktsioon joodi ja redutseerija vahel ja
- 2) Adsorptsioon kolloidsetel tärklisterakestel.

15) F. Feigl, Qualitat. Analyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen. 1931.

16) Kirjutasin siin kõik reaktsioonist osavõtjad välja Na-sooladena. Reaktsioon ise toimub muidugi ainult anioonide vahel.

Kas jood, adsorbeerudes tärklisterakestel J_3' või mõnel muul kujul, annab tärklisega ka keem. ühendit või mitte, pole veel täiesti selge; enamik uurijaist kaldub igatahes aina adsorptsiooni poole (kirj. ülev. Gmelin'i käsiraamatus). Ja kuigi jood lõpuks keemiliselt seostuks tärklisega, siis järgneks see vaid sekundaarse protsessina; primaarne protsess on ikkagi kolloidkeemiline adsorptsioon — selles valitseb täielik üksmeel.

Lähtudes ülalmainitud seisukohast, et tiitrimisel toimuvad kaks eri-iseloomuga protsessi, võime tuletada puhtfüüsikalise seletuse järelsinistumiseffektile.

Võime pidada tõsiasjaks, et ioonreaktsiooni ja adsorptsiooni kiirused üldiselt samas lahuses tugevasti erinevad, ja nimelt kulgeb ioonrk. kiiremini kui adsorptsioon kolloidsele kehakesele.

Suurema kontsentratsiooniga lahustes ei ilmne muidugi mingit vahet nende protsesside vahel, sest kuigi kiirused erinevad, ei saa vaateleja siiski registreerida adsorptsiooni tunduvat hilinemist.

Kui aga üle minna väga lahjade lahuste juurde, siis on loomulik, et adsorptsiooniprotsess hilineb.

Järelsinistumine tekiks siis järgmiselt: tiitrides kiirelt lahjat joodilahust tärklise manulusel, katkestub tiitrimine sel hetkel, kui joodtärklikompleksi värvus on langedud alla nähtavuse piiri; s. t. vähesed joodihulgad leiduvad veel kõikjal, nii tärklisterakestel kui ka lahuses, kuid nende kontsentratsioon tärklisterakestel on liiga väike. Nüüd aga mõne aja möödudes adsorbeerivad tärklijerakesed lahusest joodi juurde ja värvus tuleb aegamööda uuesti esile.

Teiskordsel tiitrimisel kordub järelsinistumine muidugi palju nõrgemalt, et hiljemini püsivalt kaduda.

Esimesed kaks seletusviisi põhjenevad seega Na-tiosulfaati käitumisel, kolmas põhjeneb keem. rk. ja adsorpts. kiiruse erinevusel.

Katsed näitavad, et järelsinistumist ei teki, kui tiitrimist toimetada arsenishappega; seepärast võiks arvata, et järe-

sinistumise põhjus peaks peituma just tiosulfatis (seletus I ja II).

Missugune seletus vastab tõele, seda ei luba otsustada veel olemasolev katseline materjal, sest järelsin. efekti piirkonnas puuduvad süstemaatilised uurimised.

Käesoleva töö ülesandeks oleks selgitada omalt poolt olukordi järelsinistumispriirkonnas.

Võtsin vaatlusele kõigepealt katioonide toime järelsinistumisele.

Valisin ka väga nõrgad lahused — ioontugevus μ alla 0,01.

Siin äratas huvi ka küsimus, kas väga väikese ioontugevusega lahustes esineb veel ühesuguse väärisusega katioonidel spetsiifiline toime või mitte?

Katsed viisin läbi klaaskorgiga joodkolviketes (250 ml), asetades nendesse kõigepealt 10 ml 0,05 n. jodiidi (Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba) lahust, siis vett 100 ml (ühe katserea puhul), 4 ml. 0,5% tärklielahust, ja tõstsin siis automaatpipetiga igasse kolbi 20 ml J_2 -vett.

Tiitrisin kõik lahused 0,003562 m. $Na_2S_2O_3$ -ga. Na-tiosulfati tiitri määrasin samal päeval 0,005 n. KJO_3 lahusega.

Joodvee joodsisaldise ja korduval pipeteerimisel lendunud joodi määramiseks pipeteerisin katsete alul, katsete keskel ja katsete lõpul 20 ml joodvett 2 g KJ peale; nende lahuste tiitrimisel saadud andmeid vaatlesin kui lahuse tegelikku joodsisaldist — katse nr. 1, 10 ja 17 (tab. 1).

Järelsinistumisperioodi määrasin kolme tiitrimisega.

Esimene tiitrimine toimus 30 sek., siis jätsin lahuse seisma ja 55-al sekundil lisandasin ülimalt 10 sek. jooksul pisut Na-tiosulfatit, et tiitrida tekkinud järelsinistumist. Nüüd seisis lahus jälle vähe aega, kuni kolmanda minuti lõpul tegin viimase tiitrimise.

Tiitrimine õnnestus ühe tilga (0,04 ml) täpsusega. Ajaga võisin eksida ülimalt 5 sekundit; need andmed määravad võimaliku katsevea suuruse.

Preparaadid:

KJ-lahuse valmistasin kaaludes analüüt. puhtusega KJ (inglise B. D. H. preparaat), mis peenestatud ja vaakuumis kuivatatud H_2SO_4 peal.

LiJ (May & Baker), NaJ (Kahlbaum DAB6), RbJ (Kahlbaum), CaJ_2 (Kahlbaum), SrJ_2 (May & Baker) — preparaate, mis polnud analüütilise puhtusega, uurisin järgmiselt: tiitrisin iga preparaadi J-sisaldise jodatmeetodiga, määrasin siis tekkiva sulfatihulga, kui jodiidi

kuivaks aurutasin, mõne tilga konts. H_2SO_4 lisandades, ja neist andmeist lähtudes hindasin preparaadi puhtust. Üksikasjalised andmed esitan siinjuures hiljemini ühes reaktsioonkineetilises uurimuses; siin olgu vad tähendatud, et LiJ , NaJ , CaJ_2 ja SrJ_2 osutusid küllalt puhtaiks; nad sisaldasid teisi katioone vaid ühe % piires, RbJ aga sisaldas teisi alkalimetalle umbes 5—10% Rb-i koguhulgast.

Et ma kõik lahused valmistasin aluseks võttes joodsisalduse, siis pole karta tähelepanuväärivat viga seal, kus lahuse katiooni kontsentratsioonist vaid 1% ulatuses esineb teisi samaväärseid katioone.

Ainult Rb-i puhul, kus leidis 5—10% teisi alkalimetalle, mis asendanud Rb-i , oleks loota, et tulemused päris puhta RbJ-ga pisut (mitte üle 5%) kõrvale kalduksid siinseist andmeist.

BaJ_2 (Baker) oli aga niivõrt lagunenu, et valmistasin värske BaJ_2 , lähtudes Ba(OH)_2 ja $\text{NH}_4\text{J-ist}$.

Kõik mõõtmised toimusid toatemperatuuril hajutud valguses.

Kasutatud vee kvaliteet oli — erijuhtivus $\kappa = 6 \cdot 10^{-6}$. Kasutatud mõõduriistad olid kalibreeritud.

Üksikasjalise ülevaate katseandmeist annavad järgnevad tabelid.

Esimeses tabelis, esimeses püstrühmas on ära tähendatud katse järjekorra number, teises p. r. (II) on ära tähendatud võetud jodiidi hulk, III — lisandatud vee hulk ml-tes, IV — lisandatud joodilahuse (vees) hulk ml-tes, V, VI, VII — tiitrimisel kulunud 0,003562 m. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hulk ml-tes, vastavalt tiitrimisaegadele (lõpp) $\frac{1}{2}$, 1 ja 3 minutit, ja viimases püstrühmas on ära tähendatud lahuse ioontugevus. Enne joodilahuse lisandamist lisandasin igale lahusele 4 ml 0,5% tärkliselahust (lahust. tärklisest valmistatud).

Nagu katsetest selgub, lendus pisut joodi joodvee pipeteerimisel (vaata katse nr. 1, 10 ja 17).

Igale lahusele vastava tõeliku J_2 -sisaldise (ml-tes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) leiame graafiliselt interpolateerides, tuginedes sealjuures tiitrimistele nr. 1, 10 ja 17.

Teades nüüd ühelt poolt lahuse täpsat joodsisaldist ja teiselt poolt tiitrimisel leitud joodihulka, võime arvutada vahe, s. o. „kadumaläinud“ joodihulga, mitmesugustes siinkasustatud lahustes.

Tabelis nr. 2 esitan need vahed, vastavalt tiitrimis-
aegadele $\frac{1}{2}$, 1 ja 3 minutit, ml-tes 0,003562 m. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

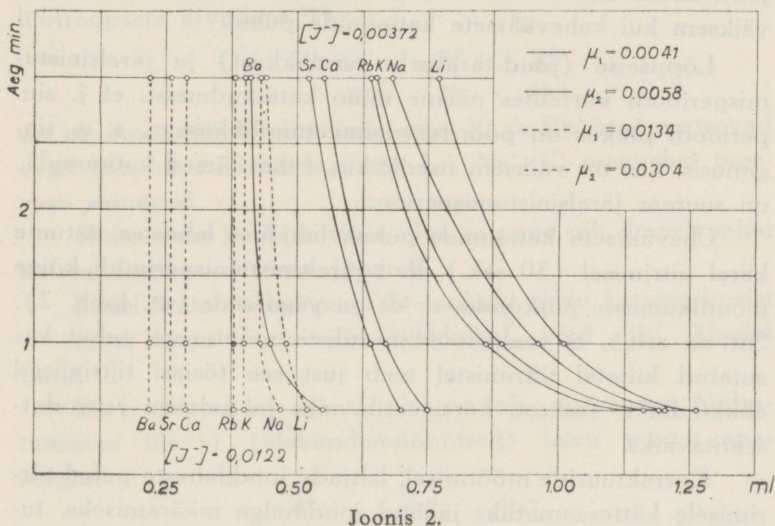
Tab. 1.

I	II	III	IV	V $\frac{1}{2}'$	VI 1'	VII 3'	VIII μ
1	2 g KJ	—	20 ml	10,40 ml	10,40 ml	10,40 ml	
2	10 ml 0,05 n. LiJ	—	„	9,88 „	9,92 „	9,96 „	0,0134
3	„ „ „	100 ml	„	9,13 „	9,38 „	9,62 „	0,0041
4	„ „ NaJ	—	„	9,92 „	9,96 „	9,96 „	0,0134
5	„ „ „	100 ml	„	9,18 „	9,42 „	9,70 „	0,0041
6	„ „ KJ	—	„	9,98 „	9,98 „	9,98 „	0,0134
7	„ „ „	100 ml	„	9,18 „	9,48 „	9,72 „	0,0041
8	„ „ RbJ	—	„	9,99 „	9,99 „	9,99 „	0,0134
9	„ „ „	100 ml	„	9,20 „	9,50 „	9,72 „	0,0041
10	2 g KJ	—	„	10,36 „	10,36 „	10,36 „	
11	10 ml 0,05 n. CaJ_2	—	„	10,07 „	10,07 „	10,07 „	0,0304
12	„ „ „	100 ml	„	9,60 „	9,68 „	9,80 „	0,0058
13	„ „ SrJ_2	—	„	10,09 „	10,09 „	10,09 „	0,0304
14	„ „ „	100 ml	„	9,64 „	9,70 „	9,82 „	0,0058
15	„ „ BaJ_2	—	„	10,12 „	10,12 „	10,12 „	0,0304
16	„ „ „	100 ml	„	9,78 „	9,88 „	9,92 „	0,0058
17	2 g KJ	—	„	10,32 „	10,32 „	10,32 „	

Tab. 2.

	$\mu = 0,0134; [\text{J}^-] = 0,0122$			$\mu = 0,0041; [\text{J}^-] = 0,00372$		
Li ⁺	0,52	0,48	0,44	1,26	1,01	0,77
Na ⁺	0,47	0,43	0,43	1,20	0,96	0,68
K ⁺	0,40	0,40	0,40	1,19	0,89	0,65
Rb ⁺	0,38	0,38	0,38	1,16	0,86	0,64
	$\mu = 0,0304; [\text{J}^-] = 0,0122$			$\mu = 0,0058; [\text{J}^-] = 0,00372$		
Ca ⁺⁺	0,29	0,29	0,29	0,75	0,67	0,55
Sr ⁺⁺	0,26	0,26	0,26	0,70	0,64	0,52
Ba ⁺⁺	0,22	0,22	0,22	0,55	0,45	0,41
	$\frac{1}{2}$ min.	1 min.	3 min.	$\frac{1}{2}$ min.	1 min.	3 min.

Kui nüüd kanda abstsiss-teljele tabelis nr. 2 esitatud
differentseid ja ordinaat-teljele tiitrimisaeg minutites, siis
saame kõverad, mis on esitatud joonisel nr. 2.



Joonis 2.

Katseandmeist on ilmne, et järelsinistumisperiood tuleb esile vaid lahjades lahustes, $\mu < 0,01$, $[J^-] < 0,01$.

Samuti on selge, et ionide (katioonide) individuaalne toime säilib ka suurtes lahjendistes, minu katsetes üheväärsete katioonide puhul $\mu = 0,0041$ ja kaheväärsete katioonide puhul $\mu = 0,0058$. Katioonid omavad seega spetsiifilist toimet mitte üksi järelsinistumisperioodile, vaid ka tiitrimise lõppseisule, s. o. jood-tärglisreaktsiooni tundlikkusele.

Li^+ ja Na^+ puhul on tugevamas kontsentratsioonis ($> 0,01$) veel vaevalt jälgitav järelsinistumisperiood, teiste katioonide puhul seda seal enam ette ei tule. Muidugi tuleb silmas pidada, et vaatlusalune piirkond on tiitrimisaja $\frac{1}{2}$ minuti ja 3 min. vahel. Siit on selge, et järelsinistumist ei tule võtta arvesse seal, kus joodioonkontsentratsioon tiitrimise lõppmomendil on 0,1 ja üle selle, sest järelsinist. neis lahustes on tingitud eranditult sekundaarseist tegureist.

Nagu seda ka oodata võis, eralduvad katioonid vääriruse järgi kahte rühma. Üheväärsete katioonide puhul on

jood-tärklisreaktsiooni tundlikkus (vaata tiitrimise lõppseis) väiksem kui kaheväärsete katioonide puhul.

Lõppseisu (jood-tärklisrk. tundlikkust) ja järelsinistumisperioodi võrreldes näeme minu katseandmeist, et j. sin. perioodi pikkus on pöördvõrdeline tundlikkusega, s. o. tingimusi, kus on väiksem tundlikkus (üheväärsed katioonid), on suurem järelsinistumisperiood.

Üheväärsete katioonide puhul, lahjades lahustes, satume kiirel tiitrimisel (30 sek.) alati järelsinistumisperioodi kõige muutlikumasse piirkonda, dc/dt on väga suur (vt. joon. 2). Siit on selge, et reaktsioonkineetiliste mõõtmiste puhul kasutatud kiiretel tiitrimistel teeb just see tõsiasi tiitrimised ebakindlaks, raskesti korrigeeritavaks ja halvasti reprodutseeritavaks.

Korrektuuride mõõtmisel, lahjade joodilahuste puhul tiitrimisele kättesaamatuks jäänud joodihulga määramiseks, tuleb siis muude tegurite kõrval arvestada ka tiitrimis-
a e g a.

Nüüd on huvitav küsida: millega seletada katioonide spetsiifilist toimet nii lahjades lahustes?

Et katioonide toime näitab üldtuntud lüotroopse reakordumist, siis on tõenäoline, et tegurid, mis põhjustavad lüotroopsust, ka siin mõjule pääsevad. Nende tegurite üheks mõõdupuuks peetakse hüdratatsiooni.

Andmestik, mis käsitleb ionide hüdratatsiooni, on aga väga ebakindel. Seda peamiselt sellepärast, et hüdratatsiooni suurust määratakse alati kaudsel teel; näit. lähtudes ülekandemõõtmistest jne.

Seepärast on varajane otsida kvantitatiivselt täpsat pilti.

Kvalitatiivselt uurides võime leida aga mõndagi huvitavat.

Kui võrrelda näiteks van Arkel ja De Boer'i raamatus¹⁷⁾ antud hüdratatsiooni soojusi (kal)

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
131	97	77	73

17) A. E. van Arkel ja J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, lhk. 212.

kolloidkeemilises uurimuses Büchner'i poolt püstitud liitroopsete arvudega¹⁸⁾

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
115	100	75	69,5

siis on ilmne hää kvalitatiivne side: K⁺ ja Rb⁺ioon asetsevad väga lähedal teineteisele, kuna Li⁺, Na⁺, K⁺ omavahel tugevasti erinevad.

Siintoodule kvalitatiivselt väga sarnane pilt ilmneb minu katseandmeist — vaata joon. 2.

Edasi äratub tähelepanu Sr asukoht minu katseandmeist — mitte Ba ja Ca toimete keskkohal, vaid eriti lähedal Ca-le.

Baborovsky ja Viktorin'i uurimuses hüdratatsiooni üle¹⁹⁾ (ülekandemõõtmised) leian sobiva analoogia:

Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
17—16	16	11

Andmeist on ilmne, et valitseb teatud analoogia minu andmete ja hüdratatsiooni kohta kogutud materjali vahel. Seda tuleb hinnata aga ainult kvalitatiivselt, sest katsetingimused (lahuste konts. jne.) siinesitatud hüdratatsiooniandmete puhul ei vasta minu katsetingimustele.

Kui võrrelda nüüd katseliselt leitud katioonide toimet järelsinistumise mehhanismi selgitavate hüpoteesidega, siis on selge, et siinesitatud andmestikust veel ei piisa, et langeda otsust ühe või teise hüpoteesi kasuks.

Kokkuvõte.

1) Käesolevas töös on antud ülevaade lahjade joodilahuste tiitrimisel ilmneva järelsinistumiseeffekti empiirilise iseloomu ja võimalikkude teoreetiliste aluste kohta.

2) Selgus, et järelsinistumiseeffekti suurus (perioodi pikkus), mille arvessevõtmine on tarvilik õige tiitrimistule-

18) H. Büchner, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 53, 288 (1934).

19) J. Baborovsky ja O. Viktorin, Coll. Trav. chim. Thécoslavag. 5. 518, 1933. Z. 1934. I. 2559.

muse saavutamiseks, sõltub tiitrimiskiirusest, lahuse üldioon-tugevusest, eriti aga ionide spetsiifilisest iseloomust.

3) Katioonide spetsiifiline toime avaldus ka kõige suu-remas siinkasutatud lahjendis $\mu = 0,0041$.

4) Kvalitatiivne seos lüotroopsete ridadega on ilmne.

5) Lahjade joodilahuste tiitrimisel, eriti kiirete reaktsi-oonkineetiliste mõõtmiste puhul, on tähtis ka tiitrimiskestuse jälgimine.

Käesoleva töö katseline osa on tehtud Tartu Ülikooli füüsikalise keemia laboratooriumis.

Über die Nachbläuungsperiode bei der Titration der Jodlösungen.

Bei der Titration sehr verdünnter neutraler Jodlösungen mit verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lsg. zeigt sich die bekannte Nachbläuungserscheinung, die sich nicht durch oxydierende Einflüsse sekundären Charakters erklären lässt.

Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht über den Charakter dieses „Nachbläuungseffektes“ so wie dessen mögliche Deutungen.

Es wird gezeigt, dass die Grösse des Nachbläuungseffektes (Länge d. Periode), der, um richtige Titrationsergebnisse zu erzielen, in Betracht genommen werden muss, abhängig ist von der Titrationsgeschwindigkeit, der Gesamtionenkonzentration und insbesondere von den spezifischen Eigenschaften der Ionen.

Die spezifische Wirkung der Kationen trat hervor auch noch bei den grössten Verdünnungen ($\mu = 0,0041$).

Qualitativ ist ein Parallelismus mit der lyotropen Reihe erkennbar.

Zwischen den drei theoretisch möglichen Erklärungen ist zur Zeit noch keine endgültige Entscheidung möglich.

Tartu Ülikool,

Anorgaanilise keemia laboratoorium.

11. 9. 1935.