

Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat.

Von

Karl Gleu.

[Eingegangen am 6. Oktober 1933.]

Die Titration von arseniger Säure in saurer Lösung durch Permanganat oder Cerisulfat ist direkt ohne weiteres nicht durchführbar, da die Reaktion trotz der großen Unterschiede im Redox-Potential nicht glatt verläuft. Diese Schwierigkeiten sind in neuerer Zeit unter gewissen Bedingungen überwunden worden. So gelingt die Titration von arseniger Säure sowohl durch Permanganat als auch durch Cerisulfat nach E. H. Swift und C. H. Gregory¹⁾ in stark salzsaurer Lösung unter Anwendung des Jodchloridendpunktes. Der schöne Kunstgriff, JCl als Katalysator und gleichzeitig als Indikator zuzusetzen, war besonders wichtig für die Oxydation von arseniger Säure durch Cerisulfat, da diese Methode das erste wirklich brauchbare Verfahren zur visuellen Einstellung von Cerisulfat gegen arsenige Säure als Urtitersubstanz darstellte.

Schon länger bekannt ist der durch R. Lang²⁾ eingeführte, ebenso einfache wie wirksame Zusatz einer Spur Jod als Katalysator für die Reaktion zwischen arseniger Säure und Permanganat. Um die Titration bei Zimmertemperatur glatt durchführen zu können, müssen neben der Spur Jod gleichzeitig Chlor-Ionen in einer Mindestkonzentration von 0,1 n vorhanden sein. In neuerer Zeit hatten R. Lang und J. Zveřina³⁾ den katalytischen Einfluß einer Jodspur auch nutzbar gemacht für die Titration von Cerisulfat durch arsenige Säure. Für eine schnelle Reaktion ist außer der Spur Jod noch die Gegenwart von Chlorid und Manganosalz erforderlich. Bei der direkten Titration wurde der Endpunkt potentiometrisch bestimmt.

Ein weiterer Fortschritt für die Titration von arseniger Säure durch Cerisulfat wurde in allerjüngster Zeit durch H. H. Willard und Philena Young⁴⁾ erzielt, die Jodchlorid als Katalysator in n- bis 2 n-HCl zusetzen, zur visuellen Endpunktsbestimmung aber den von G. H. Walden,

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 901 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 284 (1932).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926); **85**, 176 (1931).

³⁾ Diese Ztschrft. **91**, 5 (1933).

⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933).

L. P. Hammet und R. P. Chapman¹⁾ als Redox-Indikator eingeführten Ferro-o-Phenantrolin-Komplex²⁾ $[\text{Fe-phen}_3]^{++}$ anwenden. Gegen Ende der Titration, wenn arsenige Säure nur noch in geringem Überschuß vorliegt, verläuft die Reduktion des durch Cerisulfat momentan gebildeten Ferrins bei Zimmertemperatur nur noch langsam, so daß auf 50° erwärmt werden muß.

Sämtliche beschriebenen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß Chlor-Ionen in größerer oder geringerer Konzentration vorliegen müssen. Eine Möglichkeit, in rein schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur die direkte Titration von arseniger Säure mit Permanganat, bezw. Cerisulfat durchzuführen, gab es bisher nicht. Das ist auffallend, denn das Problem der Titration der arsenigen Säure in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat ist so alt wie die Maßanalyse selbst. Es hat sich gezeigt, daß schon Spuren von Osmiumtetroxyd als Katalysator genügen, um die glatte Umsetzung von arseniger Säure mit Permanganat, bezw. Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung zu bewirken. Der Gedanke, Osmiumtetroxyd als Katalysator anzuwenden, ist besonders naheliegend, seitdem die starke katalytische Wirksamkeit von Osmiumtetroxyd für Oxydationsreaktionen durch die klassischen Untersuchungen von K. A. Hofmann³⁾ über die sogenannte Chlorataktivierung bekannt ist. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und arseniger Säure bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator ist in neuerer Zeit auch für die maßanalytische Bestimmung von Chloraten nutzbar gemacht worden⁴⁾.

Es ist vorauszusehen, daß Osmiumtetroxyd als Katalysator für viele weitere maßanalytische Operationen brauchbar sein wird. So werden z. B. in schwefelsaurer Lösung durch Osmiumtetroxyd stark beschleunigt die Umsetzungen zwischen Bromsäure und arseniger Säure, Wasserstoffsperoxyd und arseniger Säure, gefällttem Braunstein und arseniger Säure. Auch in alkalischer Lösung ist Osmiumtetroxyd als Katalysator wirksam. Zum Beispiel reagiert Ferricyanid mit arseniger Säure in alkalischer Lösung nur äußerst langsam; nach Zusatz von OsO_4 ist die Umsetzung in wenigen Sekunden zu Ende. In dieser Arbeit soll jedoch näher nur auf die Anwendung der OsO_4 -Katalyse für

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3908 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 457 (1933); Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2649 (1933).

²⁾ Anmerkung. Als Abkürzung für diesen wichtigsten und besten oxydimetrischen Indikator, der das „Phenolphthalein der Oxydimetrie“ darstellt, sei der Name „Ferroin“ in Vorschlag gebracht. Wenn das Bedürfnis besteht, die oxydierte, praktisch farblose Ferristufe besonders zu bezeichnen, so kann das durch „Ferriin“ geschehen.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3329 (1912); vergl. diese Ztschrft. **79**, 259 (1930); K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1657 (1913).

⁴⁾ J. H. van der Meulen, vergl. diese Ztschrft. **93**, 368 (1933).

die Titration von arseniger Säure mit Permanganat und Cerisulfat eingegangen werden.

A. Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd.

In schwefelsaurer Lösung findet selbst durch überschüssige arsenige Säure im wesentlichen nur eine Reduktion des Permanganats zu braunen Manganverbindungen statt. Setzt man aber der sauren As_2O_3 -Lösung von Anfang an eine Spur Osmiumtetroxyd zu, so bleibt die Lösung beim Einlaufen der Permanganatlösung farblos, vorausgesetzt, daß man nicht zu schnell titriert. Der Umschlag beim Äquivalenzpunkt ist völlig scharf. Auch braune Manganlösungen aus Permanganat und überschüssiger arseniger Säure werden nach Zusatz von OsO_4 sehr schnell entfärbt. Für die Titration wird man selbstverständlich von Anfang an OsO_4 zusetzen, um zu verhindern, daß die braunen Manganverbindungen überhaupt entstehen.

Als Katalysatorlösung verwendet man eine 0,01 m- OsO_4 -Lösung in 0,1 n-Schwefelsäure, von der man 3 Tropfen bei einem Titrationsvolumen von 100—200 *ccm* zusetzt. (Die Osmiumtetroxydlösung wird vorteilhaft schwach angesäuert, um zu verhindern, daß bei längerem Stehen unter Reduktion schwarze unlösliche niedere Oxyde ausfallen.) Die Schwefelsäurekonzentration, bei der die Titration vorgenommen wird, kann in weiten Grenzen schwanken. Praktisch wird man in 0,5 n-bis n-Schwefelsäure arbeiten.

Um dieses Titrationsverfahren auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurden je 20,00 *ccm* derselben 0,1 n- As_2O_3 -Lösung nach drei verschiedenen Methoden mit derselben Permanganatlösung titriert. Einmal wurde die Titration in 4 n-Salzsäure unter Anwendung des JCl-Endpunktes nach Swift und Gregory vorgenommen. Weiter wurde eine zweite Probe in n-Salzsäure unter Zusatz von 1 Tropfen 0,01 m-JCl-Lösung nach Lang bestimmt. Und endlich wurde mit diesen Resultaten der Wert verglichen, den die Titration nach dem neuen Verfahren in 0,5 n-Schwefelsäure bei Gegenwart von 3 Tropfen 0,01 m- OsO_4 -Lösung lieferte. Die Übereinstimmung ist praktisch vollständig, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Verbrauchte <i>ccm</i> $KMnO_4$ -Lösung für 20,00 <i>ccm</i> 0,1 n- As_2O_3 -Lösung	Angewendetes Verfahren
19,89	In 4 n-Salzsäure, JCl-Endpunkt nach Swift und Gregory
19,89	In n-Salzsäure, J-Spur als Katalysator nach Lang
19,90	In 0,5 n-Schwefelsäure, OsO_4 als Katalysator.

Von Interesse ist weiter die Frage, wie sich die Osmiumtetroxyd-katalyse in salzsaurer Lösung bewährt. Wird arsenige Säure in 0,5 n-Salzsäure mit Permanganat unter Zusatz von 3 Tropfen 0,01 m-OsO₄-Lösung titriert, so färbt sich die Lösung schwach braun, wenn man das Permanganat in einem Tempo zulaufen läßt, bei dem in 0,5 n-Schwefelsäure keine Spur von Braunfärbung auftritt. In salzsaurer Lösung ist also die Osmiumtetroxydkatalyse weniger wirksam als in schwefelsaurer Lösung, die Verhältnisse liegen demnach gerade umgekehrt wie bei der Katalyse durch eine Spur Jod. Immerhin kann man die Titration in 0,5 n-Salzsäure bei Gegenwart von OsO₄ noch durchführen, wenn man langsam titriert. Für die Praxis empfiehlt es sich, in salzsaurer Lösung die Titration von arseniger Säure mit Permanganat bei Gegenwart einer Spur Jod nach Lang vorzunehmen, während in schwefelsaurer Lösung die Titration unter Anwendung einer Spur OsO₄ als Katalysator vorteilhafter ist.

B. Oxydation von arseniger Säure durch Cerisulfat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd.

Cerisulfat und arsenige Säure reagieren in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur praktisch überhaupt nicht, wenigstens nicht in kürzerer Zeit. Diese Tatsache stellt für die maßanalytische Anwendung einen wesentlichen Vorteil des Cerisulfats gegenüber Permanganat dar, denn man kann wohl mit Cerisulfat, nicht dagegen mit Permanganat, auch neben arseniger Säure Stoffe bestimmen, die für sich allein gleich gut mit Cerisulfat oder Permanganat titriert werden können. Das gilt z. B. für die Titration von salpetriger Säure, von Ferrosalz, bzw. Ferrocyanid und von Wasserstoffsperoxyd neben arseniger Säure. Um so wichtiger wäre es, anschließend in derartigen Gemischen auch die arsenige Säure glatt mit Cerisulfat titrieren zu können.

Die praktisch völlig verhinderte Reaktion zwischen Cerisulfat und arseniger Säure in schwefelsaurer Lösung setzt sofort ein, wenn man eine Spur Osmiumtetroxyd zusetzt, eine Tatsache, die qualitativ leicht an der Farbänderung zu erkennen ist: eine gelbe Lösung von Cerisulfat und überschüssiger arseniger Säure, die für sich stundenlang gelb bleibt, wird nach Zusatz von wenig OsO₄ augenblicklich entfärbt unter Reduktion des gelben Cerisulfats zu farblosem Cerosalz.

Damit ist für die direkte Titration, die sich wahrscheinlich potentiometrisch durchführen ließe, noch nicht viel gewonnen, denn in der praktischen Maßanalyse gehört zu einer glatten Reaktion auch ein scharf umschlagender visueller Indikator. Es ist nun sehr auffallend, daß man Ferroin für diese Titration in ausgezeichneter Weise verwenden kann, genau so wie z. B. für die Titration von Ferrosalz mit Cerisulfat. Das ist merkwürdig, weil die oxydierte Stufe des Indikators, das Ferriin,

durch arsenige Säure allein, ähnlich wie Cerisulfat, überhaupt nicht reduziert wird. Aber auch bei Gegenwart von OsO_4 tritt selbst mit As_2O_3 im Überschuß die Rotfärbung des Ferroïn nur schwach auf. Setzt man nun zu solchen Lösungen 1 Tropfen 0,1 n-Ce(SO_4)₂-Lösung, so erhält man sofort die tiefe Rotfärbung: Durch Oxydation mit Cerisulfat hat man also die Reduktion des Indikators erreicht. Diese Erscheinung ist ein neues Beispiel für die unzähligen Fälle, die Wilhelm Ostwald treffend als „verkehrte Welt“ bezeichnet hat. Die Erklärung ist in induzierten Reaktionen zu suchen, wobei in diesem Spezialfall eine Deutung freilich noch nicht möglich ist.

Für die praktische Titration von arseniger Säure mit Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von OsO_4 als Katalysator und Ferroïn als Indikator liefern diese Tatsachen folgendes Bild: So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, bleibt die Rotfärbung durch Ferroïn bestehen. Das gilt bis direkt vor dem Äquivalenzpunkt. Es tritt dabei auch bei schnellem Zulaufen der Cerisulfatlösung keine kurzdauernde Entfärbung auf, die erst durch das überschüssige Reduktionsmittel wieder rückgängig gemacht werden müßte, wie z. B. bei der analogen Titration in salzsaurer Lösung mit JCl als Katalysator nach Willard und Young. In dem Augenblick dagegen, wo sämtliche arsenige Säure verbraucht ist, oxydiert der geringste Überschuß von Cerisulfat das Ferroïn unter Entfärbung. Versetzt man solche austitrierten Lösungen wieder mit einigen Tropfen 0,1 n- As_2O_3 -Lösung, so tritt die Rotfärbung durch Ferroïn nur schwach auf; durch 1 Tropfen 0,1 n-Ce(SO_4)₂-Lösung erscheint die Rotfärbung sofort in voller Stärke und hält bei der weiteren Titration mit Cerisulfat an, so lange noch arsenige Säure vorhanden ist.

Daraus folgt für die Praxis, daß man in ausgezeichneter Weise arsenige Säure mit Cerisulfat titrieren kann; bei der umgekehrten Titration geht man so vor, daß man einen kleinen Überschuß an As_2O_3 zugibt (an der schwachen Rotfärbung erkenntlich) und dann mit Cerisulfat zurücktitriert.

Für die Titration von arseniger Säure mit Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung werden bei einem Titrationsvolumen von 100–200 ccm 3 Tropfen 0,01 m- OsO_4 -Lösung als Katalysator und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïn-lösung als Indikator zugesetzt. Die Genauigkeit dieses Titrationsverfahrens wurde durch Vergleich mit zwei schon bekannten Methoden kontrolliert. Erstens wurde die Bestimmung der arsenigen Säure mit Cerisulfat in salzsaurer Lösung unter Benutzung des Jodchloridendpunktes nach Swift und Gregory zum Vergleich herangezogen und zweitens die Titration in salzsaurer Lösung mit Jodchlorid als Katalysator und Ferroïn als Indikator nach Willard und Young. Diese drei Verfahren liefern absolut übereinstimmende Werte:

Verbrauchte <i>ccm</i> $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung für 20,00 <i>ccm</i> 0,1 n- As_2O_3 -Lösung	Angewendetes Verfahren
19,82	In 4 n-Salzsäure, JCl-Endpunkt nach Swift und Gregory
19,82	In 1,5 n-Salzsäure, JCl als Katalysator, Ferroïn als Indikator nach Willard und Young
19,82	In n-Schwefelsäure, OsO_4 als Katalysator, Ferroïn als Indikator.

Dabei braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die Titration mit OsO_4 als Katalysator bei weitem am schnellsten durchzuführen ist. Von der Schwefelsäurekonzentration sind die Titrationswerte in weiten Grenzen unabhängig; praktisch wird man in 0,5 n- bis 2 n-Schwefelsäure arbeiten. Dieses Verfahren ist ebenso brauchbar zur genauen und einfachen Titration der arsenigen Säure wie zur Einstellung von Cerisulfatlösung gegen As_2O_3 als Urtitersubstanz. Die Titration von anderen reduzierenden Stoffen und arseniger Säure nebeneinander kann häufig in denkbar einfachster Weise genau durchgeführt werden, z. B. die Bestimmung von Ferrosulfat und arseniger Säure nebeneinander in der Weise, daß unter Ferroïnzusatz zunächst das Ferrosalz mit Cerisulfat bestimmt wird, dann wird OsO_4 als Katalysator zugesetzt und unmittelbar anschließend die arsenige Säure mit derselben Cerisulfatlösung titriert.

In salzsaurer Lösung ist die Bestimmung von arseniger Säure mit Cerisulfat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator und Ferroïïn als Indikator nicht durchführbar. Schon die ersten Tropfen 0,1 n- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung oxydieren den Indikator, und die Rotfärbung kehrt nur langsam zurück selbst bei großem Überschuß an As_2O_3 . Dagegen stören geringe Mengen an Chlor-Ionen in schwefelsaurer Lösung nicht. Zum Beispiel gelingt die Titration in n-Schwefelsäure + 0,1 n-Salzsäure, wenn auch nicht mit so scharfem Umschlag wie in rein schwefelsaurer Lösung. Durch einen einfachen Kunstgriff kann man sich aber von dieser Störung durch Chlor-Ionen befreien. Man braucht nur Mercuri-Ionen, am besten in Gestalt des leicht löslichen und nicht hydrolysierbaren Mercuri-perchlorats, zuzusetzen, wodurch die Chlor-Ionen als praktisch nicht dissoziiertes Quecksilber(2)-chlorid weggefangen werden. Dann kann die arsenige Säure bei Gegenwart von Chlor-Ionen genau so gut titriert werden wie in rein schwefelsaurer Lösung. Bei größerer Konzentration an Chlor-Ionen dürfte es sich freilich empfehlen, die Bestimmung der arsenigen Säure mit Cerisulfat nach dem JCl-katalytischen Verfahren von Willard und Young vorzunehmen.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, Oktober 1933.