

überraschende Breite der Aufspaltung mit teilweise sehr brauchbaren Formen. Man weiß verhältnismäßig noch wenig über die Vererbungsverhältnisse der Soja. Die Amerikaner und Japaner haben einige wertvolle Ergebnisse bereits erzielt. So, daß Schartigkeit, d. h. mangelnder Besatz der Hülsen, der von 9 bis 22% vorkommt, genetisch bedingt und sortenweise verschieden ist (Tabelle 5), hier also der Kombinationszüchtung große Möglichkeiten gegeben sind, die Ertragsfähigkeit zu heben durch Steigerung der Kornzahl je Hülse. Eine unangenehme Eigenschaft, welche die übrigen Hülsenfrüchte alle noch mehr oder weniger zeigen, nämlich das Aufplatzen der Hülsen bei der Reife, besitzt die

Tabelle 5. Ermittlungen aus Individualauslesen verschiedener Sorten 1931, Domäne Hayna, Kr. Gr. Gerau.

| Sorte | Trieb- länge | Hül- sen- zahl | Kornzahl | | Korn pro Hülse | Gesamt- korn- gewicht j. Pfl. | 1000- Korn- gewicht |
|--------------------------------------|-----------------|----------------------|----------|----------|----------------------|--|---------------------------|
| | | | gut | schlecht | | | |
| 6/13 Hamburger 115 (braun) | 29 | 58 | 110 | — | 1,9 | 29,9 | 269 |
| | 27 | 50 | 88 | 3 | 1,8 | 21,2 | 233 |
| | 29 | 60 | 130 | 1 | 2,2 | 32,6 | 250 |
| | 30 | 65 | 131 | 3 | 2,0 | 34,6 | 256 |
| 9/29 gelbe kl. Nabel | 75 | 104 | 278 | — | 2,6 | 49,8 | 179 |
| | 72 | 97 | 230 | — | 2,4 | 44,6 | 194 |
| | 60 | 109 | 234 | 2 | 2,2 | 46,7 | 197 |
| | 80 | 111 | 266 | — | 2,4 | 48,3 | 181 |
| 12/50 Schwarze matt | 65 | 133 | 299 | — | 2,2 | 45,3 | 152 |
| | 66 | 135 | 315 | — | 2,3 | 54,5 | 173 |
| | 58 | 122 | 280 | — | 2,3 | 46,3 | 166 |
| | 70 | 96 | 216 | 1 | 2,3 | 32,6 | 151 |
| 23/98 Platter gelbe Brillm. | 61 | 158 | 305 | 5 | 2,0 | 41,6 | 134 |
| | 73 | 195 | 275 | — | 1,4 | 34,1 | 124 |
| | 73 | 205 | 374 | 1 | 1,8 | 45,8 | 124 |
| | 62 | 186 | 401 | 1 | 2,2 | 54,0 | 134 |

Soja nicht mehr. Es hat dies eine außerordentliche Bedeutung, da man bei der im allgemeinen späten Ernte der Soja, welche ein längeres Trocknen auf dem Felde bedingt, sonst mit starken Körnerverlusten zu rechnen hätte.

Der Reichsnährstand hat bei der Wichtigkeit der Frage der Selbstversorgung mit Fett und Eiweiß sowohl die Klärung der Sortenfrage wie die Züchtung in die Hand genommen. Diese ist unter Mithilfe unserer besten deutschen Kennerin der Soja, der genannten Botanikerin, auf breitester Basis gestellt, um möglichst bald Gewißheit über das Zuchtmaterial zu bekommen. Die in diesem Jahr eingeleiteten Arbeiten geben zu berechtigten Hoffnungen Anlaß; ferner finden erstmalig in diesem Jahr an zahlreichen Stellen des Reiches exakte Prüfungen

aller bisher bekanntgewordenen Sorten statt, auch wird an der Aufstellung eines Registers zwecks Ermittlung wirklich selbständiger Sorten gearbeitet, um von Anfang an Klarheit auf dem Saatmarkt zu gewinnen. Es werden darin in Zukunft dann nur die Sorten Eintragung finden, welche für unsere Verhältnisse wirklich geeignet sind.

Selbstverständlich laufen daneben alle diejenigen Versuche, welche Klarheit über zweckmäßigste Kulturmethoden bringen sollen, wie Standweiten-, Aussaatmengen-, Aussaatzeiten-, Erntezeit- und Düngungsversuche. Auch wird selbstverständlich der Frage Aufmerksamkeit geschenkt, wie man dem Wildschaden, dem die Soja ausgesetzt ist, begegnet.

Chemische Aufgaben.

Insbesondere werden die Fragen der Düngung in ihrem Einfluß auf Menge und Güte des Ölgehaltes zu klären sein. In erster Linie wird es sich dabei um die Wirkung von Kali und Phosphorsäure handeln. Auch ist die Bedeutung der Nährstoffzufuhr auf Eiweiß und Lecithin zu erforschen, wie überhaupt die vielseitige, eingangs angedeutete Verwendungsmöglichkeit des Soja-eiweißes noch manche chemische Ausbeute in Aussicht stellt.

Bedeutung des Sojabohnenanbaus.

Die Notwendigkeit, aus dem deutschen Boden das herauszuholen, was er zu tragen vermag, zwingt dazu, die Frage der Möglichkeit des Sojabohnenanbaus bei uns mit allen Mitteln zu prüfen und sie nicht nur der Privatinitiative zu überlassen. Wir haben keine Zeit zu verlieren, gewiß gibt es noch andere ölliefernde, bei uns seit alters her heimische Gewächse. Ihr Anbau ist meist nur in Abständen mehrerer Jahre auf demselben Felde möglich, während die Soja, mit sich selbst verträglich, mehrere Jahre hintereinander angebaut werden kann. Raps und Rüben sind oft unsicher, zahlreiche schwer bekämpfbare Schädlinge bedrohen insbesondere diese Hauptöllieferanten, auch ist deren Aktionsradius infolge ihrer besonderen Ansprüche an das Klima stark begrenzt. Wir müssen für jede Pflanze, welche unsere Fruchtfolgen bereichert, dankbar sein. Die Soja ist aller Wahrscheinlichkeit nach berufen, hier manche Lücke auszufüllen. Selbstverständlich ist, daß ihrem Anbau der Schutz gewährt wird, wie ihn die übrigen Ölfrüchte bereits erfahren. Es handelt sich jetzt darum, daß die vorbereitenden Arbeiten nicht durch vorschnelle und daher enttäuschende Experimente gestört werden, damit, wenn es wirklich soweit ist, die Soja-Kultur, ohne auf Ablehnung zu stoßen, eingeführt werden kann. [A. 133.]

Analytisch-technische Untersuchungen

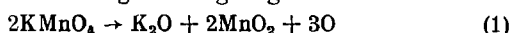
Ein neues Verfahren für Titrations mit alkalischer Permanganatlösung¹⁾.

Von Dr. HELLMUTH STAMM.

(Eingeg. 25. September 1934.)

Experimentell mitbearbeitet von Werner Hauer. Chemisches Institut der Universität Halle.

Es gibt bekanntlich eine ganze Reihe von Substanzen, die sich durch Permanganat nur in alkalischem Medium so oxydieren lassen, daß man ein maßanalytisch brauchbares Verfahren auf dieser Oxydation begründen kann. Den bisher für Titrations dieser Art üblichen Methoden liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



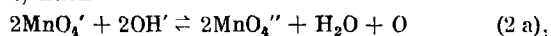
1 Mol KMnO_4 liefert hierbei 3 Äq. Sauerstoff. J. Holluta²⁾ hat am Beispiel der Reduktion von Permanganat durch

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 579 [1934].

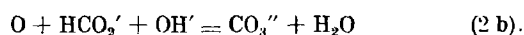
²⁾ Z. physik. Chem. 102, 32, 276 [1922]; 113, 464 [1924]. Vgl. auch Skrabal u. Preiß, Mh. Chem. 27, 503 [1906].

Formiat in (nicht zu schwach) alkalischer Lösung überzeugend dargetan, daß der Gesamtprozeß (1) „in zwei voneinander scharf getrennten Phasen verläuft. In der ersten Phase wird durch Reduktion des Permanganats Manganat gebildet, welches in der zweiten Phase zu Alkalimanganit reduziert wird“. Von diesen beiden Stufenreaktionen besitzt die erste eine viel größere Reaktionsgeschwindigkeit als die zweite; der Unterschied der Geschwindigkeiten wächst mit zunehmender OH^- -Konzentration. Darauf beruht es, daß bei genügender Alkalität eine Mitwirkung von Manganat am Oxydationsvorgang nicht in Frage kommt, solange noch wesentliche Mengen von

Permanganat vorhanden sind. Zur Erklärung seiner Versuchsergebnisse und insbesondere der Tatsache, daß die in der ersten Stufe gemessene Reaktion zweiter Ordnung ist, nimmt *Holluta* an, daß nicht Permanganat selbst auf Formiat oxydierend wirkt, sondern daß primär unter Übergang von Permanganat in Manganat atomarer Sauerstoff entsteht, nach:



und daß dieser atomare Sauerstoff dann das Formiat oxydiert nach:



2b ist nach *Holluta* die gemessene Reaktion. Auch die zweite Stufe des Gesamtprozesses, die Reduktion des Manganates zu MnO_2 bzw. Manganit, ist von *Holluta* eingehend studiert worden; doch brauchen wir uns mit deren Einzelheiten hier nicht zu befassen. Übrigens haben wir beobachtet, daß nicht nur beim Formiat, sondern auch bei zahlreichen anderen, nicht zu starken Reduktionsmitteln der Abbau von Permanganat in alkalischer Lösung nach dem *Hollutaschen* Schema erfolgt. Bei starken Reduktionsmitteln sind die beiden Stufen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mehr deutlich zu unterscheiden.

Das Ende der Umsetzung, d. h. die eben bleibende Rosafärbung der Flüssigkeit bei Titrations mit Permanganat in alkalischer Lösung ist schwierig zu erkennen, weil das feinflockige braune Mangandioxydhydrat sich sehr schlecht absetzt. Man läßt daher oft nur die Oxydation sich in alkalischem Medium vollziehen, und zwar mit einem Überschuß an Permanganat; dann aber wird angesäuert und das unverbrauchte Permanganat in saurer Lösung zurücktitriert. So lassen sich z. B. Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Selenit in wenigen Minuten bei gewöhnlicher Temperatur exakt bestimmen³⁾. Da in vielen anderen Fällen die Oxydation trotz Anwendung eines Permanganatüberschusses nur sehr langsam verläuft, wird die Titration nicht nur unbequem, sondern auch ungenau. Der nach 2a entstehende atomare Sauerstoff kann nämlich, wenn er nicht in statu nascendi von der zu titrierenden Substanz verbraucht wird, in O_2 übergehen und gasförmig entweichen, wodurch dann der gefundene Permanganatwert zu hoch wird. Die Tendenz zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes steigt mit wachsender OH-Ionenkonzentration und zunehmender Temperatur. Deshalb können die durch diese „Selbstzersetzung“ des Permanganats hervorgerufenen Fehler recht groß werden, wenn man in der Hitze titriert, während sie in der Kälte erst bei längeren Reaktionszeiten merklich sind⁴⁾, falls $[\text{OH}']$ nicht unnötig hoch gewählt wird.

Zur Eliminierung dieser Fehler wird empfohlen, die Menge des verlorengehenden Sauerstoffes in einem Blindversuch zu ermitteln, doch weist *Kollhoff*⁵⁾ mit Recht auf den zweifelhaften Wert dieses Verfahrens hin; denn bei dem blinden Versuch kann die Selbstzersetzung viel geringer sein als bei der Titration, z. B. weil die bei der letzteren entstehenden Reduktionsprodukte unter Umständen die Sauerstoffentwicklung beschleunigen. Deshalb verwirft *Kollhoff* die Permanganattitration in der Hitze grundsätzlich; aber auch in der Kälte kommt man ohne den Blindversuch nicht aus, wenn die Reaktionszeiten extrem lang werden, wie etwa bei Methanol⁶⁾ oder (in saurem Medium) bei Hypophosphit⁷⁾ (24 b) oder gar wie bei Erythrit und Pentaerythrit⁸⁾ (48 b).

Um die Gefahr des Sauerstoffverlustes auszuschließen, haben *H. Gall* und *G. Lehmann*⁹⁾ vorgeschlagen, „unmittelbar

Kaliummanganat als Maßflüssigkeit zu verwenden, sobald es sich als zweckmäßiger erweist, den Oxydationsvorgang in alkalischer Lösung durchzuführen“. Das Verfahren verzichtet also auf die erste der beiden *Hollutaschen* Stufen, damit aber auf den viel rascher verlaufenden Teil der Gesamtreaktion (1). Infolgedessen muß bei jeder Titration mit einem Überschuß von Manganat zum Sieden erhitzt werden.

Das neue Verfahren.

Uns leitete zunächst der Wunsch, mit Permanganat auch Substanzen wie Hypophosphit, Methanol usw. rasch titrieren zu können, bei denen man bisher auf das Ergebnis einer Titration ein bis zwei Tage warten mußte. Tatsächlich gelang es, Reaktionszeiten von wenigen Minuten zu erreichen; darüber hinaus konnten wir unsere Methode auch bei vielen anderen Stoffen zur Anwendung bringen. Der Kernpunkt unseres Verfahrens besteht darin, daß wir für die Oxydation der zu bestimmenden Substanz nur die erste, rasch verlaufende Phase des Permanganatabbaues, also den Übergang $\text{MnO}_4' \rightarrow \text{MnO}_4''$ benutzen, die langsame zweite ($\text{MnO}_4'' \rightarrow \text{MnO}_2$) aber nicht zur Wirkung gelangen lassen. Um nun die Reduktion des Permanganats genau an der richtigen Stelle, also sobald es in Manganat übergegangen ist, zu unterbrechen, wird der vorgelegten alkalischen Permanganatlösung ein Bariumsalz (Chlorid oder Nitrat) zugesetzt. Während nämlich Bariumpermanganat entsprechend einer früher aufgestellten Regel über die Löslichkeit von Bariumsalzen¹⁰⁾ in Wasser sehr leicht löslich ist, besitzt das Bariummanganat nach *Schlesinger* und *Siems*¹¹⁾ (bei 25°) das Löslichkeitsprodukt $2,46 \cdot 10^{-10}$, d. h. es ist weniger löslich als BaCO_3 . Das bei der Reduktion entstehende Manganat-Ion wird also durch Ba^{++} abgefangen, und zwar so rasch, daß es der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels bei Einhaltung geeigneter Bedingungen sicher entzogen werden kann, und so vollständig, daß die überstehende Lösung bei Abwesenheit von Permanganat oder anderen farbigen Substanzen farblos erscheint. Im Gegensatz zu dem flockigen Mangandioxydhydrat fällt Bariummanganat mehr feinkörnig aus, setzt sich gut ab und läßt infolge seiner blaugrünen Farbe die Anwesenheit auch des kleinsten Permanganatüberschusses in der Titrationsflüssigkeit ohne weiteres erkennen. Um die Reduktion des Permanganats sicher bei der Manganatstufe aufzuhalten, erwies es sich als zweckmäßig, die Permanganatlösung in die Vorlage, das Reduktionsmittel aber in die Bürette zu nehmen. Wir titrieren also gewöhnlich von Rot auf Farblos.

Da bei unserem Verfahren 1 Mol KMnO_4 nur 1 Äq. Sauerstoff liefert, arbeiten wir mit $\frac{1}{10}$ m-Permanganatlösung. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den sonst meist verwendeten $\frac{1}{50}$ m-Lösungen weiterhin erheblich erhöht. Bei besonders langsam reagierenden Substanzen kann man gegebenenfalls auch durch Vergrößerung der NaOH-Menge, die der vorgelegten Permanganatlösung zugesetzt wird, oder durch kurzes, vorsichtiges Anwärmen die Umsetzung beschleunigen; auch kann man dann die Lösung der zu bestimmenden Substanz unter Vermeidung überflüssiger Verdünnung zu überschüssiger alkalischer Permanganatlösung geben, einige Minuten stehen lassen und darauf den MnO_4' -Überschuß nach Zusatz von Bariumsalz zurücktitrieren, z. B. mit Natriumformiatlösung.

³⁾ I. M. Kollhoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, 310.

⁴⁾ I. M. Kollhoff, l. c. II, 295.

⁵⁾ L. c. I, 224, u. II, 295.

⁷⁾ Ebenda II, 316.

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2496 [1927]; 61, 670 [1928].

⁶⁾ Kollhoff, l. c. II, 356.

⁸⁾ Ebenda II, 357.

¹⁰⁾ H. Stamm, Dissertation, Halle 1926, S. 29. E. Weitz u. H. Stamm, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1148 [1928].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 1965 [1924].

In den meisten Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Schluß der Titration, wenn der größte Teil des Permanganats verbraucht ist, sehr klein. Um die Bestimmung trotzdem rasch zu Ende führen zu können, geben wir in die Vorlage einige Tropfen verdünnter Lösung von Salzen solcher Schwermetalle, die man auch sonst als Sauerstoffüberträger benutzt, nämlich Co, Ni, Cu oder (weniger wirksam) Ag. Die hierdurch erreichte Reaktionsbeschleunigung ist beträchtlich; andererseits sind die notwendigen Schwermetallmengen klein, so daß ein merklicher Titrationsfehler nicht zu befürchten ist, auch wenn der Überträger selbst etwas Sauerstoff verbraucht. Besondere vorläufige Versuche über den Mechanismus der Sauerstoffübertragung sprechen dafür, daß intermediär höhere Oxyde (bzw. Peroxyde) des betreffenden Schwermetalls auftreten, die ihrerseits leicht wieder Sauerstoff an das Reduktionsmittel abgeben; ob daneben gelegentlich auch eine Übertragung der Reduktionswirkung der zu titrierenden Substanz durch das Schwermetall stattfindet, bleibe dahingestellt¹²⁾.

Experimenteller Teil.

1. **Formiat.** Wir wollen an diesem Beispiel die Einzelheiten unserer Methode ausführlich beschreiben. Dabei soll gleichzeitig untersucht werden, welchen Einfluß Änderungen der Versuchsbedingungen auf das Ergebnis haben.

Die m/10 Kaliumpermanganat-Lösung wird durch kurz-dauerndes Aufkochen, Abkühlenlassen und Filtrieren durch ein Jenaer Glasfilter Nr. 4 faktorkonstant gemacht und dann auf Oxalsäure oder auf wasserfreies Natriumoxalat unter Zusatz von Schwefelsäure eingestellt¹³⁾. Dabei ist zu beachten, daß der Permanganatfaktor für den Übergang $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ gleich ein Fünftel des für saures Medium geltenden Faktors ist. Das bei den Titrationsen zu verwendende Alkalihydroxyd muß sehr rein sein; Natrium hydricum purissimum e Natrio in Plätzchenform (Merck) ist bestens geeignet, auch wegen der bequemen Dosierbarkeit. Für die sonstigen Zusätze (Bariumnitrat oder -chlorid; Kupferchlorid oder Nickelnitrat) sind analysenreine Präparate zu empfehlen. Als Titrationsvorlagen haben wir Jenaer „Kantkolben“ von 300 cm³ Inhalt benutzt. Man läßt darin den Niederschlag etwas absitzen, während der Kolben auf der seitlichen Standfläche steht, kippt dann vorsichtig auf die untere Standfläche und erhält so schnell eine ziemlich hohe Schicht der klaren Flüssigkeit und kann deren Färbung beurteilen. Die für die Titrationsen verwendete n/10 Natriumformiatlösung wurde aus einem reinen Kahlbaum-Präparat durch Einwiegen von 3,400 g (= 1/20 Mol) pro l hergestellt.

Für die Formiatbestimmung hat sich folgende Arbeitsweise am besten bewährt: In der Vorlage werden 10 Plätzchen NaOH (etwa 1.5 g) in 5 cm³ Wasser unter Erhitzen gelöst. Dazu werden 10 cm³ einer heiß gesättigten Bariumnitratlösung (enthaltend etwa 2,6 g Ba(NO₃)₂) bzw. 5–7 cm³ kalter konzentrierter Bariumchloridlösung (enthaltend etwa 33 g BaCl₂ · 2 aq in 100 cm³ Lösung) gegeben. In die nötigenfalls auf Zimmertemperatur abgekühlte Vorlage werden schließlich 20 cm³ 0,1 m-Kaliumpermanganat-Lösung einpipettiert. Nun wird aus einer Bürette die Formiatlösung zugesetzt; dies kann anfangs sehr rasch geschehen, später in 2 bis 3 Tropfen pro s. Dabei wird ständig gut umgeschwenkt. Wenn etwa 10/20 der bis zur Entfärbung notwendigen Formiatmenge zugetropft sind, ist eine deutliche Aufhellung der über dem dunkelgrünen BaMnO₄ stehenden Lösung zu bemerken. Jetzt werden

etwa 10 Tropfen (= etwa 0,5 cm³) Nickelnitratlösung (1 g Ni(NO₃)₂ · 6 aq in 100 cm³ Wasser) zugegeben, und unter abwechselndem Umschwenken und Absitzenlassen wird vorsichtig weiter mit Formiatlösung titriert, bis die immer blasser werdende MnO₄-Farbe schließlich ganz verschwindet. Eine solche Titration dauert alles in allem etwa 5 min.

20 cm³ Permanganatlösung (f¹⁴⁾ = 0,1000) verbrauchten 20,19, 20,21, 20,22 cm³ Formiatlösung.

Für letztere berechnet sich hiernach f = 0,0990.

Zur Kontrolle dieses Ergebnisses wurde die Formiatlösung auch nach der bromometrischen Methode von Oberhauser und Hensinger¹⁵⁾ titriert. 10 cm³ Formiatlösung wurden mit 20 cm³ n/10 Bromlösung und viel NaHCO₃ etwa 15 min in verschlossenem Kolben stehengelassen; dann wurde mit überschüssigem KJ versetzt, mit Salzsäure vorsichtig angesäuert, und mit Thiosulfat autitriert.

10 cm³ Formiatlösung verbrauchten 9,91, 9,95, 9,91, 9,90 cm³ n/10 Bromlösung. Der Faktor der Formiatlösung beträgt hiernach im Mittel 0,0992. Damit ist die Zuverlässigkeit unseres Verfahrens bewiesen. Es sei erwähnt, daß die bisher angegebenen Methoden zur Titration von Formiat mit alkalischer Permanganatlösung¹⁶⁾ entweder eine längere Wartezeit für die Oxydation vorschreiben (bis zu 1 h) oder in der Hitze arbeiten, was prinzipiell bedenklich ist (vgl. oben).

Es ist ohne weiteres klar, daß Barium bei der Umsetzung im Überschuß vorhanden sein muß, damit MnO₄ vollständig ausgefällt wird. Die oben angegebene Menge hat stets ausgereicht, auch wenn noch andere durch Ba fällbare Ionen vorhanden waren, und es empfiehlt sich auch nicht, die Bariumsalzmenge so groß zu nehmen, daß alles Alkalihydroxyd in Bariumhydroxyd übergeht, weil dann die Alkalität zu klein werden könnte. Die Menge des für eine Titration zu verwendenden Natriumhydroxyds kann zwischen 6 und 20 Plätzchen (0,9 und 3,0 g) auf die angegebene Flüssigkeitsmenge schwanken. Nimmt man weniger als 6 Plätzchen, so tritt eine Reaktionsverzögerung ein. So konnten wir bei 1 Plätzchen NaOH die theoretisch erforderliche Formiatmenge um 2,5% überschreiten, ohne daß selbst nach 15 min völlige Entfärbung eintrat; wurde jetzt eine kalte Lösung von 4 Plätzchen NaOH in möglichst wenig Wasser zugegeben, so verschwand die Rosafärbung beim Umschwenken sofort. Auch bei solchen Ansätzen, die von vornherein 4 bis 5 Plätzchen NaOH enthielten, war eine Reaktionsverzögerung gegenüber dem normalen Verlauf noch zu bemerken. Solche Ansätze andererseits, die mehr als 20 Plätzchen NaOH enthielten, zeigten einen etwas zu kleinen Formiatverbrauch (mit 25 Plätzchen z. B. 2,5% zu wenig), offenbar infolge einer teilweisen „Selbstzerersetzung“ des Permanganats. Die bei zu großer oder zu kleiner Alkalikonzentration möglichen Störungen spielen aber glücklicherweise bei der Titration gar keine Rolle, weil in der Praxis kein Grund besteht, die normale NaOH-Menge (10 bis 15 Plätzchen) über das zulässige Maß hinaus (6 bzw. 20 Plätzchen) zu variieren. Es sei noch darauf hingewiesen, daß es nicht statthaft ist, festes NaOH in Permanganat enthaltende Lösungen einzutragen, da beim Inlösengehen desselben lokal zu hohe Alkalität auftreten kann.

Die Selbstzerersetzung des Permanganats wird auch durch Temperaturerhöhung gefördert; es ist wichtig zu wissen, welche Grenzen man in dieser Hinsicht bei der Titration einzuhalten hat. Hält man das Gemisch von Natronlauge, Bariumsalz- und Permanganatlösung vor Beginn der Titration 5 min auf 50°, so erhält man einen Minderverbrauch von etwa 1% an Formiat; wesentlich ist, daß man bei diesem Versuch den Inhalt der Vorlage vor Zusatz des Schwermetallkatalysators wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, sonst werden die Abweichungen wesentlich größer (vgl. unten). Einen Minderverbrauch bis zu 0,5% an Formiat bekommt man, wenn vor Beginn der Titration 10 min lang auf 40° gehalten wurde; setzt man aber während des Erhitzens auf 40° (oder vorher) bereits einen Teil des Formiates zu, so zeigt sich keine Abweichung im Gesamtverbrauch an Formiat. Man wird also bei einer schwer oxydierbaren Substanz die Umsetzung mit

¹²⁾ Auch Gall u. Lehmann (Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 670 [1928]) haben bei der von ihnen untersuchten Oxydation von KCN durch alkalische Permanganat- bzw. Manganatlösung (ziemlich viel) Kupfersalz als Katalysator zugesetzt. Sie sind der Ansicht, daß hierbei zunächst ein Cupro-Cyan-Komplex entsteht, und daß dieser dann unter Regenerierung von Cupri leichter oxydiert wird als CN' bei Abwesenheit von Cu.

¹³⁾ Zweckmäßig bedient man sich hierzu einer 0,5 n-Oxalsäure- bzw. einer 0,4 n-Natriumoxalat-Lösung (die Löslichkeit von Na₂C₂O₄ läßt die Herstellung einer 0,5 n-Lösung nicht zu).

¹⁴⁾ f bedeutet hier und im folgenden: Faktor.

¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 160, 366 [1927].

¹⁶⁾ Zusammenstellung bei Kolthoff, Maßanalyse, II, 355.

Permanganat gegebenenfalls durch ungefähr 10 min dauerndes Erhitzen mit überschüssiger Permanganatlösung (aber ohne Katalysator!) auf 40° herbeiführen bzw. beschleunigen dürfen, ohne mit Selbstersetzung rechnen zu müssen. Vielleicht wird man aber gelegentlich die vollständige Oxydation auch durch bloßes Stehenlassen der zu titrierenden Substanz mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung bei Zimmertemperatur erreichen wollen. Wir haben deshalb auch geprüft, ob und wann sich die Selbstersetzung des Permanganats unter diesen Umständen bemerkbar macht. Wir fanden keine Abweichung vom theoretischen Formiatverbrauch, wenn wir die alkalische, Ba⁺⁺ enthaltende Permanganatlösung vor Beginn der Titration ohne Katalysator ½ h stehen ließen; bei längeren Wartezeiten wurde Minderverbrauch an Formiat festgestellt. Da die Schwermetallkatalysatoren auch die Selbstersetzung des Permanganats beschleunigen, darf man sie immer erst nach der Wartezeit zusetzen. Bariummanganat beschleunigt, auch in größerer Menge, die Selbstersetzung nicht (im Gegensatz zu Mangandioxydhydrat). Übrigens haben wir nur in verhältnismäßig wenigen Fällen einer Wartezeit von mehr als 1 bis 2 min zur Vervollständigung der Oxydation bedurft, so daß eine Störung durch zu langes Warten meist gar nicht in Frage kam.

Versuche, die Formiattitration ohne Zusatz eines Kobalt-, Nickel- oder Kupfersalzes zu Ende zu führen, zeigten, daß dies zwar möglich ist, daß man aber völliges Verschwinden der MnO₄'-Farbe trotz langer Wartezeiten nur mit Hilfe wechselnder Mengen überschüssiger Formiatlösung (etwa 3% mehr als berechnet) erreichen kann. Bei der Reaktionsbeschleunigung durch die genannten Salzzusätze handelt es sich anscheinend um einen Vorgang, der sich nur an der Oberfläche der Geteilchen der betreffenden Hydroxyde abspielt. Sollte deshalb am Ende der Titration noch durch Formiat nicht reduziertes höheres Co-, Ni- oder Cu-Oxyd vorliegen, so bedingt dies nur einen unmerklich kleinen Fehler. Infolgedessen macht es auch, wie festgestellt wurde, im Ergebnis keinen Unterschied, ob man 10, 20 oder 50 Tropfen Kupferchloridlösung (1:100) anwendet. Dagegen ist es nicht immer gleichgültig, wann man den Katalysator zusetzt. Tut man dies nämlich schon zu Beginn der Titration, wenn die MnO₄'-Konzentration noch groß ist, so besteht bei besonders langsam reagierenden Reduktionsmitteln die Gefahr der Selbstersetzung des Permanganats (vgl. oben); auch wird der Katalysator dann unter Umständen vorzeitig unwirksam (Alterung des Gels). Es empfiehlt sich also, die Schwermetallsalzlösung erst gegen Schluß der Titration zuzufügen. Nickelsalz (außer Sulfat, vgl. unten) eignet sich nach unseren Erfahrungen am besten als Katalysatorzusatz, Kupfersalz annähernd ebenso gut. Über den Grad der Eignung von Kobaltsalz haben wir noch keine allgemeineren Erfahrungen. Von den Nachbarn der drei der Ordnungszahl nach aufeinanderfolgenden Elemente Co, Ni und Cu im periodischen System zeigte nur Silber eine gewisse Wirksamkeit. Osmiumtetroxyd (angewandt bis zu zehn Tropfen einer einprozentigen wäßrigen Lösung) ist ohne jede Wirkung¹⁷⁾.

An dieser Stelle sei noch auf eine Fehlerquelle von allgemeinerer Bedeutung hingewiesen. Enthält nämlich die zu bestimmende Lösung Sulfat, so kann das während der Titration entstehende Bariumsulfat beachtliche Mengen von MnO₄' so fest einschließen, daß sie der Reduktion entzogen werden¹⁸⁾. Sulfationen sind daher vor der Titration zu fällen; falls der dabei entstehende BaSO₄-Niederschlag nicht anderweit störend wirkt, braucht man ihn nicht abzufiltrieren, da einmal gefälltes BaSO₄ nachträglich kein MnO₄' mehr aufnimmt. Die erwähnte Fehlerquelle ist natürlich auch zu berücksichtigen, wenn die zu titrierende Substanz bei der Oxydation größere Mengen Sulfat liefert. Für die oxydimetrische Bestimmung von

¹⁷⁾ Auch die bekannte Aktivierung von Chloratsauerstoff durch OsO₄ scheint nur in neutralem oder in schwach saurem, nicht aber in alkalischem Medium stattzufinden (K. A. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1667 [1913]); dagegen wird die in alkalischer Lösung erfolgende Oxydation von Arsenit mit Ferricyanid durch OsO₄ beschleunigt (K. Gleu, Z. analyt. Chem. 95, 306 [1933]).

¹⁸⁾ Vgl. H. G. Grimm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 30, 467 [1924].

Sulfit und von Thiosulfat dürfte deshalb das von Kollhoff¹⁹⁾ beschriebene Verfahren vorzuziehen sein.

2. **Hypophosphit.** In der Vorlage wurde eine erkaltete Lösung von 10 Plätzchen NaOH in 5 cm³ Wasser mit 20 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung und 10 cm³ einer annähernd 1/10 m-Natriumhypophosphit-Lösung versetzt. Nach kurzer Wartezeit, während der sich die Oxydation zu Phosphat vollzog (1 Mol Hypophosphit nimmt 4 Äq. Sauerstoff auf), wurde die Bariumsalz-Lösung zugegeben (Menge und Konzentration hier und bei allen folgenden Versuchen ebenso wie beim Formiatversuch; vgl. oben). Dann wurde der Permanganatüberschuß mit 1/10 Formiat-Lösung zurücktitriert, wobei wir gegen Schluß (nötigenfalls nach Abkühlen auf Zimmertemperatur) 10 Tropfen 1%ige Nickelnitrat-Lösung zusetzten. Je 10 cm³ der Hypophosphit-Lösung verbrauchten 10,29 (5 min), 10,26 (5 min), 10,28 (3 min), 10,28 (1 min), 10,26 (15 s) cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung. Die den einzelnen Werten in Klammern beigefügten Zeitangaben bedeuten die jeweilige Wartezeit; die Oxydation ist offenbar bereits in weniger als einer Minute beendet.

Zur Kontrolle des Ergebnisses haben wir den Titer der Hypophosphit-Lösung auch durch Oxydation mit überschüssiger 1/10 Brom-Lösung (in Jodzahlkolben) und jodometr. Bestimmung des Br-Überschusses (nach einer Wartezeit von 5 h) festgestellt²⁰⁾. Je 10 cm³ Hypophosphit-Lösung verbrauchten 10,31, 10,33, 10,33 cm³ 1/10 Brom-Lösung. Die Übereinstimmung der Resultate beider Verfahren ist gut, zumal, wenn man bedenkt, daß bei der bromometrischen Methode stets mit einem geringen Tensionsverlust an Brom zu rechnen ist. Es ist wesentlich, daß bei unserer Hypophosphitbestimmung die Ba-Salzlösung erst nach beendeter Oxydation zugesetzt wird. Einmal ist so während der Oxydation die Konzentration an MnO₄', OH' und H₂PO₂' größer, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Andererseits aber wirkt Ba⁺⁺, wenn es während der Oxydation zugegen ist, geradezu störend, weil es das als Zwischenprodukt auftretende Phosphit-Ion ausfällt, wodurch die Weiteroxydation zum Phosphat behindert wird, so daß man schwankende Werte erhält. Notwendig ist Ba⁺⁺ auch erst beim Ausitrieren mit Formiat, da nach den eingangs zitierten Arbeiten von Hollula eine Reduktion von MnO₄' erst zu befürchten ist, wenn etwa 90% des MnO₄' in MnO₄'' übergegangen sind. Die für die Rücktitration überschüssigen Permanganats an sich vorzüglich geeignete 1/10 Formiat-Lösung besitzt leider keine allzu große Haltbarkeit. Es empfiehlt sich, die Lösung etwa alle 4 bis 6 Tage neu auf die Permanganatlösung einzustellen.

Alle in der Literatur mitgeteilten Verfahren zur Titration von Hypophosphit laufen auf eine Oxydation hinaus; wir geben eine Zusammenstellung der Methoden und der (nach Angabe der betr. Autoren) für die Oxydation erforderlichen Zeiten, unser Verfahren führen wir zum Vergleich mit auf.

| Oxydationsmittel | Oxydationszeit | Autoren |
|---|----------------|---|
| Brom | etwa 3 h | Lit. bei Kollhoff ²¹⁾ |
| Jod | 11 h | Wolf u. Jung ²²⁾ |
| Chloramin | 24 h | Komarowsky, Filonowa u. Korenman ²³⁾ |
| MnO ₄ ' (sauer) | 24 h | Kollhoff ²⁴⁾ |
| MnO ₄ ' (alkal.) → MnO ₄ '' | 1 min | Stamm |

Andere Autoren lassen Hypophosphit mit überschüssigem Permanganat einige Zeit kochen und dann zurücktitrieren²⁵⁾; es wurde schon früher auf die berechtigte Kritik von Kollhoff solchen Verfahren gegenüber hingewiesen.

3. **Phosphit.** Arbeitsweise wie bei Hypophosphit. Wir erhielten für eine Lösung von phosphoriger Säure übereinstimmende Werte nach unserem Verfahren und durch acidimetrische Bestimmung mit Thymolphthalein als Indikator²⁶⁾. Früher für die Titration von Phosphit angegebene Methoden schreiben längere Wartezeiten vor.

¹⁹⁾ Maßanalyse II, 311.

²⁰⁾ Zur Methode vgl. Kollhoff, Maßanalyse II, 514.

²¹⁾ Maßanalyse II, 514.

²²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 201, 337, 353 [1931].

²³⁾ Z. analyt. Chem. 96, 326 [1934].

²⁴⁾ Ebenda 69, 36 [1926]. ²⁵⁾ Kollhoff, Maßanalyse II, 316.

²⁶⁾ Kollhoff, Maßanalyse II, 148.

4. **Jodid.** Arbeitsweise wie bei Hypophosphit. Je 10 cm³ $\frac{1}{80}$ m-KJ-Lösung verbrauchten nach der in Klammern angegebenen jeweiligen Wartezeit 10,00 (15 min), 10,00 (2 min), 9,98 (30 s) cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung. Die Oxydation ist bereits in weniger als 1 min beendet; und zwar wird nach unserer Methode Jodid zu Perjodat oxydiert, d. h. 1 Mol Jodid nimmt 8 Äq. Sauerstoff auf. Dadurch wird dieses Verfahren besonders geeignet für die Titration verdünnter Jodidlösungen; 1 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung entspricht 1,587 mg J. Da unser Oxydationsmittel auf Chlorid überhaupt nicht und auf Bromid nur innerhalb längerer Oxydationszeiten merklich einwirkt, eignet sich unser Verfahren vorzüglich zur Bestimmung von Jodid neben Bromid und Chlorid. 10 cm³ der obigen KJ-Lösung verbrauchten, nachdem ungefähr das Hundertfache der darin enthaltenen KJ-Menge an KBr hinzugefügt war: 10,02 (2 min) bzw. 10,04 (10 min) cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung; aber schon die Wartezeit von 2 min war mindestens doppelt so lang, wie zur völligen Oxydation des KJ notwendig gewesen wäre.

5. **Jodat** wird ebenso wie Jodid nach unserem Verfahren in Perjodat übergeführt; 1 Mol Jodat verbraucht also 2 Äq. Sauerstoff. Cu-Salz ist bei Jodid- und Jodatbestimmungen als Katalysator ungeeignet; es ist Nickelnitrat zu verwenden. Wegen der geringen Löslichkeit des Bariumjodates gilt für den Zeitpunkt des Ba⁺⁺-Zusatzes das gleiche wie beim Hypophosphit.

6. **Cyanid** kann direkt bestimmt werden (Arbeitsweise wie bei Formiat) oder auch mit überschüssiger Permanganatlösung (wie Hypophosphit). Das Oxydationsprodukt ist Cyanat. Bei der zweiten Arbeitsweise beträgt die Wartezeit für 10 cm³ 0,5 m-Cyanid-Lösung bei Verwendung von 20 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung $\frac{1}{2}$ bis 1 min. Für ein bestimmtes Kaliumcyanidpräparat fanden wir nach unserem Verfahren einen KCN-Gehalt von 96,2%, nach *Liebig* argentometrisch 96,3%.

7. **Rhodanid.** Arbeitsweise wie bei Hypophosphit. 1 Mol KNCS nimmt 8 Äq. Sauerstoff auf und liefert je 1 Mol Cyanat und Sulfat. Bei Verwendung von 20 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung auf 10 cm³ $\frac{1}{80}$ m-KNCS-Lösung beträgt die Wartezeit 2 min. Die argentometrische Bestimmung nach *Volhard* lieferte für die gleiche Rhodanidlösung hiermit sehr gut übereinstimmende Werte. Die durch Oxydation entstehenden Mengen Sulfat sind hinreichend klein, so daß dadurch Störungen (vgl. unter Formiat) nicht verursacht werden.

8. **Schwermetalle.** Der Titrierbarkeit von Schwermetallkationen steht die geringe Löslichkeit ihrer Hydroxyde hindernd im Wege. Chromverbindungen lassen sich ziemlich glatt nach der Vorschrift für die Formiatbestimmung titrieren. Die Bestimmung von Mangansalzen scheitert daran, daß Mangandioxyd-hydrat die Selbstersetzung von Permanganat erheblich beschleunigt, besonders in der (hopcalitähnlichen²⁷⁾ Mischung mit Ni- oder Cu-Hydroxyd.

9. **Methanol** läßt sich nach der beim Formiat gegebenen Vorschrift bestimmen, also indem man direkt mit der wäßrigen Methanollösung titriert, wenn man das Reaktionsgefäß während der Titration auf 35 bis 40° hält. Bequemer arbeitet man nach der Hypophosphitvorschrift. Für die von uns benutzte Methanol-Lösung berechnete sich nach der Einwaage f zu 0,1003. Wurden 20 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung vorgelegt und 10 cm³ der Methanol-Lösung zugesetzt, so waren für die Rücktitration theoretisch 9,97 cm³ $\frac{1}{10}$ Formiat-Lösung zu verbrauchen. Wir fanden (Einzelheiten der Titration genau wie bei Hypophosphit): 10,01 (2 min), 9,96 (4 min), 9,92 (15 min) cm³ Formiat. Bei den angewandten Mengen ist also eine Wartezeit von höchstens 4 min ausreichend. Nach der von *Kolthoff*²⁸⁾ gegebenen Anweisung für die oxydimetrische Bestimmung von Methanol soll man, wie bei der Bestimmung von Oxyssäuren, 24 h mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung stehen lassen, damit die Oxydation quantitativ wird.

10. **Formaldehyd** läßt sich glatt nach der für Formiat gegebenen Vorschrift titrieren; die Formaldehydlösung kommt

²⁷⁾ Gemische von MnO₂ mit CuO, NiO o. a. (Hopcalite) sind bekanntlich in der Lage, gasförmigen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur so weit zu aktivieren, daß er beispielsweise mit Kohlenoxyd reagiert (Anwendung in Atemfiltergeräten).

²⁸⁾ Maßanalyse II, 356.

also in die Bürette. Für Lösungen von reinem, durch Destillation von Paraform dargestelltem Formaldehyd erhielten wir übereinstimmende Werte mit unserem Verfahren und mit der jodometrischen Methode von *Romijn*²⁹⁾. In technischen Formalinlösungen, die Methanol enthalten, läßt sich nach unserer Arbeitsweise der Formaldehyd nicht gesondert titrieren. Will man Formaldehyd und Methanol nebeneinander bestimmen, so titriert man einerseits den Formaldehyd nach *Romijn* und andererseits die Summe von Formaldehyd und Methanol nach unserem Verfahren.

Organische Substanzen, die mehrere aneinander gebundene C-Atome enthalten, können bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung außer Kohlendioxyd und Wasser auch noch Oxalsäure geben, und zwar in wechselnder Menge. Da Oxalsäure durch alkalisches Permanganat nicht oxydiert wird, muß man, um die Oxydation dieser Substanzen zu Ende zu führen, nach einiger Zeit ansäuern und in saurem Medium aus-titrieren. Zusatz von Bariumsalz und von Katalysatoren ist hierbei natürlich überflüssig. Aber das Hauptprinzip unserer Methode, daß nämlich zur Oxydation nur der Übergang $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ benutzt wird, ist für die Titration auch dieser Substanzen von ganz wesentlicher Bedeutung. Als Beispiele haben wir Aceton, Fumarsäure und Erythrit untersucht.

11. **Aceton.** Für die völlige Oxydation von 1 Mol Aceton zu Kohlendioxyd und Wasser werden 16 Äq. Sauerstoff gebraucht. Eine annähernd $\frac{1}{100}$ molare wäßrige Acetonlösung stellten wir durch Einwägen analysereinen Acetons her. Zu einer erkalteten Lösung von 10 Plätzchen NaOH in 5 cm³ Wasser wurden 20 cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung gegeben. Nach einer (unten jeweils in Klammern mitgeteilten) Wartezeit versetzten wir mit 20 cm³ $\frac{1}{2}$ Oxalsäure-Lösung und säuerten dann mit reiner 50%iger Schwefelsäure vorsichtig an. Der in der nun farblos gewordenen Lösung vorhandene Oxalsäure-Überschuß entsprach genau der oxydierten Acetonmenge; er wurde mit 0,1 m-Permanganat-Lösung zurücktitriert. Da deren Oxydationswert in saurem Medium fünfmal so groß ist wie in alkalischem (für $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$), waren für je 1 cm³ in alkalischem Medium durch das Aceton verbrauchter Permanganat-Lösung nun in saurem Medium 0,2 cm³ zu finden. Für die angewandten 10 cm³ unserer Acetonlösung war ein Permanganatverbrauch von 2,01 cm³ (für saures Medium) berechnet. Gefunden wurden: 2,00 (20 min), 2,00 (10 min), 2,00 (2 min) cm³. Da ein kleiner Ablesefehler sich bei diesen geringen Volumina naturgemäß sehr stark auswirkt, so wird man vielleicht besser mit 0,02 m-Permanganat-Lösung zurücktitrieren, braucht dann allerdings für eine Titration drei Maßlösungen statt zwei, wodurch die Genauigkeit auch nicht gerade gefördert wird. (Diese Überlegungen lassen es geraten erscheinen, die Rücktitration in anderen Fällen, wenn irgend möglich, direkt in alkalischer Lösung mit Formiat vorzunehmen, ganz abgesehen davon, daß manchmal [z. B. bei Jodid, Jodat, Cyanid, Rhodanid] die Rücktitration in saurer Lösung aus chemischen Gründen unzulässig ist.)

12. **Fumarsäure.** Arbeitsweise wie bei Aceton. Nur geht die Oxydation in ihrem alkalischen Teil schwieriger vonstatten. Wir brauchten für eine $\frac{1}{120}$ molare Lösung (Volumina wie bei Aceton) bei Zimmertemperatur 20 bis 30 min, bei 40° 5 min.

13. **Erythrit** gehört zu den Substanzen, die nach der alten Arbeitsweise durch alkalische Permanganatlösung nur sehr langsam oxydiert werden. Uns interessierte deshalb dieses Beispiel als ein Prüfstein für die Leistungsfähigkeit unseres Oxydationsverfahrens. Ausführung der Titration wie bei Aceton. 1 Mol C₄H₁₀O₄ braucht zur vollständigen Oxydation 18 Äq. Sauerstoff. Für je 10 cm³ einer etwa $\frac{1}{180}$ molaren Lösung wurden in saurem Medium gefunden (Wartezeiten in Klammern): 2,09 (30 min), 2,11 (30 min), 2,12 (15 min), 2,10 (3 min), 2,08 (1 min) cm³ 0,1 m-Permanganat-Lösung. (Für chemisch reinen Erythrit waren 2,00 cm³ berechnet; aber leider stand uns nur ein technisches Produkt ohne Qualitätsbezeichnung zur Verfügung.) Die Ergebnisse beweisen, daß die Oxydation, für die nach der alten Arbeitsweise³⁰⁾ eine Wartezeit von 48 h vorgeschrieben war, nach unserem Verfahren in 1 min beendet ist. [A. 115.]

²⁹⁾ Z. analyt. Chem. 36, 18 [1897]; 39, 60 [1900].

³⁰⁾ *Kolthoff*, Maßanalyse II, 357.