Aus den vorstehenden Daten geht hervor, dass

1. mittels der mikrochemischen Methylenblauperchlorat-Reaktion ohne weitere Trennungsoperationen noch 0,01% $HClO_4$ in Celluloseacetaten nachweisbar sind,
2. kleine Mengen Überchlorsäure auch bei längerer Berührung mit Cellulose wiedergefunden, d. h. nicht zu oxydativen Umwandlungen der Cellulose verbraucht werden. Dies war zwar angesichts der bekannten Stabilität der Überchlorsäure in wässriger Lösung zu erwarten, soll aber in Anbetracht gelegentlicher gegenteiliger Behauptungen doch hervorgehoben werden.

Die in entsprechender Weise durchgeführte Untersuchung von primären Celluloseacetaten, die mit Überchlorsäure als Katalysator im homogenen oder heterogenen System gewonnen worden waren, ergaben in allen Fällen ein negatives Resultat. Diese Produkte müssen demnach weniger als **0,01%** Überchlorsäure enthalten haben.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zum mikrochemischen Nachweis der Überchlorsäure als Methylenblauperchlorat beschrieben, die in rein wässriger Lösung noch 0,003 *mg* ClO_4 sicher nachzuweisen gestattet.

Mittels dieser Methode gelingt es, in Celluloseacetaten noch einen Überchlorsäuregehalt von 0,01% festzustellen.

Zur Anwendung der Jodkatalyse bei der Titration von arseniger Säure und von Permanganat.

Von

Rudolf Lang.

[Eingegangen am 26. Mai 1931.]

Es ist bekannt, dass die Reduktion von Permanganat zu Mn^{II}-Salz durch Arsenit in saurer Lösung nicht glatt verläuft. Der Hauptsache nach lassen sich die beiden Reaktionsfolgen

$$Mn^{VII} + 2\,As^{III} = Mn^{III} + 2\,As^{V} \text{ rasch verlaufend} \quad \ldots \quad (1)$$

$$2\,Mn^{III} + As^{III} = 2\,Mn^{II} + As^{V} \text{ langsam verlaufend} \quad \ldots \quad (2)$$

unterscheiden. Die Teilreaktion (2) kann durch Jodspuren derart beschleunigt werden, dass auch die Gesamtreaktion (3)

$$2\,Mn^{VII} + 5\,As^{III} = 2\,Mn^{II} + 5\,As^{V} \quad \ldots \quad (3)$$

zur Grundlage sehr glatt verlaufender Titrationen von arseniger Säure und von Permanganat gewählt werden kann, wie dies schon früher dargelegt wurde[1]).

[1]) R. Lang, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926).

Im folgenden soll nun über einige Störungen berichtet werden, die bei Anwendung des jodkatalytischen Verfahrens unter gewissen Bedingungen eintreten. Darauf bezügliche Versuche wurden vereinzelt gelegentlich verschiedener Arbeiten gemacht. Die dabei gewonnenen Erfahrungen werden hier zusammengefasst wiedergegeben.

Die Wirksamkeit der Jodkatalyse kann durch den abwechselnden Verlauf der Reaktionen

$$2\,Mn''' + J' + H_2O = 2\,Mn'' + JOH + H^{\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; (4)$$

$$JOH + AsO_3''' = J' + AsO_4''' + H^{\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

in rascher Aufeinanderfolge erklärt werden. Bedingung für ein glattes Funktionieren der Katalyse bei gewöhnlicher Temperatur ist das Vorhandensein von $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen in einer gewissen Mindestkonzentration. Die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen soll wenigstens etwa 0,5 n, die der Cl'-Ionen wenigstens 0,1 n sein. Eine Steigerung einer dieser Ionenkonzentrationen bis zu einem fast beliebig hohen Betrage kann unbedenklich erfolgen. Man kann daher in sehr stark schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit von wenig Alkalichlorid als auch in schwach schwefelsaurer Lösung in Gegenwart grosser Mengen von Alkalichlorid sowohl arsenige Säure als auch Permanganat unter Zuhilfenahme der Jodkatalyse ohne Störung miteinander titrieren. Dagegen ist die gleichzeitige Erhöhung sowohl der $H^{\cdot}$- als auch der Cl'-Ionenkonzentration ohne Einschränkung nicht zulässig. Eine Vermehrung der Acidität durch Salzsäure darf daher nicht in unbeschränktem Maße vorgenommen werden.

Wirkung von Salzsäure.

Ein störungsfreies Arbeiten in salzsaurer Lösung ist an die Einhaltung der folgenden Bedingungen geknüpft:

1. Bis zu einer Salzsäurekonzentration von etwa 1,3 n verläuft die durch eine Jodspur beschleunigte Reaktion (2) sehr glatt, weshalb hier Titrationen in beiden Richtungen ohne Verzögerung ausführbar sind.

2. Geht man über die Salzsäurekonzentration 1,3 n hinaus, dann kann man wohl noch arsenige Säure mit Permanganat nach dem jodkatalytischen Verfahren titrieren, muss aber das Permanganat langsam zufliessen lassen, ja bei grosser HCl-Menge sogar tropfenweise titrieren.

3. Die Titration von Permanganat oder besser gesagt von Mn^{III}-Salz mit arseniger Säure in einer HCl-Konzentration von über 1,3 n ist überhaupt nicht gut möglich, auch wenn man tropfenweise titriert. Mit steigender HCl-Konzentration wird die Jodkatalyse der Reaktion zwischen Mn^{III}-Salz und arseniger Säure immer weniger wirksam.

Früher[1]) wurde gefunden, dass eine Titration von arseniger Säure in (1:1) salzsaurer Lösung mit Permanganat bei Anwesenheit einer

[1]) R. Lang, a. a. O.

Jodspur nicht mehr möglich sei, da sich die Lösung während der Titration dauernd braun färbt. Die von $Mn^{III, IV}$-Chlorid herrührende Färbung verschwindet dann auch durch einen Arsenitüberschuss nur langsam. Als Ursache dieser Störung wurde die mit wachsender HCl-Konzentration zunehmende Verschiebung des Gleichgewichtes

$$AsCl_5 \rightleftarrows AsCl_3 + Cl_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

zugunsten der rechten Seite angesehen, wodurch eine vollständige und rasche Oxydation der arsenigen Säure durch Mn^{III}-Salz wie auch durch jedes andere Oxydationsmittel nicht zugelassen wird. Indessen liegt nach W. Manchot und F. Oberhauser[1]) das Gleichgewicht

$$AsBr_5 \rightleftarrows AsBr_3 + Br_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

sogar noch bei einer 22%igen HCl-Konzentration praktisch ganz links, weshalb eine Verschiebung des Gleichgewichtes (6) nach rechts in (1:1) HCl, das ist bei einer etwa 18%igen HCl-Konzentration, schon gar nicht in Frage kommt. Die Ursache des Misslingens der Titration war vielmehr das zu rasch erfolgte Zufliessen der Permanganatlösung. Tatsächlich kann man auch in (1:1) salzsaurer Lösung von arseniger Säure mit Permanganatlösung titrieren, wenn man diese tropfenweise zufliessen lässt. Eine Braunfärbung tritt dann nicht oder nur vorübergehend auf. Zur Festlegung des Titrationsendpunktes muss man sich hier aber der hohen HCl-Konzentration wegen der elektrometrischen Indikation bedienen.

Wie ist nun die verzögernde Wirkung von viel Salzsäure, die namentlich bei der Titration von Mn^{III}-Salz mit arseniger Säure stört, zu erklären?

Salzsäure bildet mit unterjodiger Säure Jodmonochlorid[2]) nach der Gleichung

$$JOH + HCl \rightleftarrows JCl + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Nun reagiert JCl mit arseniger Säure erheblich langsamer als unterjodige Säure. Ist das Jod ausschliesslich als Jodmonochlorid vorhanden, was in stark salzsaurer Lösung bei einem Überschuss des Oxydationsmittels der Fall sein wird, dann verläuft die Reaktion (5) verzögert. Tatsächlich treffen diese Verhältnisse zu, wenn man Mn^{III}-Salz mit arseniger Säure bei hoher HCl-Konzentration titriert. Die Art der Titration, ob rasch oder langsam erfolgend, ändert hier nicht viel an der Verbindungsform des Katalysators und darum auch nichts an dem verzögerten Verlauf der Reduktion. Anders bei der Titration von arseniger Säure mit Permanganat. Hier ist der Katalysator zu Beginn der Titration stets als Jodid zugegen, da das Reduktionsmittel im Überschuss ist. Die Zugabe von Permanganat bewirkt primär immer die Oxydation des

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **138**, 357 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 177 (1925).

[2]) Vergl. R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, 2. Abt., S. 465 (1913).

Katalysators zu JOH, der erst sekundär die Bildung von JCl folgt. Je nachdem, ob nun der Zufluss von Permanganat rasch oder langsam erfolgt, bildet sich aus Gründen der Massenwirkung[1]) JCl in grösserem oder geringerem Umfange. Dementsprechend wird in stark salzsaurer Lösung bei rascher Titration der arsenigen Säure mit Permanganat die Jodkatalyse in ihrer Wirkung gehemmt, bei tropfenweiser nicht.

Wirkung von Cyanwasserstoff.

Der Einfluss von Cyanwasserstoff auf die Jodkatalyse ist ganz ähnlich dem von Salzsäure. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff bildet sich statt JCl die Verbindung JCN, welche von arseniger Säure noch träger reduziert wird als JCl. Da nun JCN auch bei schwacher Acidität beständig ist, macht sich der hemmende Einfluss von Cyanwasserstoff auf die Jodkatalyse auch schon bei mäßiger Acidität geltend, so, wenn man Mn^{III}-Salz bei etwa n-HCl-Konzentration mit Arsenit in Gegenwart von HCN und einer Jodspur titriert. Dagegen ist die jodkatalytische Titration von Arsenit mit Permanganat bei derselben HCl-Konzentration in Gegenwart von Cyanwasserstoff glatt möglich, wie dies schon früher gefunden wurde[2]). Die Wirkung von Cyanwasserstoff ist ganz ähnlich der von Salzsäure zu erklären.

Wirkung von Hg^{II}-Salz.

Mercurisalze wirken als Katalysatorgift, da sie die J'-Form des Katalysators weitgehend vernichten. Durch Erhöhung der Konzentration des Katalysators kann man dieser Wirkung erfolgreich begegnen. Hierüber wurde schon früher berichtet[2]).

Wirkung von Anionen, welche Mn^{III}-Komplexe bilden.

Auch durch Beeinflussung der Dissoziationsverhältnisse von Mn^{III}-Salz infolge von Komplexbildung entstehen Reaktionsverzögerungen der in Rede stehenden Reaktion. Flußsäure und Metaphosphorsäure, die mit Mn^{III}-Salz wenig dissozierte Komplexe bilden, verhindern die Anwendbarkeit des jodkatalytischen Verfahrens. Ortophosphorsäure, die weniger feste Komplexe mit Mn^{III}-Salz gibt, stört dagegen die Jodkatalyse nicht, wenn ihre Konzentration nicht allzu hoch ist. Bei der Salzsäurekonzentration n können bis zu 3 *ccm* sirupöser Phosphorsäure auf 100 *ccm* Volumen zugegen sein, ohne dass die glatte jodkatalytische Reduktion von Mn^{III}-Salz durch arsenige Säure behindert wird.

Wichtig ist auch der Einfluss, den Wolframsäure auf die jodkatalytische Reduktion von Mn^{III}-Salz ausübt. Liegt Wolframsäure als

[1]) A. Skrabal bezeichnet sie in ähnlichen Fällen als Regulierprinzip. Vergl. z. B. Ztschrft. f. Elektrochem. **11**, 653 (1905); Monatsh. f. Chem. **28**, 319 (1907)

[2]) R. Lang, a. a. O.

frisch gefällte Suspension vor oder ist sie als Phosphorwolframsäure in Lösung, dann lässt sich in ihrer Gegenwart zwar der grösste Teil von Mn^{III}-Salz durch Arsenit unter Zuhilfenahme einer Jodspur reduzieren, eigentümlicher Weise bleibt jedoch ein ganz geringer Rest von Mn^{III}-Salz erhalten, selbst wenn man überschüssiges Arsenit anwendet und längere Zeit (½ Stde.) stehen lässt. Die Reduktion ist jedoch vollständig, wenn sie in Gegenwart von Ferrisalz erfolgt. Die günstige Wirkung des Ferrisalzes tritt nur ein, wenn Phosphorsäure abwesend ist; sie beruht jedenfalls auf der Bildung eines Ferriwolframatkomplexes, der das Entstehen von komplexem Manganiwolframat verhindert und damit die Ursache der störenden Wirkung von Wolframsäure beseitigt.

Es sei noch bemerkt, dass auch die Bildung von Komplexen, die Wolframsäure und arsenige Säure enthalten, zu Störungen führen müsste. Denn wie A. Rosenheim und A. Wolff[1]) gezeigt haben, reagiert arsenige Säure, die derart komplex gebunden ist, nicht mit Jod. Es mag dahingestellt bleiben, ob dieser Umstand nicht mit eine Ursache der störenden Wirkung von Wolframsäure bei der jodkatalytischen Reduktion von Mn^{III}-Salz ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Verzögerungen bei der jodkatalytischen Reduktion von Permanganat, bezw. Mn^{III}-Salz durch arsenige Säure treten auf

1. wenn die JOH-Verbindungsform des Katalysators wie durch viel HCl oder durch HCN,
2. wenn die J'-Verbindungsform des Katalysators wie durch Hg^{II}-Salz zerstört wird;
3. wenn $Mn^{\cdots}$-Ion mit Anionen zu wenig dissozierten Komplexen zusammentritt, wie mit Flußsäure, Metaphosphorsäure oder auch Wolframsäure.

Bei der analytischen Anwendung des jodkatalytischen Verfahrens hat man diese verzögernden Bedingungen zu vermeiden oder durch geeignete Mittel zu beseitigen.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **193**, 65 (1930).